2 р. 25 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ПОЛУПРОВОДНИКИ

М. С. СОМИНСКИЙ

М. С. СОМИНСКИЙ

ПОЛУПРОВОДНИКИ

В этой книге автор стремился показать, почему ученые многих стран так усиленно занимаются полупроводниками. Это потребовало охвата широкого круга вопросов, выходящих за границы одного лишь описания полупроводниковых приборов. Для того чтобы проблема полупроводников предстала перед читательским взором более полно, необходимо знакомство, если не со всеми ее сторонами, то во всяком случае с главными. Поэтому автор считал, что читателю будет полезно познакомиться несколько более подробно с физико-химическими свойствами полупроводниковых веществ, методикой их приготовления и исследования и применяемыми для этой цели лабораторными приемами. Разумеется, что сообщаемые сведения ни в какой степени не являются исчерпывающими.

Книга рассчитана на широкий круг лиц, интересующихся полупроводниками и их применением в технике, в первую очередь на неспециалистов в области физики, студентов педагогических и технических высших учебных заведений и тех производственников, которые в той или иной мере связаны с полупроводниковыми приборами.

М. С. СОМИНСКИЙ

ПОЛУПРОВОДНИКИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М. С. СОМИНСКИЙ

ПОЛУПРОВОДНИКИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД · 1967

537.311.33; 621.315.592; 621.38.

МОНУС САМУИЛОВИЧ
СОМИНСКИЙ

ПОЛУПРОВОДНИКИ

Утверждено к печати
Институтом полупроводников

Редактор издательства
Т. И. Сушкова

Художник Д. А. Андреев

Технический редактор
Г. П. Арефьева

Корректоры Е. В. Вивчар, Э. В. Коваленко

Сдано в набор 1/II 1967 г. Подписано к печати 16/V 1967 г. РИСО АН СССР № 68-В. Формат бумаги 60×90 1/16. Бум. л. 13 3/4. Печ. л. 27,5=27,5 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 28.82. Изд. № 3133. Тип. зак. № 78.
М-08699. Тираж 17 000.
Бумага типографская № 1. *Цена 2 р. 25 к.*

Ленинградское отделение издательства «Наука». Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

3-3-12
561-67 (I пол.)

1-я тип. издательства «Наука». Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

На протяжении последних 20-ти лет все более возрастает интерес со стороны научных и инженерно-технических кругов к полупроводникам и полупроводниковым приборам. Причины этого общеизвестны, и базируются они главным образом на чрезвычайно бурном проникновении полупроводников во все области науки и техники. Необычная распространенность полупроводниковых приборов вызывает естественное желание всех, кто соприкасается с ними, понять природу процессов, определяющих замечательные свойства полупроводниковых веществ.

За последние годы читатель имел возможность познакомиться с несколькими монографиями, принадлежащими перу видных советских ученых. Это прежде всего книга А. Ф. Иоффе «Физика полупроводников», выдержавшая при жизни автора два издания; «Введение в теорию полупроводников» А. И. Ансельма; «Основы теории полупроводниковых приборов» Г. Е. Пикуса; «Фотоэлектрические явления в полупроводниках» С. М. Рывкина; «Основы физики полупроводниковых приборов» Я. А. Федотова; «Физика полупроводников» Л. С. Стильбанса и ряд монографий, посвященных более узким вопросам полупроводниковой электроники.

Все перечисленные книги в основном предназначены для подготовленного читателя. Между тем имеется большое число не специалистов в области физики полупроводников, например студентов различных технических вузов, живо интересующихся полупроводниками и их техническим использованием. Этому весьма многочисленному читательскому контингенту и адресована книга М. С. Соминского. Она служит элементарным введением в сложную область современной полупроводниковой электроники. Ознакомление с ней — это первый этап в освоении физики и практики полупроводников, после которого читатель может приступать к чтению более сложных и специализированных монографий.

Для того чтобы возможно полнее уяснить себе природу процессов, происходящих в полупроводниковых приборах, и понять причину все возрастающей их роли в современной технике, народном хозяйстве и научных исследованиях, необходимо предварительно ознакомиться с теорией. Поэтому книга начинается с эле-

ментарного введения в физику полупроводников. Затем дается описание физико-химических свойств ряда конкретных полупроводниковых веществ, методики их приготовления и исследования, а также описание применяемых для этой цели лабораторных приемов. Одна из глав посвящена методам измерений некоторых физических величин. Книга завершается описанием практически всех существующих в настоящее время полупроводниковых приборов, их устройства и основных применений.

Избранное автором построение книги следует считать удачным, наиболее удовлетворяющим интересы ее будущих читателей. Тщательно избегая упрощенчества в изложении трудных физических вопросов, автору удалось доступно, ясно и в то же время строго научно рассказать об основах наших знаний в области физики полупроводников.

Автор известен читателю по его предыдущим изданиям, посвященным различным вопросам полупроводниковой физики. Настоящее издание является их естественным и удачным обобщением и развитием, соответствующим современному состоянию проблемы.

Профессор *А. Р. Регель*

Глава первая

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

§ 1. ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМЕ

В 1913 г. великий датский физик Нильс Бор опубликовал статьи, в которых развивал оригинальную теорию строения атома.[1] В дальнейшем он продолжал заниматься этой важнейшей для современной физики проблемой. Теория Бора подвергалась уточнениям, дополнениям и совершенствованию.

По современным представлениям, атом любого химического элемента состоит из одного положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена основная масса атома, и отрицательно заряженных электронов. В каждом нейтральном атоме положительный заряд ядра q в точности равен суммарному заряду его электронов Ze, где Z — число электронов, e — заряд электрона. Атом, лишенный одного, двух или более электронов, становится однократно, двухкратно и в общем случае n-кратно ионизованным атомом, где n — число потерянных им электронов. Такой положительно заряженный атом называется ионом и обозначается символом элемента с одним или несколькими крестиками. Число их определяет кратность ионизации (He^{+}, N^{++}, Li^{+}, B^{+++}, Be^{++}, As^{++} и т. д.). Атом, присоединивший к себе один или несколько электронов, становится отрицательно n-кратно заряженным ионом и также обозначается символом элемента с минусами, число которых определяет кратность ионизации (Cl^{-}, O^{--}, H^{-}, F^{-} и др.).

Так как ядро и электроны заряжены разноименным электричеством, они притягиваются друг к другу. Эти силы притяжения зависят от расстояний между электроном и ядром. С увеличением этого расстояния силы притяжения ослабевают. Электроны не «падают» на ядро, а находятся от него на некотором расстоянии. Подобная устойчивость всей системы объясняется тем, что электроны непрерывно движутся вокруг ядра. Однако стабильность системы движущихся электронов может объяснить лишь квантовая механика.

Если в нейтральных атомах каждого элемента всегда бывает только одно ядро, то число электронов в них различно и равно

[1] Нильс Бор. Три статьи о спектрах и строении атомов. Гос. изд-во, М.—Л., 1923.

порядковому номеру элемента Z в периодической системе Менделеева. Таким образом, в атоме водорода всего только один электрон, в атоме кислорода — восемь, в атоме серебра — сорок семь, в атоме урана — девяносто два, в атоме эйнштейния — девяносто девять, в атоме лоуренсия, самого тяжелого из известных нам элементов, — сто три электрона.

Электрон обладает постоянным и не изменяющимся ни при каких обстоятельствах отрицательным зарядом e. Его величина измерялась многими исследователями и, по последним данным, $e=4.80 \cdot 10^{-10}$ CGSE ед. заряда.

Масса электрона чрезвычайно мала, в 1836 раз меньше массы ядра водорода. Однако, если заряд электрона имеет строго постоянное значение, его масса, как, впрочем, и масса любой другой частицы, зависит от скорости по закону Эйнштейна

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},$$

где m_0 — масса покоящегося электрона; v — его скорость; c — скорость света. Как показали опыты, эта поправка имеет весьма существенное значение, когда скорость электрона становится очень большой. В современных ускорителях скорости электронов приобретают такие высокие значения, что их массы соответственно возрастают. Это релятивистское возрастание масс строго учитывается при расчете ускорителя. Масса покоящегося электрона или движущегося со скоростью $v \ll c$ сравнительно точно определена. По измерениям, в которых ошибка не превышала $\pm 0.1\%$, $m_0=9.11 \cdot 10^{-28}$ г.

Хуже обстоит дело с нашими знаниями размеров и формы электрона. До сих пор еще нет экспериментальных данных, которые могли бы дать нам точные данные об этих параметрах. Тем не менее из анализа ряда экспериментов мы все же можем судить о максимальных линейных размерах электрона. Если считать, что электрон имеет сферическую форму, его диаметр имеет длину порядка 10^{-12} см. Таким образом, во многих случаях мы с полным правом можем считать электрон материальной точкой, не имеющей пространственной протяженности.

Электрон обладает еще и другими важными свойствами. Так, например, он обладает определенным магнитным моментом μ, названным *магнетоном*,

$$\mu=\frac{he}{4\pi mc}=9.2731 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/гаусс.}$$

Здесь h — постоянная Планка; m — масса электрона; c — скорость света.

Электрон характеризуется также и определенным механическим моментом количества движения p, получившим название *спин*

$$p = s\frac{h}{2\pi},$$

где s — так называемое спиновое число, которое может принимать лишь два значения: $-1/2$ или $+1/2$; h — постоянная Планка. Спин — величина векторная, т. е. имеющая направление. Если мы выберем масштаб в единицах $\frac{h}{2\pi}$, то спин можно изобразить вектором s с длиной, равной $\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$. В соответствии с квантовомеханическими законами векторы-спины должны быть или параллельны, или антипараллельны.

Спин электрона был предсказан в 1925 г. Уленбеком и Гаудсмитом. Они предположили, что каждый электрон вращается вокруг собственной оси подобно волчку. И как следствие этого вращения у электрона появляется момент количества движения, получивший название спин.[2] Такова история возникновения этого термина.

Однако впоследствии оказалось, что спин электрона нельзя объяснить вращением электрона вокруг своей оси. Спин электрона имеет совершенно определенное численное значение, равное $s\frac{h}{2\pi}$. Если подсчитать величину той угловой скорости, с которой должен вращаться электрон вокруг своей оси для того, чтобы удовлетворялось это значение, то окажется, что линейная скорость точек, лежащих на экваторе электрона в виде шарика, должна превысить скорость света. Последнее является физическим абсурдом. Еще в 1905 г. Эйнштейн теоретически доказал, что ни одно из материальных тел природы не может двигаться со скоростью, равной или превышающей скорость света $c = 2.998 \cdot 10^{10}$ см/сек. Это блестящее и прозорливое теоретическое положение не раз находило себе исчерпывающие экспериментальные обоснования.

Что из всего этого следует?

Спин электрона нельзя сводить к его вращению вокруг оси. Спин — одно из элементарных и неотъемлемых свойств электрона, как его масса или электрический заряд. Так же как не может быть электрического тока без магнитного поля, так и не может быть электрона, лишенного какого-либо из его первичных свойств. Таким образом, масса, электрический заряд, магнитный момент и спин являются элементарными, первичными и не сводимыми к чему-либо более простому неотъемлемыми свойствами электрона.

---

[2] От английского глагола to spin — вертеть, кружить.

Выше указывалось, что в ядре атома сосредоточена фактически вся его масса. Многочисленные опыты и теоретические исследования показали, что ядра атомов всех элементов, за исключением ядра атома водорода, оказываются сложными образованиями и состоят из тяжелых частиц, названных нуклонами. Термин «*нуклоны*» объединяет два вида частиц. Одна из них протон, вторая — нейтрон. Протон — носитель положительного заряда, численно равного заряду электрона. Ядро атома водорода и представляет собой протон. Следовательно, атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. Осуществляя в атмосфере водорода газовый разряд, в процессе которого происходит ионизация водородных атомов, можно получить протоны в чистом виде. Если протон представлять себе в форме шарика, можно говорить о размерах его диаметра, который, по данным опытов, оценивается в $6 \cdot 10^{-13}$ см.

Масса протона M, как уже говорилось, в 1836 раз больше массы электрона m. По достаточно точным измерениям, масса покоящегося протона $M = 1.6724 \cdot 10^{-24}$ г.

Протон, так же как и электрон, обладает механическим моментом количества движения, т. е. спином, равным спину электрона. Магнитный момент протона $\mu_{пр} = \frac{eh}{4Mc}$. Здесь M — масса протона. Величина этого момента $\mu_{пр} = 5.05038 \times \times 10^{-24}$ эрг/гаусс, т. е. примерно в 550 раз меньше магнитного момента электрона.

Вторая частица, входящая в состав атомного ядра, — нейтрон, обладает изумительными свойствами. Известный американский физик Дональд Юз подчеркивает, что «значение этой частицы настолько велико, что в современной физике возникла целая область исследований — нейтронная физика. И эта новая отрасль знаний, юная, как и сам нейтрон, охватывает столь широкий круг чисто научных проблем и имеет так много важных практических применений, что она представляет собой нечто значительно большее, чем отдельное научное направление исследований. Следует только представить себе мирное промышленное использование атомной энергии для получения электричества или мощные установки, приводящие в движение гигантские быстроходные подводные лодки, чтобы до конца понять, насколько эффективно практическое применение нейтрона».[3]

А другой американский ученый Самуель Глесстон в своей интересной книге писал:

«Этой . . . частице, которая была названа нейтроном, было предназначено сыграть совершенно неожиданную роль не только в истории атомной физики, но также и в судьбе народов».[4]

---

[3] Д. Юз. История нейтрона. Атомиздат, М., 1964, стр. 8.

[4] С. Глесстон. Атом. Атомное ядро. Атомная энергия. ИЛ, М., 1961, стр. 65, 66.

Нейтрон был открыт в 1932 г. Эта частица лишена какого-либо электрического заряда, что и послужило причиной ее так назвать. Источником нейтронов служат различные ядерные реакции. Мощные потоки нейтронов получают, например, в ядерных реакторах.

Так как нейтроны не имеют электрического заряда, их проникающая способность очень велика: не взаимодействуя электрически с ядрами и электронами вещества, они могут проникать на большую его толщину, не обладая даже высокими скоростями. Энергии движущихся свободных нейтронов в пучках, а следовательно, и их скорости могут иметь самое разнообразное значение — от весьма малого до очень большого.

Находясь в составе стабильного ядра, нейтрон может существовать как угодно долго. Между тем в свободном состоянии он «живет» несколько минут, после чего распадается. По измерениям советских физиков П. Е. Спивака и Ю. А. Прокофьева, среднее время жизни протона оценивается в 16.8 мин.

Масса покоя нейтрона $M=1.6747 \cdot 10^{-24}$ г примерно на 0.1% превышает массу протона.

Нейтрон обладает спином, точно таким же как спин протона.

Несмотря на то что нейтрон лишен электрического заряда, он проявляет наблюдаемые на опыте магнитные свойства. Его магнитный момент немного меньше магнитного момента протона. Размеры нейтрона совпадают с размерами протона.

Итак, ядра атомов всех элементов, кроме водорода, состоят из нуклонов — протонов и нейтронов. Число протонов в точности совпадает с числом орбитальных электронов и равно порядковому номеру элемента Z. Число нейтронов N в сумме с числом протонов Z дает нам число нуклонов A, которое называется массовым числом атома:

$$A=Z+N.$$

Как правило, чем тяжелее атом, тем все более число нейтронов превалирует над числом протонов. Для легких элементов $Z=\frac{1}{2}A$, для более тяжелых Z становится меньше $\frac{1}{2}A$. Достаточно взглянуть на систему Менделеева, чтобы убедиться в правильности этого утверждения.

Иногда принято при написании символа элементов указывать в виде индексов его массовое число и порядковый номер. Индекс, обозначающий массовое число, пишется наверху, а индекс, обозначающий порядковый номер, — внизу ($^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{28}_{14}Si$, $^{32}_{16}S$, $^{36}_{18}Ar$, $^{54}_{26}Fe$, $^{74}_{34}Se$, $^{107}_{47}Ag$ и т. д.).

Атомы одного и того же химического элемента могут отличаться числом входящих в их ядра нейтронов. Такие атомы называются изотопами. Они имеют один и тот же порядковый номер, но различные массовые числа, например, $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$ или $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$, $^{36}_{16}S$ или $^{234}_{92}U$, $^{235}_{92}U$, $^{238}_{92}U$.

Размеры ядер атомных элементов мало отличаются друг от друга. Если считать, что ядро имеет сферическую форму, то его радиус R, который правильнее называть «эффективным», т. е. приведенным, можно вычислить по формуле

$$R = R_0 A^{1/3},$$

где R_0 — константа, равная $1.2 \cdot 10^{-13}$ см; A — массовое число элемента. Согласно этой формуле, радиусы ядер всех элементов находятся в пределах от 10^{-13} до 10^{-12} см. Отсюда видно, что несмотря на то что любое ядро, а особенно ядро тяжелого элемента, имеет массу, во много раз превосходящую массу электрона, их линейные размеры фактически одного порядка.

Значительно большие размеры имеет сам атом. Радиус атома водорода можно считать равным $0.53 \cdot 10^{-8}$ см. Радиусы тяжелых атомов немножко больше. Поэтому можно полагать, что линейные размеры всех атомов порядка 10^{-8} см. Если сравнить размеры атома, ядра и электронов, станет очевидным, что атом имеет весьма разреженную структуру.

«Так, например, — пишет Глесстон, — в атоме с положительным зарядом ядра, равным 20, имеется 20 отрицательных электронов, расположенных вокруг ядра. Полный объем ядра и электронов в одном атоме равен примерно 10^{-36} см^3, тогда как полный эффективный объем атома равен 10^{-24} см^3. В той степени, в какой эти объемы имеют реальное значение (без учета следствий из принципа неопределенности), можно считать, что действительный объем вещества, т. е. объем ядра и электронов, входящих в состав атома, равен всего 10^{-12} эффективного объема атома. Поэтому не удивительно, что быстро движущиеся частицы, например, β-частицы, α-частицы и нейтроны, могут так легко проходить сквозь слои вещества значительной толщины».[5]

Перейдем теперь к рассмотрению основных закономерностей, управляющих электронной структурой атома. Ряд экспериментальных фактов, а также существование периодичности в свойствах химических элементов однозначно указывают на то, что в атоме каждого элемента электроны распределены как бы по этажам, образуя систему электронных «оболочек». В каждой электронной оболочке может находиться не более определенного числа электронов. Самая первая и наиболее близкая к ядру оболочка K может вместить лишь два электрона, вторая оболочка, обозначаемая буквой L, — восемь, третья оболочка M — 18, четвертая N — 32 электрона. Максимальное число электронов, заполняющих первые четыре оболочки, определяется простой закономерностью: $x = 2n^2$, где n — номер оболочки. На следующих оболочках O, P, Q количество электронов не может превышать 32

[5] Там же, стр. 106.

на каждой. Когда на оболочке находится максимальное количество электронов, она называется заполненной. Но этого максимального количества электронов может и не быть. Скажем, на K-оболочке атома водорода имеется всего лишь один электрон, а она может «вместить» два электрона. На L-оболочке атома бора вращается всего лишь три электрона, в то время как она в состоянии иметь восемь электронов. У атома циркония первые три оболочки K, L, M целиком заполнены и имеют соответственно 2, 8 и 18 электронов, а оболочки N и O еще далеки от полного заполнения и т. д. Чем объяснить такую структуру электронной атмосферы атома? На этот вопрос классическая физика ответа дать не может. Попытки описать движения электронов атома в поле его ядра уравнениями ньютоновской механики оказались несостоятельными. В ходе разрешения возникших затруднений, стремления найти действительные законы динамических свойств элементарных частиц и явлений атомного масштаба, была создана новая наука — квантовая механика, построенная на фундаменте новых представлений, чуждых старым понятиям. Ее основоположником по праву считается Нильс Бор. Согласно концепциям этой теории, каждый электрон, входящий в состав атома, может обладать лишь *определенными значениями своих энергий*, и поэтому энергетический спектр электронов не непрерывен, а имеет *дискретную структуру*: электроны, образующие атом, не могут обладать любой энергией, они могут находиться лишь в «*разрешенных*» энергетических состояниях. Иначе говоря, все электроны, входящие в состав того или иного атома, распределены по строго определенным энергетическим состояниям, или, как их еще называют, *уровням*. При определенных условиях электрон может переходить с одного энергетического уровня на другой разрешенный уровень, но не может находиться в каком-то промежуточном «запрещенном» состоянии. С позиций классической физики, подобная картина представляется совершенно абсурдной, однако результаты экспериментов подтвердили правильность квантовомеханических представлений.

Еще в своей первоначальной теории, применимой к атому водорода, Нильс Бор сформулировал свои известные постулаты. Первый из них утверждает, что электрон может вращаться вокруг ядра атома лишь по тем орбитам, на которых момент количества движения электрона равен целому кратному от величины $\frac{h}{2\pi}$. Математическая запись этого постулата выражается следующим уравнением:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi},$$

где m — масса электрона; v — его линейная скорость на одной из «разрешенных» орбит; r — радиус орбиты; h — мировая кон-

станта, введенная Максом Планком и названная в его честь *постоянной Планка* ($h=6.625 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек.); n — целое число, названное главным квантовым числом. Таким образом, именно Бор ввел в науку важнейшее понятие квантования.

Позднее пришлось прийти к выводу, что нельзя говорить о существовании строго заданных орбит, по которым движутся электроны, но главная идея Бора — квантование, вошла в квантовую физику в качестве ее незыблемого фундамента.

Как следствие этого постулата и вытекает непосредственно существование разрешенных и запрещенных энергетических состояний электронов атома.

Второй постулат Бора гласит, что движение электрона на одной из стационарных орбит, а по современным, уточненным представлениям, — в любом из стационарных квантовых состояний, не сопровождается излучением атома. Как же происходит процесс излучения? На этот вопрос дает ответ третий постулат Бора. Он утверждает, что лишь тогда, когда электрон переходит с вышележащей орбиты на близлежащую, возникает акт излучения. Если перевести этот постулат на язык современной квантовой физики, получим следующую формулировку: при переходе электрона с более высокого энергетического состояния W_b в более низкое W_a потерянная атомом энергия $W_b - W_a$ переходит в один квант излучения, испускаемый атомом в процессе этого перехода. Но об этом позже. Обратимся снова к рассмотрению основных положений и закономерностей динамики электронов атома, как они представляются современной физикой.

Квантовое состояние электрона определяется набором из четырех квантовых чисел, каждое из которых характеризует одну из сторон этого состояния. *Главное квантовое число* n может иметь лишь целые и положительные значения: $n=1, 2, 3, 4 \ldots$. Оно задает энергетическое состояние электрона, а следовательно, и электронную оболочку. Чем больше n, тем больше энергия электрона. При $n=1$ электрон находится в слое K; $n=2$ — электрон находится в оболочке L; $n=3$ — электрон принадлежит оболочке M и т. д.

В нормальном, невозбужденном атоме его электроны занимают наинизшие энергетические состояния. Так, например, нормальное состояние атома водорода соответствует тому случаю, когда его электрон находится в оболочке K, т. е. имеет главное квантовое число $n=1$. Это основное состояние электрона и оно устойчиво. Однако тот же электрон может перейти на другую оболочку, соответствующую $n > 1$. В этом случае атом становится «возбужденным» и неустойчивым. Возбуждение, т. е. переход электрона с более низкого энергетического уровня на более высокий, наступает тогда, когда электрон каким-либо способом, а их сравнительно много, поглощает энергию. Эта поглощенная энергия может быть настолько большой, что электрон вовсе покидает

пределы атома, и атом становится ионизованным. Для такого электрона главное квантовое число $n=\infty$. Для ионизации атома водорода нужно, чтобы он поглотил энергию, не меньшую 13.6 эв. Эту предельную энергию называют энергией связи электрона атома водорода. В общем случае, когда имеют ввиду любой атом, под энергией связи данного состояния понимают ту энергию, которую нужно затратить для того, чтобы перевести электрон с этого состояния в бесконечность.

Второе *квантовое число* l, вводимое в теорию атома, называется *орбитальным* квантовым числом. Оно определяет момент количества движения электрона и для конкретного n может принимать значения от $l=0$ до $l=n-1$. Состояния электрона, отвечающие разным значениям l, обозначаются соответственно буквами s, p, d, f, g. Более обстоятельная интерпретация этой классификации будет дана ниже.

Для каждого конкретного значения главного квантового числа n орбитальное квантовое число l может принимать несколько значений. Так, например, если $n=1$, то $l=0$. А это означает, что в этом конкретном случае электрон не имеет момента количества движения. Для $n=2$ $l=0$, 1; для $n=3$, $l=0$, 1, 2; для $n=4$ орбитальное квантовое число может принимать значения 0, 1, 2, 3.

Третье *квантовое число* m называется *магнитным*. Оно может равняться любому целому числу от $-l$ до $+l$ включительно. Физический смысл этого квантового числа заключается в том, что m представляет собой проекцию момента количества движения на данную ось. Иными словами, при заданных значениях n и l разным значениям m отвечают различные ориентации в пространстве электронных орбит. Если $l=1$, то $m=-1,0,+1$. В том случае, когда $l=2$, m может принимать следующие значения: -2, -1, 0, $+1$, $+2$. Когда $l=3$, магнитное квантовое число может быть равно -3, -2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$. Таким образом, для заданного l может существовать $2l+1$ различных ориентаций момента количества движения по отношению к выбранной оси.

Четвертое *квантовое число* s, получившее название *спинового*, характеризует спин электрона, о котором уже выше говорилось. Спиновое число s может принимать лишь два значения: либо $-{}^1/_2$, либо $+{}^1/_2$.

Так как для каждого значения m могут отвечать два значения спинового числа s, то при заданном l может существовать $2(2l+1)$ возможных состояний электронов.

Итак, четыре квантовых числа определяют квантовое состояние электронов в атоме и могут иметь следующие значения:

$$
\begin{aligned}
n &= 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots,\ \infty \\
l &= 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ (n-1) \\
m &= -l,\ (-l+1),\ (-l+2),\ \ldots,(l-1),\ +l \\
s &= -{}^1/_2,\ +{}^1/_2.
\end{aligned}
$$

Однако вся эта картина внутриатомного мира, так тщательно нарисованная выдающимися представителями мировой физической мысли XX в., не была бы исчерпывающей, если бы в 1925 г. замечательный физик-теоретик Вольфганг Паули, принадлежащий к той же плеяде выдающихся естествоиспытателей, не сформулировал свой знаменитый принцип, получивший в современной физике название *принципа запрета*, или *принципа Паули*. Принцип запрета увидел свет в результате глубокого обобщения большого экспериментального материала. Однако спустя несколько лет сам же Паули теоретически обосновал его на основе релятивистской квантовой механики.

По принципу запрета *в изолированном атоме не может быть двух и тем более большего количества электронов, обладающих одними и теми же квантовыми числами* n, l, m, s. Это означает, что в изолированном атоме не может существовать более двух электронов, находящихся в одном и том же энергетическом состоянии, причем у таких двух электронов должны быть разные, т. е. противоположно направленные, спины.

Принцип запрета, сформулированный и теоретически обоснованный Паули, — фундаментальный квантовомеханический закон. Он дал нам ключ к пониманию того, как происходит заполнение электронных оболочек атомов элементов от гелия до последнего известного нам в настоящее время атома.

Рассмотрим на конкретных примерах, как происходит заполнение электронами электронных оболочек атомов, находящихся в своем основном состоянии, характерном, как мы видели, тем, что электроны занимают в них свои наинизшие энергетические уровни.

Начнем с рассмотрения состояний, соответствующих главному квантовому числу $n=1$. При $n=1$ остальные квантовые числа имеют следующие значения: $l=0$; $m=0$; $s=-1/2$, $+1/2$. Следовательно, согласно принципу Паули, в оболочке K может находиться два электрона, один со спином $-1/2\left(\frac{h}{2\pi}\right)$, второй со спином $+1/2\left(\frac{h}{2\pi}\right)$. Что же будет, когда главное квантовое число $n=2$. В этом случае возможные значения других квантовых чисел следующие: $l=0$, 1; $m=0$, -1, $+1$; $s=-1/2$, $+1/2$. Нетрудно убедиться, что при $n=2$ число возможных комбинаций квантовых чисел, каждая из которых не повторяет другую, равно восьми. Следовательно, в оболочке L может находиться максимум 8 электронов. Если мы попытаемся выяснить, какое же максимальное количество электронов может разместиться на оболочке M, отвечающей главному квантовому числу $n=3$, мы убедимся, что это количество будет равно 18. Рассуждая далее, мы увидим, что максимальное число электронов, которое может разместиться на оболочке N, будет составлять 32. Таким образом, как уже ранее указывалось, для первых четырех оболочек справедлив закон,

позволяющий установить максимальное число электронов x на любой из этих оболочек, равное $2n^2$, где n — главное квантовое число. Общее же число электронов в атоме на всех его оболочках в точности соответствует его порядковому номеру Z в периодической системе Менделеева.

Начиная со второй оболочки делятся на подоболочки, каждая из которых соответствует определенному значению орбитального квантового числа l. Эти подоболочки обозначаются маленькими буквами латинского алфавита: s, p, d, f, g, h. Если сопоставить эти буквы со значениями квантового числа l, получится такой ряд:

$$\begin{array}{l} l=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots \\ \quad\ \ s,\ p,\ d,\ f,\ g,\ h,\ \ldots \end{array}$$

Отсюда следует, что основные электронные оболочки K, L, M, N, . . . состоят не из любого количества подоболочек s, p, d, f, g, h, а из вполне определенного. Так, например, оболочка K ($l=0$) имеет лишь одну подоболочку s; L-оболочка ($l=0$, 1) делится на подоболочки s и p; M-оболочка ($l=0$, 1, 2) имеет s, p и d подоболочки; N-оболочка содержит s, p, d и f подоболочки.

По названию этих букв называются и электроны, находящиеся в этих подоболочках. Так, например, электрон, имеющий квантовое число $l=0$, называется s-электроном; электрон с $l=1$ носит название p-электрона; электрон с $l=2$ называется d-электроном и т. д. Подобные обозначения упрощают запись на бумаге электронной структуры атома. Она записывается следующим образом. Число перед буквой обозначает главное квантовое число n. Буква, как уже говорилось, обозначает орбитальное число , т. е. подоболочку, а индекс, поставленный в верхнем правом углу буквы — число электронов в подоболочке. Таким образом, запись электронной структуры, допустим, атома углерода будет выглядеть так: C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Структура натрия записывается формулой: Na $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1$. Структура аргона будет представлена в виде: Ar $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. В табл. 1 приводятся электронные структуры атомов элементов от водорода до криптона.

По аналогии с оболочками K, L, M, N, . . ., которые могут вместить не более некоторого и для каждой оболочки вполне определенного числа электронов, подоболочки s, p, d, f, g, h также могут вмещать не любое число электронов, а предельное, определяемое уже упоминавшимся соотношением $2\ (2l+1)$, где l — орбитальное квантовое число. Поэтому при любом значении главного квантового числа n подоболочка s может вместить максимум 2 электрона, подоболочка p — 6; подоболочка d — 10 и подоболочка f — 14 электронов.

Выше уже указывалось, что оболочка считается заполненной, если на ней размещается $2n^2$ электронов. Всякая заполненная оболочка обладает большой устойчивостью. Первая из заполнен-

Таблица 1

Электронное строение атомов

Главное квантовое число n				1	2		3			4	
Орбитальное квантовое число l				0	0	1	0	1	2	0	1
Обозначение состояния											
Z	элемент		потенциал ионизации V, в	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$
1	H	Водород	13.60	1							
2	He	Гелий	24.57	2							
3	Li	Литий	5.39	Гелиевый остов	1						
4	Be	Бериллий	9.32		2						
5	B	Бор	8.30		2	1					
6	C	Углерод	11.26		2	2					
7	N	Азот	14.54		2	3					
8	O	Кислород	13.61		2	4					
9	F	Фтор	17.42		2	5					
10	Ne	Неон	21.56		2	6					
11	Na	Натрий	5.14				1				
12	Mg	Магний	7.64				2				
13	Al	Алюминий	5.98				2	1			
14	Si	Кремний	8.15	Неоновый остов			2	2			
15	P	Фосфор	10.55				2	3			
16	S	Сера	10.36				2	4			
17	Cl	Хлор	13.01				2	5			
18	Ar	Аргон	15.76				2	6			
19	K	Калий	4.34							1	
20	Ca	Кальций	6.11							2	
21	Sc	Скандий	6.56						1	2	
22	Ti	Титан	6.83						2	2	
23	V	Ванадий	6.74						3	2	
24	Cr	Хром	6.76						5	1	
25	Mn	Марганец	7.43						5	2	
26	Fe	Железо	7.90						6	2	
27	Co	Кобальт	7.86						7	2	
28	Ni	Никель	7.63	Аргоновый остов					8	2	
29	Cu	Медь	7.72						10	1	
30	Zn	Цинк	9.39						10	2	
31	Ga	Галлий	6.00						10	2	1
32	Ge	Германий	7.88						10	2	2
33	As	Мышьяк	9.81						10	2	3
34	Se	Селен	9.75						10	2	4
35	Br	Бром	11.84						10	2	5
36	Kr	Криптон	14.00						10	2	6

Примечание. Таблица заимствована из кн.: Р. Спроул. Современная физика. Физматгиз, М., 1961, стр. 194.

ных оболочек имеется у атома гелия. На ней размещается 2 электрона. Затем следуют атомы лития, бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, фтора. У каждого из них полностью заполнена лишь K-оболочка и постепенно заполняется лишь L-оболочка. Окончательное ее заполнение восемью электронами происходит в атоме неона (Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). Следующие за неоном атомы имеют, следовательно, две полностью занятые оболочки, в то время как третья оболочка M лишь заполняется. В атоме аргона M-оболочка частично свободна — ей недостает десяти электронов, находящихся в $3d$-состоянии, но в ней полностью заполняются подоболочки s и p ($3s^2\ 3p^6$), образуя промежуточную и устойчивую комбинацию из 8 электронов. Окончательная застройка M-оболочки 18 электронами ($3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$) происходит у атома меди. У него, кстати, имеется еще один электрон, находящийся в $4s$-состоянии. Следующая оболочка N полностью застраивается лишь в атоме иттербия. Если продолжить дальнейшее рассмотрение структуры электронных оболочек атомов, можно убедиться, что остальные оболочки O, P, Q полностью не застраиваются.

Из приведенных примеров видно, что образование электронной структуры атомов периодической системы происходит по определенному правилу: ни одна из внешних оболочек не заполняется полностью, пока остаются незаполненными другие оболочки. С другой стороны, заполнение подоболочек идет таким образом, что с возрастанием порядкового номера элемента Z сначала постепенно заполняются все внутренние подоболочки s, p, d, . . . и лишь после полного заполнения предыдущей подоболочки начинается застройка следующей. Правда, это правило выполняется не абсолютно для всех атомов элементов, тем не менее оно с полным правом может считаться правилом, а отклонения от него — исключениями.

Как известно, периодичность в химических свойствах элементов объясняется закономерностями в построении электронной структуры атомов: по мере возрастания Z застраивающиеся внешние электронные оболочки периодически повторяют свою структуру.

Одним из методов, позволяющим получать сведения об электронной системе атомов, служит метод измерения ионизационных потенциалов. Ионизационный потенциал — величина, характеризующая работу, затрачиваемую на отрыв электрона от атома, т. е. на перевод его из данного состояния в бесконечность. Но в атоме, кроме атома водорода, число электронов может быть больши́м, и они находятся не в одинаковых энергетических состояниях. Совершенно очевидно, что при таких обстоятельствах величина потенциала ионизации должна зависеть от того, с каких оболочек удаляется электрон. Экспериментальное определение потенциалов ионизации как раз и подтвердило это предположение. В связи с этим различают первый, второй, третий и, в общем

случае, n-й потенциал ионизации атома, выражаемый в вольтах. Первый потенциал ионизации численно равен той энергии в электронвольтах, которую нужно сообщить самому внешнему от ядра электрону для того, чтобы удалить его на бесконечность. Второй потенциал ионизации определяет энергию, затрачиваемую для отрыва от атома второго, сильнее связанного с ядром электрона. Третий потенциал ионизации характеризует энергию, которую нужно сообщить третьему, еще более связанному с ядром, чем первые два, электрону, и т. д. Если на внешней оболочке одновременно находятся, скажем, три электрона в одном и том же энергетическом состоянии, допустим $2p$-электрона, то потенциал ионизации для каждого из них совершенно идентичен. Следовательно, для каждого данного атома ионизационные потенциалы отличаются друг от друга лишь тогда, когда вырываются электроны, находившиеся в различных энергетических состояниях. Изложенные соображения иллюстрируются численными данными, собранными в табл. 2, относящимися лишь к *свободным атомам*, а не к атомам, образующим жидкое или твердое тело.

Таблица 2

Ионизационные потенциалы некоторых атомов

Элемент	Порядок потенциала	Ионизационный потенциал, в	Переход	Конечная электронная структура
He	I	24.465	$He \rightarrow He^{+}$	$1s^1$
Li	I	5.37	$Li \rightarrow Li^{+}$	$1s^2$
	II	75.28	$Li^{+} \rightarrow Li^{++}$	$1s^1$
Be	I	9.28	$Be \rightarrow Be^{+}$	$1s^2 2s^1$
	II	18.12	$Be^{+} \rightarrow Be^{++}$	$1s^2$
	III	153.1	$Be^{++} \rightarrow Be^{+++}$	$1s^1$
B	I	8.28	$B \rightarrow B^{+}$	$1s^2 2s^2$
	II	25.0	$B^{+} \rightarrow B^{++}$	$1s^2 2s^1$
	III	37.75	$B^{++} \rightarrow B^{+++}$	$1s^2$
	IV	258.1	$B^{+++} \rightarrow B^{++++}$	$1s^1$
C	I	11.217	$C \rightarrow C^{+}$	$1s^2 2s^2 2p^1$
	II	24.27	$C^{+} \rightarrow C^{++}$	$1s^2 2s^2$
	III	47.65	$C^{++} \rightarrow C^{+++}$	$1s^2 2s^1$
	IV	64.22	$C^{+++} \rightarrow C^{++++}$	$1s^2$
	V	389.9	$C^{++++} \rightarrow C^{+++++}$	$1s^1$

Если считать, что потенциальная энергия электрона на бесконечности равна нулю, а такой отсчет, принятый в атомной физике, привносит определенные удобства, то измерение потенциала ионизации дает нам численное значение того энергетиче-

ского уровня, с которого электрон был удален. Справедливость этого утверждения наглядно видна при рассмотрении величин ионизационных потенциалов начальных пяти элементов, помещенных в табл. 2. Правда, эти числа из-за некоторых факторов не точно соответствуют энергетическим состояниям электронов, тем не менее они дают представление о характере возрастания энергии электрона, находящегося в различном квантовом состоянии.

Электронная структура самых наружных электронных оболочек атомов определяет их химические свойства. Начнем с того, что валентность, т. е. способность атомов соединяться друг с другом по определенному закону, непосредственно зависит от строения наружных электронных оболочек. Известно, что все инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, занимающие места в конце периодов таблицы, имеют нулевую валентность и химически весьма неактивны. Сопоставляя это их свойство со структурой их внешних электронных слоев, мы видим, что у гелия оболочка полностью заполнена двумя *s*-электронами. Неон имеет заполненную оболочку *L*, состоящую из 8 электронов ($2s^2\ 2p^6$). Аргон имеет полностью заполненные подоболочки $3s$ и $3p$, на которых также размещаются 8 электронов ($3s^2\ 3p^6$). В *N*-оболочке криптона полностью заняты 8 электронами $4s$ и $4p$-состояния ($4s^2\ 4p^6$). Точно такая же картина наблюдается в атомах ксенона и радона. На оболочке *O* ксенона и оболочке *P* радона полностью заняты 8 электронами соответственно состояния $5s\ 5p$ и $6s\ 6p$.

Для всех атомов перечисленных элементов названные оболочки являются внешними и, как мы видели, содержат по 8 электронов, кроме атома гелия, имеющего всего 2 электрона. Ранее же указывалось, что подобная структура (ns^2np^6) весьма устойчива.

Валентность многих других атомов проявляется в стремлении приобрести структуру наружной оболочки инертного газа, т. е. ns^2np^6. Так, например, фтор (F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$) значительно легче приобретает один электрон, нежели его отдает. Он имеет ярко выраженное сродство к электрону и поэтому становится отрицательным ионом в растворе. Приобретенный им в реакции один электрон делает конфигурацию его наружной электронной оболочки устойчивой, неоноподобной ($2s^2\ 2p^6$). Иное положение получается с натрием (Na $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$). Его наружная оболочка *M* содержит всего один электрон в *s*-состоянии. При потере этого электрона атом натрия переходит в стабильное положение с внешней оболочкой *L*, на которой размещены опять-таки 8 электронов ($2s^2\ 2p^6$). Поэтому, находясь в растворе, атом натрия довольно легко становится положительным ионом. Этой тенденцией приобрести устойчивую конфигурацию наружной оболочки атома инертного газа, включающей в себя 8 электронов (ns^2np^6), объясняется, например, достаточно стабильное соединение фторида натрия, так как в этом случае один атом (натрия) отдает электрон другому атому (фтору).

Обратимся теперь к рассмотрению атома серы ($S1s^22s^22p^63s^23p^4$). Для того чтобы иметь устойчивую конфигурацию наружной оболочки аргона, сере нехватает всего лишь двух электронов, а для того чтобы образовалась структура неона, от атома серы нужно отнять 6 электронов. Поэтому, соединяясь с кислородом и образуя соединение SO_3, сера отдает электроны и ее максимальная валентность по кислороду становится равной шести. Иначе себя ведет сера в соединении с водородом. В этом случае она захватывает два электрона, образуя H_2S, и ее максимальная валентность оказывается равной двум.

Посмотрим, как ведет себя углерод, расположенный в IV группе таблицы Менделеева, между водородом и гелием. Для того чтобы он имел электронную конфигурацию неона, ему нехватает четырех электронов. Он получает эти электроны, когда соединяется с бериллием, образуя карбид бериллия (Be_2C). С другой стороны, атом углерода может отдать четыре электрона, тогда у него будет оболочка гелия. Это происходит при синтезе двуокиси углерода (CO_2). Таким образом, четырехвалентный элемент С может вести себя двояким образом.

Если бы мы продолжали далее сопоставлять строение внешних электронных оболочек атомов элементов с их химическими свойствами, мы убедились бы, что элементы, занимающие места в таблице Менделеева непосредственно перед инертным газом, имеют тенденцию приобретать электрон и, следовательно, становиться электроотрицательным ионом. Между тем как элементы, находящиеся после инертного газа, имеют стремление терять свой электрон и тем самым становиться электроположительным ионом. Что же касается элементов, занимающих промежуточные места между двумя инертными газами, вроде рассмотренного уже углерода, то они ведут себя двояким образом: с одними атомами они вступают в реакцию, становясь электроотрицательными, в то время как, реагируя с другими атомами, они становятся электроположительными.

Анализируя далее взаимосвязь между строением внешних электронных оболочек атомов и их химическими свойствами, можно сделать еще один вывод: атомы металлов легко отдают свои внешние электроны, между тем как атомы неметаллов легко их присоединяют к себе.

Периодичность химических свойств элементов, которую Менделеев обобщил в своем законе, получает ясное и четкое физическое истолкование в свете представлений современной физики о строении и свойствах атомов. Каждый последующий атом элемента периодической системы Менделеева имеет бо́льшее число электронов, нежели его предшественник. Точно также возрастает и порядковый номер элемента. В процессе возрастания числа электронов, вращающихся вокруг ядра атома, происходит постепенное заполнение оболочек до максимального числа. Когда

заканчивается застройка одной оболочки, начинается заполнение следующей. Поскольку химические свойства элементов определяются электронной структурой наружной оболочки, существует периодическое повторение этих свойств. Взглянув на развернутую систему Менделеева, в которой даны структуры электронных оболочек атомов элементов, мы убеждаемся в том, что почти все элементы данной группы имеют в наружной оболочке своих атомов одно и то же число электронов с той лишь разницей, что для одного атома этой наружной оболочкой является оболочка K, для других — оболочка L или оболочка M и т. д. Таким образом, формирующиеся от элемента к элементу наружные оболочки атомов периодически застраиваются, образуют аналогичные электронные конфигурации, и лишь поэтому у таких элементов и наблюдаются аналогичные химические свойства.

Все наши сведения о строении атомов и молекул, о законах, отражающих поведение электронов, движущихся вокруг атомных ядер, стали возможными благодаря исследованию макроявлений, в которых достаточно отчетливо проявляются специфические свойства микромира. Изучение различных сторон этих явлений помогло установить истинную картину сложнейших процессов, протекающих внутри атомов. Еще на сравнительно ранней стадии развития атомной физики важную роль в познании ее закономерностей сыграло исследование спектров излучения и установление природы света.

Подвергнув обстоятельному анализу все стороны оптических явлений, а главным образом закономерности внешнего фотоэффекта, великий физик Альберт Эйнштейн пришел в 1905 г. к выводу, что свет обладает дискретной структурой и представляет собой поток световых квантов — частиц света. Он подробно и обстоятельно обосновал свою теорию, получившую название квантовой теории света. Согласно этой теории, свет излучается, распространяется и поглощается не непрерывным потоком, как представляли себе основоположники волновых концепций, а отдельными, не связанными друг с другом порциями, частичками, каждая из которых является носителем определенного количества энергии. Эти частички получили название фотонов.

Теория Эйнштейна предполагает, что фотоны отличаются друг от друга своими энергиями. Наибольшей величиной энергии обладает такой фотон, который соответствует излучению, характеризующемуся в волновой теории наибольшей частотой.

В переводе на математический язык это означает, что энергия фотона ε пропорциональна частоте излучения ν

$$\varepsilon = h\nu,$$

где h — постоянная Планка. Это простая формула, введенная в теорию Эйнштейном, прочно вошла в физику, а созданная им квантовая теория света сыграла выдающуюся роль.

Признание справедливости квантовой теории света знаменовало собой начало нового этапа в развитии науки о свете и правомерность ее положений прекрасно подтверждалась в ряде оптических явлений.

С другой стороны, существование таких явлений, как например интерференция, дифракция, поляризация, двойное лучепреломление, отражение и преломление света, хорошо объясняется электромагнитной теорией Максвелла. Итак, квантовая теория блестяще интерпретирует явления испускания и поглощения света, волновая — все явления, связанные с его распространением. Эти факты чрезвычайно убедительно говорят, что подлинная природа света оказалась сложнее, чем это можно было предполагать. Признание тех и других в равной мере авторитетных опытных данных заставляет сделать единственно разумный вывод, что свет во всем многообразии своих проявлений обладает и волновыми свойствами, и свойствами частиц. Свет — это и волны, и частицы. Признание такого факта было крупным шагом вперед. Оно в корне изменило наши обычные представления и заставило нас смотреть на многое другими глазами. Между тем непрестанно развивающаяся наука продолжала познавать все более и более интересные и своеобразные явления.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль предположил, что частицы вещества должны обладать наряду с обычными свойствами также и волновыми. Это прозорливое предвидение вскоре получило надежное экспериментальное подтверждение в ряде работ физиков-экспериментаторов.

Это странное и совершенно непонятное с позиций классической физики явление было разъяснено современной физикой, объединяющей и двойную природу света, и появление волновых свойств у частиц материи. Это оказалось возможным в результате отказа применять к миру мельчайших элементарных частиц законы классической механики, вместо которых появились новые законы, отражающие действительное поведение составных элементов атома.

В одной из своих книг акад. А. Ф. Иоффе писал: «Фотоны и электромагнитные волны не раздельны в свете, но обнаруживаются разными способами».[6]

Этот вывод отражает физическую сущность света. Правда, эту сущность мы не можем себе представить наглядно, не можем подобрать ей какой-либо соответствующий образ среди других привычных нам явлений. Ее нельзя представить себе в виде модели. В этом, пожалуй, одно из главных отличий света от других проявлений сил природы.

На вопрос, что такое свет, современная наука нашла ответ, но ответ этот воплощен в форму, понятную куда более разуму,

---

[6] А. Ф. Иоффе. Основные представления современной физики. Гостехтеориздат, М.—Л., 1949, стр. 333.

нежели чувству. Когда мы говорим о каких-либо физических явлениях, то обычно сравниваем их с чем-нибудь привычным. Так, например, очень часто световые волны сравнивают с волнами на поверхности воды. Это делается потому, что такая аналогия наиболее образная, хотя совершенно очевидно, что эти два явления по своему физическому смыслу резко отличаются друг от друга.

В своей замечательной книге «Глаз и Солнце» акад. С. И. Вавилов писал:

«Формальная математическая теория света, хотя и не вполне совершенная, в настоящее время создана; она охватывает почти весь круг известных явлений. Эта теория остается, однако, крайне отвлеченной и „непонятной“ (в смысле отсутствия наглядных образов)».[7]

Современная физика, опираясь на надежные экспериментальные данные, пришла к логичному и последовательному выводу: свет, или в более общем случае электромагнитное излучение, обладает двойной природой. В своих проявлениях он обнаруживает *как волновые свойства, так и корпускулярные*. Но энергия фотона ε пропорциональна частоте ν. Поэтому дискретная структура электромагнитного излучения тем легче обнаруживается, чем больше энергия фотона ε, т. е. чем больше частота ν. В потоке рентгеновских или γ-лучей практически проявляются в основном корпускулярные свойства. Чем меньше энергия фотонов ε, т. е. чем меньше частота ν, тем с большей силой проявляются волновые свойства излучения.

Излучение света каким-нибудь телом представляет собой результат действия большого числа элементарных актов. Каждый из них происходит в атоме или молекуле излучающего вещества. Механизм такого элементарного акта обусловливается переходом электронов с одного уровня на другой. Выше уже указывалось, что электроны в атоме занимают лишь некоторые вполне определенные энергетические уровни и не могут находиться в запрещенных состояниях. Поэтому как потеря энергии электроном, так и ее приобретение происходят не непрерывно, а скачками. Когда электрон переходит с более высокого уровня W_2 на более низкий W_1, излучается один фотон с энергией $h\nu = W_2 - W_1$. Обратный переход электрона с более низкого уровня W_1 на более высокий уровень W_2 связан с поглощением такой же по величине энергии. Следовательно, поглощение излучения веществом приводит к разнообразным эффектам, в частности, к возбуждению электронов в атомах и молекулах вещества.

Таковы в самых сжатых чертах элементарные основы строения атома, знакомство с которыми необходимо для восприятия последующего материала.

---

[7] С. И. Вавилов. Глаз и Солнце. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 44.

Современная атомная теория создавалась крупнейшими теоретиками и экспериментаторами нашего столетия. Одним из пионеров этой важнейшей научной области был Нильс Бор, великий ученый, гражданин и гуманист, внесший огромный вклад в современную физику. Именно он заложил основы новой и фундаментальной физической науки — квантовой механики. Вспоминая его самую первую работу по строению атома, выполненную им более полувека тому назад, авторы одного учебника атомной физики совершенно справедливо говорят: «. . . мы не должны забывать работу Бора только потому, что она была заменена чем-то более совершенным. Туристские карты значительно менее точны, чем топографические, но при путешествии по стране они оказываются гораздо более удобными, поскольку топографические карты очень громоздки и содержат много деталей, не имеющих значения для туриста. Теория атома водорода Бора подобна туристской карте, которую мы используем, хотя и знаем, что существуют более точные карты».[8]

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Вещество может находиться в различном агрегатном состоянии: твердом, жидком, газообразном. Это утверждение можно выразить иными словами, говоря, что вещество может находиться в различных фазах: твердой, жидкой или газообразной. «Материальную систему (т. е. некоторую ограниченную часть вселенной) можно описать, пользуясь представлениями о *фазах*, из которых она образована. *Фазой* называется *однородная часть системы, отделенная от других частей физическими границами*. Так, например, если сосуд частично заполнен водой, в которой плавает лед, то содержимое сосуда состоит из трех фаз: твердой фазы — льда, жидкой фазы — воды и газообразной фазы — воздуха. При помощи микроскопа можно видеть, что кусок ковкого чугуна представляет собой смесь мелких зерен железа и частиц графита (форма углерода); он состоит, следовательно, из двух фаз: железа и графита.

«Любая фаза в той или иной системе включает все части данной системы, обладающие одинаковыми свойствами и составом. Так, если бы в описанной выше системе было несколько кусков льда, то они образовывали бы не несколько фаз, а одну фазу — фазу льда».[9] Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое называется фазовым превращением.

Нахождение вещества в той или иной фазе определяется его температурой и внешним давлением. При чрезвычайно высоких температурах порядка 10^7° С вещество находится в полностью

---

[8] М. Р. Уэр и Д. Л. Ричардс. Физика атома. Госатомиздат, М., 1961, стр. 87.

[9] Л. Полинг. Общая химия. Изд. «Мир», М., 1964, стр. 19, 20.

ионизованном состоянии и представляет собой систему, состоящую из свободных ядер и оторванных от них электронов. Подобное состояние называется *плазмой*.

Обратимся, однако, к более подробному рассмотрению твердых тел. Многие твердые тела обладают кристаллическим строением. К ним принадлежит также и большинство полупроводников.

О существовании тел кристаллической структуры ученые догадывались давно. Еще в конце XVIII столетия французский кристаллограф Рене Жюст Гаюи высказал предположение, что все кристаллы построены из правильно расположенных частиц. Позднее, в середине XIX столетия, другой французский кристаллограф А. Бравэ утверждал, что молекулы или атомы, образующие кристалл, расположены в нем совершенно правильными рядами, отстоящими друг от друга на равных расстояниях. Пересечение таких рядов, по убеждению Бравэ, образует некую пространственную решетку, а точки пересечения этих рядов представляют собой узлы решетки, в которых располагаются атомы или молекулы. В то далекое время эти утверждения были не более как гениальной догадкой, не подтвержденной каким-нибудь прямым опытным фактом.

Состояние знаний о внутреннем строении кристаллических тел в ту эпоху хорошо отразил в своей книге по прикладной механике английский ученый Перри. Он писал: «Мне не нужно перечислять вам еще новые примеры из длинного каталога тех замечательных свойств твердых материалов, которых мы еще не понимаем. Производственники знают о них весьма много и опираются на свои знания, но ни у кого, по-видимому, нет сколько-нибудь ясного представления о том, чем эти свойства вызываются. Дело не в том, что производственник отжигает сталь и обнаруживает удивительные изменения свойств стали при незначительном изменении ее химического состава, а в том, что и ученый и производственник одинаково осведомлены об этих фактах и одинаково не имеют представления об их истинной природе».[10]

В 1885 г. замечательный русский кристаллограф Е. С. Федоров в результате глубокого изучения мира кристаллов и закономерностей симметрии установил основные законы строения кристаллических тел и показал, что все существующие в природе разновидности кристаллов обладают 230 различными пространственными группами. Последующее рентгеноструктурное изучение строения кристаллов полностью подтвердило выводы Е. С. Федорова.

Подлинный революционный переворот, однако, наступил в 1912 г., когда удалось экспериментально доказать, что при по-

---

[10] К. Лонсдейл. Кристаллы и рентгеновские лучи. ИЛ, М., 1952, стр. 16.

мощи рентгеновских лучей можно совершенно однозначно решить вопрос о строении кристаллических тел. Это произошло при следующих обстоятельствах. В Мюнхенском физическом институте, директором и научным руководителем которого был В. К. Рентген, существовал теоретический семинар, руководимый физиком-теоретиком А. Зоммерфельдом. На семинаре часто обсуждались работы, связанные с изучением природы рентгеновских лучей и механизма колебаний электронов в атомах кристаллов. Уже было известно, что длины волн рентгеновских лучей составляют от 10^{-8} до 10^{-9} см. Между тем предполагалось, что расстояния между атомами кристаллической решетки также порядка 10^{-8} см. Сопоставляя эти величины, Макс Лауэ пришел к счастливой мысли, которую он и высказал на одном из заседаний семинара. Он утверждал, что кристалл должен действовать на пучок проходящих сквозь него рентгеновских лучей, как дифракционная решетка действует на видимый свет. Присутствовавшие на этом заседании семинара молодые физики В. Фридрих и П. Книппинг, готовившие докторские диссертации, решили экспериментально проверить предположение Лауэ. Оказалось, что Лауэ был прав: экспериментаторы ясно наблюдали дифракционную картину. Этим они доказали, что рентгеновские лучи действительно имеют волновую природу, а кроме того, выяснили, что, изучая дифракцию рентгеновских лучей, проходящих сквозь исследуемый кристалл, можно изучать его структуру. Лауэ, Фридрих и Книппинг, как справедливо сказал академик А. Ф. Иоффе, «сделали одно из величайших открытий, позволившее проникнуть в мир атомов».

В 1913 г. работами В. Г. Брэгга и В. Л. Брэгга (отец и сын) в Англии и Ю. В. Вульфа в Москве было показано, что ренгеновские лучи позволяют очень точно определять строение кристаллов. С этого момента рентгеноструктурный метод исследования стал главным орудием кристаллографии, позволившим заглянуть далеко внутрь вещества. При помощи рентгеновской трубки наука о кристаллах начала свое победное шествие по пути расшифровки структур кристаллических тел.

Кристалл — слово греческого происхождения. У древних греков лед назывался «кристаллос». Затем этим словом стали называть природный кварц. Впоследствии этот термин получил значительно более широкое распространение, объединив все тела с естественной многогранной формой. Теперь же под кристаллом понимают такое тело, которое обладает строго упорядоченным внутренним строением. Структурные элементы — атомы, ионы или молекулы, из которых построен кристалл, образуют геометрически правильную, закономерную, периодическую пространственную решетку (рис. 1). Упорядоченность пространственного распределения структурных элементов и отличает кристаллические тела от аморфных.

Структурные элементы, образующие тот или иной кристалл, располагаются в узлах пространственной решетки. Тепловое движение этих частиц проявляется лишь в том, что они совершают колебательные движения около узлов, которые, таким образом, являются центрами колебательного движения частиц. С повышением температуры увеличивается амплитуда колебаний частиц. Уменьшение амплитуды колебаний приводит к понижению температуры тела. В газах и жидкостях, как известно, молекулы способны перемещаться по всему объему тела. Следовательно, в твердых телах тепловое движение носит более упорядоченный характер. Если не принимать это движение во внимание, то можно считать, что структурные элементы кристалла закреплены в узлах пространственной решетки. В связи с этим можно говорить о расстояниях между узлами и о других параметрах решетки.

Рис. 1. Схематическое изображение пространственной решетки кристалла. A_1A_2, . . . ; B_1B_2 . . . ; C_1C_2, . . . ; — узлы решетки.

Говоря о кристалле, следует отметить одну его особенность: каким бы размером он ни обладал, его можно считать одной гигантской молекулой.

То обстоятельство, что кристалл отличается от аморфного тела своей упорядоченной структурой, приводит к мысли, что эта структура подчинена каким-то законам симметрии. И действительно, эти законы существуют. Их изучает геометрическая кристаллография. Познакомимся с некоторыми ее положениями и в первую очередь с элементами симметрии кристаллических многогранников.

Центром инверсии, обычно обозначаемой буквой C, называют такую воображаемую точку внутри кристаллического многогранника, которая отвечает следующим условиям: на прямой, проведенной через нее, на равных расстояниях и по одну и другую сторону от C расположены одинаковые геометрические образы: грани, углы, точки, ребра, вершины.

Не все кристаллы имеют центр инверсии. Если у кристалла имеются попарно равные и параллельные грани, это значит, что у него есть центр инверсии, в противном случае он отсутствует.

Ось симметрии, обозначаемая обычно буквой g_n, или L_n, где индекс n характеризует порядок оси, представляет собой некую воображаемую прямую линию. Если вокруг нее вращать много-

гранник, то на протяжении одного оборота он должен несколько раз совместиться сам с собой. В том случае, когда за один оборот многогранник совмещается четыре раза, ось называется осью симметрии четвертого порядка. В общем случае, когда за один оборот происходит n совмещений, говорят об оси симметрии n-го порядка.

В связи с введением такого понятия как ось симметрии уместно здесь же упомянуть и об одном из важных законов кристаллографии, гласящем: *в кристаллах могут быть лишь оси симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядка и не может быть осей пятого порядка и выше шестого.*

Плоскость симметрии делит кристалл на такие две части, что одна из них представляет собой зеркальное изображение второй. Таким образом, плоскость симметрии, обозначаемая буквой P, выполняет как бы роль двухстороннего зеркала.

В геометрической кристаллографии сложился свой порядок записи этих элементов симметрии. Он заключается в том, что число элементов выражается множителем, стоящим перед буквой, обозначающей тот или иной элемент симметрии. Например, совокупность элементов симметрии куба записывается так: $C\,9P\,3g_4\,4g_3\,6g_2$. Эта запись говорит о том, что у куба есть один центр инверсии (C), 9 плоскостей симметрии ($9P$), 3 оси симметрии четвертого порядка ($3g_4$), 4 оси симметрии третьего порядка ($4g_3$) и 6 осей симметрии второго порядка ($6g_2$).

Инверсионной осью симметрии, которая обозначается буквами g_{in}, или L_{in}, называется такая воображаемая прямая линия, проходящая внутри многогранника, при повороте вокруг которой на определенный угол с последующим или предварительным отражением поворачиваемых точек в центральной точке многогранника, как в центре инверсии, многогранник совмещается сам с собой. Индекс n, расположенный рядом с индексом i, указывает на порядок инверсионной оси.

Тот минимальный угол α_i, на который надо повернуть многогранник вокруг инверсионной оси для того, чтобы после отражения в центральной точке многогранник совместился сам с собой, называется элементарным углом поворота инверсионной оси симметрии.

Число самосовмещений фигуры в процессе поворота ее вокруг инверсионной оси на 360° называется порядком оси.

Инверсионные оси симметрии бывают первого g_{i1}, второго g_{i2}, третьего g_{i3}, четвертого g_{i4} и шестого g_{i6} порядков. Инверсионных осей пятого порядка не существует.

Из самого определения понятия «инверсионная ось симметрии» следует, что она представляет собой такой элемент симметрии, который является как бы совокупностью обычной оси симметрии g_n и центра инверсии C. Инверсионная ось отличается от обычной оси симметрии тем, что для самосовмещения фигуры в случае

инверсионной оси необходим поворот на угол α_i и одновременное отражение, в то время как обычная ось симметрии требует для самосовмещения фигуры только одного поворота на угол α.

Инверсионные оси первого, второго и третьего порядков не представляют собой самостоятельных элементов симметрии, так как по своему действию они равноценны следующим элементам симметрии: $g_{i1} = C$; $g_{i2} = P$; $g_{i3} = C + g_3$.

На практике определяются лишь инверсионные оси четвертого g_{i4} и шестого g_{i6} порядков.

Для геометрического описания кристаллов полезно знать, что в многогранниках могут существовать единичные и симметрично равные направления. Вообще говоря, в кристаллографии под направлением имеют ввиду всякую прямую, проходящую через центр многогранника. Единичным называют такое направление для данной фигуры, которое в ней не повторяется. Симметрично-равным называют направление, повторяющееся в данном многограннике, т. е. такое направление, которому есть равное.

Вся совокупность кристаллов делится по этому признаку на две группы. К первой из них относятся кристаллы, не имеющие единичных направлений, ко второй — имеющие их. Так, например, кристалл, имеющий форму гексаэдра (куб) единичных направлений не имеет, все направления у него симметрично равные.

Кристаллические многогранники делятся на три категории: низшую, среднюю и высшую. Кристаллы низшей категории имеют несколько единичных направлений и не имеют осей симметрии порядка выше второго. Кристаллы средней категории характеризуются тем, что они имеют одно единичное направление, совмещенное с единственной осью симметрии порядка выше второго. Кристаллы высшей категории не имеют единичных направлений. Все оси симметрии порядка выше второго.

В 1830 г. марбургский профессор минералогии Ф. Гассель, а позднее русский академик А. В. Гадолин независимо друг от друга пришли к заключению, что число форм кристаллических тел должно быть ограниченным. Они установили, что существует всего лишь 32 вида симметрии кристаллов. Сейчас мы знаем, что эти 32 вида входят в 7 систем, или сингоний, кристаллов: триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную, кубическую (табл. 3).

Сингонией, или системой, «называется совокупность элементов симметрии (видов симметрии) одной категории с одинаковым числом осей симметрии одного и того же порядка».[11]

Физические свойства кристаллов зависят от направления. Поэтому при измерении этих свойств необходимо знать, вдоль каких

---

[11] В. А. Пушкарев. Краткое руководство к практическим занятиям по кристаллографии. ЛПИ, Л., 1965, стр. 29.

Таблица 3

32 вида симметрии кристаллов

Категории	Сингонии	Вид симметрии: примитивный	Вид симметрии: центральный
Низшая	Триклинная	1 —	2 C
	Моноклинная		
	Ромбическая		
Средняя	Тригональная	9 L_3	10 L_3C
	Тетрагональная	14 L_4	15 L_4PC
	Гексагональная	21 L_6	22 L_6PC
Высшая	Кубическая	28 $4L_33L_2$	29 $4L_33L_23PC$

осей измеряются эти свойства. Этому помогает введение в аппарат кристаллографии так называемых индексов Миллера, задающих в кристалле определенную плоскость. Выберем в кристалле три направления, пересекающиеся в одной точке и параллельные трем ребрам кристалла. Пусть эти направления будут нашими координатными осями. В таком случае они называются кристаллографическими осями и нумеруются так, как показано на рис. 2, *а*. Некую плоскость $A_1B_1C_1$ (будем впредь именовать ее гранью), проходящую через атомы кристалла, примем за единичную, т. е. масштабную. Это значит, что отрезок OA_1, отсекаемый гранью на оси I, есть единица измерения для этой оси, и все отрезки по этой оси должны измеряться в единицах OA_1. На оси II наша грань отсекает отрезок OB_1, который для этой оси также является масштабным. И, наконец, отрезок OC_1 представляет собой единицу измерения для оси III. В общем случае отрезки OA_1, OB_1, OC_1 могут быть и не равны друг другу. Зададим теперь некоторую вторую грань $A_xB_xC_x$ и вычислим такие двойные отношения $\frac{OA_x}{OA_1}:\frac{OB_x}{OB_1}:\frac{OC_x}{OC_1}$. В результате вычислений получим отношения трех простых и целых чисел

$$\frac{OA_x}{OA_1}:\frac{OB_x}{OB_1}:\frac{OC_x}{OC_1}=p:q:r.$$

Подобную закономерность открыл более 100 лет тому назад французский кристаллограф Гаюи. Закон Гаюи гласит: *двойные*

метрии				
планальный	аксиальный	планаксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-планальный
3 P	4 L_2	5 L_2PC		
6 L_22P	7 $3L_2$	8 $3L_23PC$		
11 L_33P	12 L_33L_2	13 L_33L_23PC		
16 L_44P	17 L_44L_2	18 L_44L_25PC	19 $L_{i4}(\rightleftarrows L_2)$	20 $L_{i4}(\rightleftarrows L_2)2L_22P$
23 L_66P	24 L_66L_2	25 L_66L_27PC	26 $L_{i6}=L_3P$	27 $L_{i6}3L_23P=$ $=L_33L_24P$
30 $4L_33L_2(3L_{i4})6P$	31 $3L_44L_36L_2$	32 $3L_44L_36L_29PC$		

отношения отрезков, отсекаемых на кристаллографических осях любыми двумя гранями кристалла, равны отношению целых небольших чисел.

Этот закон не является случайным, он отражает строгую периодичность в построении кристаллов.

Написанные выше отношения по целому ряду причин удобнее записывать иначе, в виде обратных отношений

$$\frac{1}{\frac{OA_x}{OA_1}}:\frac{1}{\frac{OB_x}{OB_1}}:\frac{1}{\frac{OC_x}{OC_1}}=\frac{OA_1}{OA_x}:\frac{OB_1}{OB_x}:\frac{OC_1}{OC_x}.$$

В таком виде эти отношения характеризуют символ грани $A_xB_xC_x$.

Произведя все необходимые вычисления, получим окончательный результат

$$\frac{OA_1}{OA_x}:\frac{OB_1}{OB_x}:\frac{OC_1}{OC_x}=h:k:l,$$

где h, k, l — целые и взаимно-простые числа. Таким образом, «символ грани $A_xB_xC_x$ выражается тремя целыми и взаимно простыми числами, представляющими собой отношения трех дробей, числители которых являются параметрами единичной грани (OA_1, OB_1, OC_1), а знаменатели соответствуют параметрам заданной грани (OA_x, OB_x, OC_x)».[12]

[12] Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. Кристаллография. Госгеолтехиздат, М., 1955, стр. 107.

Числа h, k, l называются *индексами Миллера* по имени ученого, предложившего в 1839 г. введение этого способа, а совокупность этих индексов грани принято называть ее *символом*. Обычно индексы Миллера заключаются в круглые скобки без каких-либо знаков между ними (hkl).

Рис. 2. Кристаллографические оси и плоскости кристалла с соответствующими индексами Миллера.

Рассмотрим теперь кубический кристалл. В нем имеются три оси симметрии четвертого порядка ($3g_4$). Примем их за координатные оси, тогда они будут кристаллографическими осями. Выберем внутри кубического многогранника некую воображаемую единичную грань $A_1B_1C_1$ таким образом, что ее вершины окажутся помещенными в точках выхода кристаллографических осей из куба. На осях I, II и III грань отсекает отрезки OA_1, OB_1 и OC_1 (рис. 2, *б*). Определим ее символ. Для этой цели напишем выражение

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = h : k : l.$$

Но для единичной грани вместо параметров OA_x, OB_x, OC_x следует подставлять ее же собственные параметры[13] OA_1, OB_1, OC_1, и тогда получаем

$$\frac{OA_1}{OA_1}:\frac{OB_1}{OB_1}:\frac{OC_1}{OC_1}=1:1:1.$$

Следовательно, *совокупность индексов Миллера* (*III*) представляет собой *символ единичной грани*, свидетельствующий о том, что эта грань пересекает все три кристаллографические оси.

Из самого определения индексов Миллера, иными словами, физического их смысла, следует, что первый индекс h характеризует отношение данной грани к оси I. Второй по порядку, т. е. средний индекс k, характеризует отношение грани к оси II и, наконец, последний, третий по счету индекс l, дает характеристику взаимосвязи оси III с данной гранью.

Попробуем определить параметры изображенной на рис. 2, *б* грани $ACDB$. На кристаллографической оси I (рис. 2, *б*) грань $ACDB$ отсекает отрезок OA_1. Та же грань $ACDB$ параллельна как оси II, так и оси III, следовательно, она лишь в бесконечности отсекает на этих осях отрезки, равные ∞. Следовательно, отрезки, отсекаемые гранью $ACDB$ на соответствующих кристаллографических осях, равны:

на оси I — OA_1, на оси II — ∞, на оси III — ∞.

Напишем теперь выражение для индексов

$$\frac{OA_1}{OA_x}:\frac{OB_1}{OB_x}:\frac{OC_1}{OC_x}=h:k:l$$

и, подставив полученные нами величины, будем иметь

$$\frac{OA_1}{OA_1}:\frac{OB_1}{\infty}:\frac{OC_1}{\infty}=h:k:l.$$

Следовательно, символ грани $ACDB$ запишется так:

$$h:k:l=1:0:0, \text{ или } (100).$$

Если точно таким же методом попытаться определить символ левой грани, окажется, что он будет равен $(0\bar{1}0)$.

Из рассмотрения всего лишь двух примеров, показывающих, как определяются индексы Миллера для двух плоскостей кубического многогранника, с очевидностью вытекает следующее правило: в «символе грани, параллельной какой-либо кристалло-

---

[13] Параметрами здесь названы отрезки, отсекаемые единичной или какой-либо иной гранью на соответствующих кристаллографических осях.

графической оси, индекс, соответствующий этой оси, равен нулю». [14] Расширив это правило на индексы, не равные нулю, придем к выводу, что любой из трех индексов (hkl), не равный нулю, означает, что данная грань пересекает ту именно ось, к которой имеет отношение тот или иной индекс, изображаемый числом, отличным от нуля.

Итак, символ любой грани кристалла изображается совокупностью из нескольких индексов Миллера. В зависимости от грани каждый из индексов изображается либо нулем, либо числом, отличным от нуля. Мы рассмотрели простейший случай — определение символов граней простого кубического кристалла. В природе существует, как мы видели, большое многообразие форм кристаллов. Однако ни задачи настоящей книги, ни ее объем не позволяют остановиться более подробно на этом вопросе. Уместно сделать лишь одно замечание. Так как грани рассмотренного нами кубического кристалла располагаются по обе стороны от начала координат, то индексам hkl, отличным от нуля, может приписываться и знак минус, который ставится не перед, а над ними (рис. 2).

Для того чтобы это утверждение было вполне очевидным, вернемся еще раз к координатной системе, которой пользуются все кристаллографы мира. В простейшем случае такая система состоит из трех координатных осей. Каждая из них обязательно должна быть параллельна одному из ребер кристалла и обозначена определенным образом. В качестве конкретного примера разберем координатную систему для кристалла, имеющего форму гексаэдра. В таком кристалле можно по-разному «проводить» оси координатной системы. Чаще всего их совмещают с осями симметрии четвертого порядка g_4. Начало координат совмещается с центром инверсии (рис. 2, *б*). Тогда ось, идущая на наблюдателя, обозначается буквой X или римской цифрой I. Ось, направленная вправо и влево от наблюдателя, обозначается буквой Y или римской цифрой II и, наконец, ось, идущая вверх и вниз, обозначается буквой Z или римской цифрой III. Все оси, идущие от начала координат на наблюдателя (X), вправо (Y) и вверх (Z), считаются положительными, между тем как противоположные направления от начала координат — отрицательными. Следовательно, при определении символов разных граней кристалла их индексы могут приобретать отрицательный знак. Среди наиболее употребляемых полупроводниковых кристаллических веществ, используемых в приборостроении, мы находим не только такие, которые принадлежат к кубической сингонии, например, германий и кремний, но и к другим сингониям, скажем, к тригональ-

---

[14] Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. Кристаллография, стр. 108.

ной. Представителем тригональной сингонии является теллур — весьма распространенный полупроводник. Изучение монокристаллов теллура часто требует определения символов его граней. В отличие от других сингоний в кристаллах тригональной, а также гексагональной сингоний принимается координатная система, состоящая не из трех кристаллографических осей, а из четырех. В соответствии с этим и символы граней выражаются не тремя, а четырьмя индексами Миллера. Попутно отметим, что кристалл, к какой бы сингонии он ни принадлежал, *не может иметь двух или большего числа наружных граней с одинаковыми символами.*

Так как геометрические элементы в учении о кристаллах имеют чрезвычайно важное значение, посвятим им еще несколько строк. Выше уже указывалось, что структурные элементы, образующие кристаллическую решетку, располагаются в строгом и определенном порядке в узлах решетки. Совокупность узлов или, как их еще иначе называют, соответственных точек (A_1, A_2. . .; B_1, B_2. . .; C_1, C_2. . .), расположенных на одной прямой и «периодически повторяющихся через равные промежутки, называется *рядом* пространственной решетки OA_n, OB_n, OC_n, OK_n и т. д. (рис. 1, — *М. С.*) . . ., а расстояние между двумя ближайшими точками, принадлежащими одному ряду, — *промежутком* данного ряда. Промежутки данного ряда, а также рядов, ему параллельных, равны между собой . . .

«Плоскость, проходящая через соответственные точки пространственной решетки, называется *плоской сеткой*. . . Каждую плоскую сетку можно разбить двумя сериями параллельных рядов на равные и параллельно расположенные параллелограммы; в вершинах последних имеются соответственные точки. В частных случаях параллелограммы могут быть представлены ромбами, прямоугольниками и квадратами.

«Одним из характерных свойств пространственной решетки является ее прерывная однородность. Разные части пространственной решетки построены совершенно одинаково и в ее строении наблюдается закономерная повторяемость».[15]

Пространственную кристаллическую решетку можно разделить на одинаковые параллелепипеды тремя семействами параллельных плоскостей, при этом разделить так, что каждый параллелепипед будет содержать одно и то же число структурных элементов, расположенных идентичным образом (рис. 1). Наименьшие по объему параллелепипеды, из которых можно составить всю кристаллическую решетку, получили название *элементарных ячеек* кристалла. Размеры элементарной ячейки, ее форма и по-

---

[15] В. А. Пушкарев. Краткое руководство к практическим занятиям по кристаллографии, стр. 5, 6.

рядок расположения в ней структурных элементов исчерпывающим образом определяют структуру всего кристалла.

Решетчатое строение кристаллов, периодическая повторяемость расположения узлов пространственной решетки позволили идентифицировать многие обозначения, применяемые в кристаллографии. Познакомимся лишь с некоторыми из них. Промежуток ряда по кристаллографической оси I обозначают буквой a, промежуток ряда по оси II — буквой b и, наконец, промежуток ряда по оси III обозначается буквой c. Аналогично идентифицируются и обозначения углов между кристаллографическими осями: α-угол, образованный осями II и III, β-угол, заключенный между осями I и III, и γ-угол — между осями I и II. Следует обязательно иметь в виду, что α, β и γ — это углы, образованные *осями одного знака*, а не разных.

Знание линейных размеров промежутков соответствующих рядов, т. е. параметров решетки a, b, c и углов α, β и γ, дает возможность узнать все размеры элементарной ячейки данного кристалла.

Для разных сингоний имеет место следующее соотношение между этими величинами.

Триклинная $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$.
Моноклинная $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90°$.
Ромбическая $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Тригональная $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$.
Тетрагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.
Гексагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$.
Кубическая $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Выше были кратко сформулированы два закона кристаллографии: закон симметрии кристаллов и закон Гаюи. Теперь мы можем сформулировать еще один закон, который установил в конце XVIII в. французский кристаллограф Жан-Батист-Луи Ромэ де Л'иль. В современной литературе его имя и фамилия пишутся так: Ж. Ромэ-Делиль, а его закон носит название закона постоянства углов, по праву считающегося важнейшим законом кристаллографии.

Обобщая большое число наблюдений над формой кристаллов, образованных в различных и неодинаковых условиях, Ромэ-Делиль пришел к выводу, что, какова бы ни была величина и форма кристаллов *одного и того же химического состава*, в каких бы условиях они ни образовывались, *углы между соответственными гранями кристаллов всегда остаются постоянными*.

К такому же закону приходили независимо друг от друга И. Кеплер, Н. Стенон, Э. Бартолин, М. Ломоносов, А. Левенгук. Однако лишь Ж. Ромэ-Делиль дал его в наиболее общем виде, показав, что постоянство гранных углов есть общее свойство, присущее всем кристаллам.

Более внимательное ознакомление с миром кристаллов показывает, что различные по форме кристаллы могут обладать идентичными элементами симметрии. Под формой многогранника понимают совокупность его граней. По своему внешнему виду кристаллы разделяются на две группы. К первой относятся кристаллы, ограненные одинаковыми и симметрично расположенными гранями. Вторую группу составляют такие кристаллы, грани которых неодинаковы по очертанию и величине. Кристаллы первой группы имеют простую форму, в то время как второй — комбинированную. Простая форма характеризуется совокупностью граней, связанных друг с другом элементами симметрии. Это означает, что все грани многогранника могут быть выведены из одной грани при помощи элементов симметрии.

В кристаллографии известны 47 типов простых форм: в низшей категории — 7, средней — 25 и в высшей — 15. Все 47 простых форм следующим образом распределяются по семи сингониям: триклинная — 2; моноклинная — 2; ромбическая — 3; тригональная — 6; тетрагональная — 9; гексагональная — 10; кубическая — 15.

Приведенные цифры отражают существующую зависимость между числом различных типов простых форм и симметрией сингоний: чем выше симметрия той или иной сингонии, тем большее число типов простых форм она содержит. В табл. 4, заимствованной из уже цитированного курса кристаллографии Г. М. Попова и И. И. Шафрановского, приводятся все 15 типов простых форм для многогранников кубической сингонии.

Еще в начале нашего столетия Е. С. Федоров и немецкий кристаллограф П. Грот сформулировали закон, носящий их имя. Он определяет связь между химическим составом кристаллического тела и порядком его симметрии. Закон Федорова—Грота утверждает, что *чем проще химический состав вещества, из которого построен кристалл, тем выше его симметрия. И, наоборот, по мере усложнения состава вещества кристалла его симметрия становится ниже*. В самом деле, многие химические элементы кристаллизуются преимущественно в кубической или гексагональной сингонии. Кристаллы, принадлежащие к этим сингониям обладают наиболее высокой симметрией. Между тем многие сложные соединения кристаллизуются главным образом в триклинной, моноклинной и ромбической сингониях, характерных низшим порядком симметрии их кристаллов.

Закон Федорова—Грота нельзя считать абсолютно точным, однако он справедлив для многих кристаллов.

В 1855 г. А. Бравэ чисто умозрительно рассмотрел возможные типы пространственного расположения структурных элементов в кристаллах и пришел к выводу, что должны существовать 14 типов пространственных решеток кристалла, которые отличаются друг от друга формой своих элементарных ячеек и симметрией.

Таблица 4

Простые формы кубической сингонии

Число одинаковых граней	Очертание грани	Изображение простой формы	Название простой формы
4			Тетраэдр
6			Гексаэдр (куб)
8			Октаэдр
12			Тригон-тритетраэдр
12			Тетрагон-тритетраэдр
12			Ромбо-додекаэдр
12			Пентагон-додекаэдр
12			Пентагон-тритетраэдр

Таблица 4 (*продолжение*)

Число одинаковых граней	Очертание грани	Изображение простой формы	Название простой формы
24			Тригон-триоктаэдр
24			Тетрагексаэдр
24			Гексатетраэдр
24			Тетрагон-триоктаэдр
24			Дидодекаэдр
24			Пентагон-триоктаэдр
48			Гексоктаэдр

Эти пространственные решетки получили в научной литературе название «решеток Бравэ».

Решетки Бравэ подразделяются на 7 сингоний. Кроме того, они делятся на следующие четыре типа: пустые, или примитивные, гранецентрированные, объемно-центрированные и базоцентрированные.

Примитивные решетки обозначаются буквой P (начальная буква слова primitiv). В элементарных ячейках примитивной решетки частицы располагаются лишь в вершинах параллелепипедов.

Гранецентрированная решетка, обозначаемая буквой F (face), характеризуется тем, что частицы располагаются в вершинах параллелепипедов и в середине каждой грани ячейки.

Объемно-центрированную решетку принято обозначать буквой I (innen). В ячейке этой решетки частицы находятся в вершинах параллелепипеда, и, кроме того, одна частица — в его центре.

Базоцентрированной решетке приписывается буква C. Частицы располагаются в вершинах ячейки и в центрах двух взаимнопараллельных граней.

В табл. 5 представлены элементарные ячейки всех 14 решеток Бравэ, распределенных по сингониям.

Рассмотрим три элементарные ячейки P, I, F кристаллов, принадлежащих к кубической сингонии, и попытаемся определить число частиц в каждой из них и размеры ячеек. Начнем с примитивной ячейки. Она имеет форму куба. В каждой из его вершин находится по частице, а всего вершин 8 (табл. 5). В кристаллической решетке к каждому элементарному кубику примыкают другие такие же кубики. Следовательно, каждая частица, расположенная в вершине, принадлежит 8 кубикам. Таким образом, на один элементарный кубик приходится всего лишь одна частица $\left(8 \cdot \frac{1}{8} = 1\right)$.

В элементарной ячейке объемно-центрированной решетки содержится 2 частицы. Действительно, одна частица приходится за счет тех частиц, которые находятся в вершинах, плюс одна частица, находящаяся в центре кубика $\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2\right)$.

Элементарная ячейка гранецентрированной решетки содержит 4 частицы. Одна частица получается за счет частиц, расположенных в вершинах. Но в центре каждой грани кубика имеется также по частице, а всего таких частиц 6. Однако каждая такая частица принадлежит двум кубикам. Следовательно, в каждой элементарной ячейке гранецентрированной решетки находится $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ частицы.

Зная число частиц n в элементарной ячейке, можно определить ее размеры, т. е. параметр решетки a. Объем элементарной

Таблица 5

Ячейки 14 решеток Бравэ

Сингония	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая				
Тригональная (ромбоэдрическая)				
Тетрагональная				

Таблица 5 (*продолжение*)

Сингония	Примитивная	Базоцентрированная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
Гексагональная				
Кубическая				

ячейки $V=a^3$, ее масса — ρa^3, где ρ — плотность того кристаллического тела, размеры элементарной ячейки которого мы определяем. С другой стороны, масса элементарной ячейки равна nAm, где n — число частиц в ячейке; A — атомный вес данного элемента; m — масса атома водорода, равная, как известно, $1.67 \cdot 10^{-24}$ г. Таким образом, получается, что $\rho a^3=nAm$, откуда

$$a=\sqrt[3]{\frac{nAm}{\rho}}.$$

Определим при помощи этой формулы постоянную решетки меди. Медь имеет гранецентрированную решетку в кубической сингонии. Подставляя в выражение для a значения A, m и ρ, взятые из соответствующих справочных таблиц, получим

$$a=\sqrt[3]{\frac{4 \cdot 63.54 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24}}{8.98}}=3.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Каковы же главные физические свойства веществ, имеющих кристаллическую структуру? Обычно кристаллы образуются из жидкой фазы, из расплава, хотя это не единственная возможность их получения. Они могут также образовываться из газообразной и даже твердой фазы. Твердые тела некристаллического строения имеют тенденцию с течением времени кристаллизоваться,

Когда происходит образование кристалла, характер возникающей решетки, ее тип зависит от характера сил взаимодействия между частицами, образующими данный кристалл. Отвлекаясь пока от природы этих сил, заметим, что их величина зависит от расстояний между частицами. На сравнительно больших расстояниях частицы притягиваются друг к другу. В процессе их сближения наступает такой момент, когда силы притяжения превращаются в силы отталкивания. Во всяком свободном от действия внешних сил кристалле образующие его частицы находятся друг от друга на таком расстоянии, что силы отталкивания уравновешиваются силами притяжения, и весь кристалл представляет собой прочное образование.

Так как между частицами действуют силы, то пространственная решетка обладает потенциальной энергией, кроме того, она обладает еще кинетической энергией теплового движения. Сумма этих энергий называется *внутренней энергией решетки*.

При определенном характере сил, связывающих частицы в любую кристаллическую решетку, ее свободная энергия приобретает минимальное значение. Это приводит к тому, что во всяком кристалле образующие его частицы располагаются упорядоченно, периодично и обеспечивают при всех прочих равных условиях рациональную конструкцию кристаллической решетки. Иными словами, «порядок» в строении кристалла обусловливается минимумом свободной энергии его решетки.

По той же причине все аморфные тела, находящиеся в твердой фазе, постепенно, с течением времени, приобретают кристаллическую структуру, т. е. переходят в состояние, в котором свободная энергия частиц, уменьшаясь, приобретает минимальное значение.

Стремление всякой системы перейти в состояние с минимумом энергии приводит к тому, что кристалл представляет собой такое твердое тело, в котором его структурные элементы наиболее плотно и рационально «упакованы».

Существует несколько типов кристаллических решеток. В зависимости от «сорта» частиц, из которых построен кристалл, и характера сил связи между ними различают *атомные*, *ионные*, *молекулярные и металлические* кристаллические *решетки*.

В узлах атомной решетки располагаются атомы, ионной — ионы, молекулярной — молекулы. Что же касается металлической решетки, то ее строение носит несколько особый характер, о котором будет сказано ниже. Указанные типы решеток отличаются друг от друга не только тем, что они построены из разных частиц, но и характером сил, связывающих их в одну систему. Прежде чем перейти к более подробному их описанию, заметим, что одиночные кристаллы, имеющие единую по своей структуре кристаллическую решетку, называются монокристаллами. Большинство твердых тел по своей структуре — поликристаллы. В лабораторных условиях монокристаллы различных веществ

получают путем выращивания их из жидкой или газообразной фазы.

Расстояние между атомами, находящимися в узлах, называется *параметром решетки*, или *постоянной* решетки.

После этих необходимых замечаний остановимся кратко на особенностях различных типов кристаллических решеток.

Атомные решетки создаются в том случае, если между атомами, образующими кристалл, возникают силы, получившие название *гомеополярных*, или *ковалентных*. Под влиянием таких же сил два одинаковых атома какого-нибудь элемента соединяются в молекулу (например, H_2, N_2, O_2, Cl_2 и т. д.). Природа этих сил определяется тем, что в составе некоторых молекул имеются так называемые *электронные пары*. Электронная пара — это такие два движущихся вокруг ядер электрона, которые обладают одинаковой энергией, но их магнитные моменты направлены в противоположные стороны. В случае гомеополярной связи, обусловленной движением вокруг ядер электронных пар, магнитные оси электронов устанавливаются параллельно друг другу, а их одноименные полюсы при этом оказываются направленными в противоположные стороны.

В качестве элементарного примера гомеополярного типа связи обратимся к рассмотрению молекулы водорода. Каждый атом водорода состоит из ядра и одного вращающегося вокруг него электрона. Когда два водородных атома объединяются в молекулу, два их электрона, образуя «пару», начинают участвовать в общем движении в электрическом поле обоих ядер. В результате этого процесса возникает устойчивая система. В такой системе электроны притягиваются к положительно заряженным ядрам и как бы цементируют их, не давая им разлететься в стороны. Так обстоит дело в простой молекуле водорода. В более сложных молекулах гомеополярная связь осуществляется валентными электронами. Последнее, например, имеет место для германия, кремния и некоторых других полупроводников. Здесь уместно подчеркнуть, что в зависимости от рода молекулы рассматриваемый тип связи может осуществляться одной парой, двумя, тремя или даже четырьмя электронными парами.

К полупроводниковым атомным кристаллам с гомеополярной связью принадлежат Ge, Si, алмаз, BN, CuCl, ZnSe, AlSb, SeCd и другие соединения.

Заканчивая краткое описание характера сил, возникающих между частицами атомной кристаллической решетки, необходимо подчеркнуть, что гомеополярная связь обладает направленностью и обусловливает направленную валентность. Последняя выражается в том, что, связываясь в единую кристаллическую решетку, атомы располагаются в ней так, что силы связи приобретают ориентировку вдоль кристаллографических направлений кристалла.

Гомеополярные силы обеспечивают наиболее прочную связь атомов в единой кристаллической решетке. Атомные кристаллы отличаются большой твердостью, высокой температурой плавления и большой теплотой испарения. Интересным примером гомеополярной связи является алмаз, кристаллическая решетка которого схематически изображена на рис. 3, где видно, как осуществляется связь каждого атома с четырьмя соседними.

Перейдем теперь к рассмотрению следующего типа решетки — ионной. В узлах ионных кристаллических решеток располагаются

Рис. 3. Структура алмаза.

a — постоянная (параметр) решетки.

противоположные по знаку ионы. Примером ионных кристаллов могут служить: поваренная соль (NaCl), хлористый цезий (CsCl), фтористый литий (LiF) и другие галоидные соединения щелочных металлов, а также кристаллы вообще неорганических солей. В узлах ионной решетки попеременно располагаются положительные ионы металла и отрицательные ионы металлоида. Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, что и обеспечивает механическую прочность всего кристалла в целом. Таким образом, в рассмотренном случае связь между ионами осуществляется электростатическими силами, описываемыми законом Кулона. Эта связь называется *ионной*, или *гетерополярной*.

Кристаллическая решетка хлористого натрия (рис. 4) построена таким образом, что каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия.

Силы взаимодействия между ионами, входящими в состав ионной решетки, обладают сферической симметрией. Это позволяет нам рассматривать ионы как твердые шары и даже рассчитывать

их радиусы. Например, в решетке хлористого натрия радиус Na^+ равен 0.98 Å, а радиус Cl^- — 1.81 Å. Представляя себе ионы в виде маленьких шариков, расположенных в решетке так плотно, что они соприкасаются друг с другом, можно построить модели разных кристаллических веществ. В качестве примера на рис. 5 показана модель кристалла хлористого натрия, в которой соблюден масштаб, поэтому ионы Cl^- и Na^+ представлены в виде шариков разных размеров.

Рис. 4. Кристаллическая решетка NaCl.

Рис. 5. Модель кристаллической решетки NaCl.

Как правило, ионные кристаллы хорошо растворяются в воде, диссоциируясь в растворе на положительные и отрицательные ионы.

Гетерополярная связь сравнительно прочная, поэтому ионные кристаллы обладают большой прочностью и высокой температурой плавления. Ко всему этому следует добавить, что гетерополярная связь типична для многих неорганических соединений.

Когда идет процесс образования, допустим из расплава, какого-нибудь ионного кристалла, оказывается, что в его решетке ближайшие соседи каждого иона имеют противоположный знак. Это происходит потому, что в процессе формирования кристалла система ионов переходит в состояние устойчивого равновесия, характеризующегося минимумом потенциальной энергии.

Прежде чем перейти к описанию следующего типа решетки, сделаем одно замечание. Из самого факта существования разнообразных типов кристаллических решеток, различных видов связей, разных размеров структурных элементов и других факторов с очевидностью следует, что в разных кристаллах плотность «упаковки» структурных элементов должна быть неодинаковой.

Не вдаваясь в детали этого вопроса, заметим лишь, что важным параметром, характеризующим плотность «упаковки», служит так называемое *координационное число*. Последнее определяет число ближайших соседей («антураж») того или иного структурного элемента. Если идет речь об атомной решетке, то координационное число равно числу ближайших атомов, окружающих данный атом. В случае ионной решетки координационное число указывает, какое число ионов противоположного знака окружает данный ион.

Рис. 6. Решетки с различными координационными числами.

На практике встречаются следующие координационные числа: 2, 3, 4, 6, 8, 12. Чем выше координационное число, тем больше плотность «упаковки». В самой плотной кубической «упаковке» координационное число равно двенадцати. Это соответствует тому, что каждый атом окружен двенадцатью соприкасающимися с ним другими атомами. Как мы уже видели, координационное число в решетке хлористого натрия равно шести. На рис. 6 показаны схемы трех решеток с различными координационными числами: ZnS — координационное число 4, NaCl — 6 и CsCl — 8.

Перейдем теперь к рассмотрению металлической решетки. Металлическая решетка образована из положительных ионов металла, находящихся в ее узлах. Так как между положительными ионами действуют силы отталкивания, а не притяжения, подобная решетка, казалось бы, должна распасться. Однако этого не происходит. Устойчивость металлической решетки определяется тем, что в отличие от всех других веществ металлы обладают одним чрезвычайно важным свойством: внутри металла имеется большое

число свободных электронов, о которых более подробно будет рассказано в одной из следующих глав. Свободные электроны образуют своего рода «электронный газ». Взаимодействуя с положительными ионами, свободные электроны как бы цементируют решетку, обеспечивают ее устойчивость, не дают ей распасться и при этом сами не могут легко выйти за ее пределы.

Большинство металлов обладает структурой, соответствующей координационному числу 12, т. е. наиболее плотной «упаковке». К этим металлам принадлежат: Be, Mg, Ca, V, La, Ti, Zr, Hf, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Th, U. Такие металлы, как Li, Na, K, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, обладают координационным числом 8, т. е. структурой с менее плотной «упаковкой».

Входящие в состав кристаллической решетки металла ионы совершенно идентичны, ничем друг от друга не отличаются, а металлическая связь, осуществляемая свободными электронами, не имеет направленного действия. Эти обстоятельства приводят к тому, что металлические кристаллы обладают симметрией высокого порядка, и большинство металлов кристаллизуется в кубической системе. Всякую кристаллическую решетку металла можно представить себе созданной из шариков (ионов), расположенных в ее узлах, и поэтому правомочно говорить об их радиусах. В отличие от ионных радиусов ионной решетки неорганических соединений здесь принято говорить об атомных радиусах металла.

Оптические, тепловые и электрические свойства металлов определяются существованием в них электронного газа. Как известно, механическая прочность металлов достаточно высока, что объясняется сильным действием металлической связи.

С увеличением атомных радиусов металлов и уменьшением их координационного числа снижается температура плавления и твердость металлов.

Молекулярная кристаллическая решетка построена из молекул, связанных друг с другом сравнительно слабыми силами, получившими название вандерваальсовых по имени голландского физика Ван-дер-Ваальса, изучившего законы перехода тел из газообразной фазы в жидкую. Эти силы также имеют электрическую природу, они возникают в двух случаях, каждый из которых обусловливается полярностью молекул.

Первый случай имеет место при асимметрии молекул в электрическом отношении. Говоря о полярности атома или молекулы, следует обратить внимание на одну важную деталь. Когда электроны совершенно симметрично вращаются вокруг ядра, тогда их среднее положение совпадает с положением ядра. У такого атома среднее значение его электрического момента равно нулю. Однако нередки случаи, когда в силу определенных причин при движении электронов вокруг ядер возникает нарушение этой симметрии. Оно проявляется в том, что большую часть времени электроны

проводят в какой-нибудь одной части молекулы. Получается так, как будто электроны смещены в сторону относительно ядер. В результате этого молекула становится полярной и приобретает некоторый электрический момент. При соответствующей ориентации такие дипольные молекулы начинают притягиваться друг к другу, обеспечивая устойчивость всей решетки. Таким образом, в рассмотренном случае существование молекулярной решетки обязано тому, что молекулы, входящие в ее состав, полярны, и эта полярность была до образования решетки. Во втором случае вандерваальсовы силы связи могут возникнуть и при других обстоятельствах, когда до образования решетки молекулы не были полярны. В этом случае при достаточном сближении молекулы начинают настолько сильно взаимодействовать, что возникает взаимная поляризация и распределение электронов в каждой молекуле становится асимметричным. Иными словами, каждая молекула благодаря этому взаимодействию становится полярной.

К веществам с молекулярной кристаллической решеткой относятся лед, природная (ромбическая) сера и многие органические соединения.

Из-за слабости сил вандерваальсовой связи молекулярные кристаллы отличаются малой твердостью и сравнительно низким значением температуры плавления.

Все тела кристаллической структуры обладают некоторыми характерными особенностями, которые отличают их от всех без исключения аморфных тел. Известно, что физические свойства аморфных тел не зависят от направлений, в которых измеряется физическая величина. Если вырезать из литого стекла, которое является типично аморфным телом, какую-нибудь фигуру, например куб, а затем измерить удельную электропроводность, диэлектрическую проницаемость, коэффициент теплопроводности, показатель преломления или любую другую физическую величину вдоль какой-либо оси куба, то мы убедимся в том, что полученные численные значения будут совершенно одинаковы. Подобное свойство аморфных тел называется *изотропностью*, а тела, физические свойства которых не зависят от направления, называются *изотропными*.

Твердые аморфные тела при нагревании плавятся, переходят в жидкое состояние. Но плавление происходит не скачком. По мере повышения температуры аморфное тело постепенно размягчается, пока, наконец, не превратится в жидкость. Поэтому говорить о температуре плавления аморфного вещества как о какой-то строго постоянной величине бессмысленно.

В отличие от аморфных тел кристаллы *анизотропны*. Некоторые их физические свойства зависят от направлений. Для разных кристаллов степень анизотропии различна. К наиболее анизотропным кристаллам принадлежит слюда, графит, Sb_2S_3, Bi_2S_3, MoS_2, V_2O_5 и другие вещества. Наименьшей анизотропностью

обладают кристаллические тела с кубической решеткой. Для большинства кристаллов анизотропия наиболее ярко проявляется в их механических свойствах.

Все вещества, обладающие кристаллической структурой и имеющие определенный химический состав, переходят в жидкое состояние при строго постоянных температуре и давлении. При тех же самых условиях происходит и обратный процесс — затвердевание.

Заканчивая краткое описание некоторых свойств кристаллических тел, необходимо заметить, что от величины сил взаимодействия, связывающих структурные элементы решетки друг с другом, зависят такие важные свойства кристалла, как его твердость, растворимость и температура плавления. Чем больше силы взаимодействия между частицами, тем выше температура плавления и твердость кристалла. В самом деле, физическая природа плавления заключается в том, что нарушается связь между частицами, образующими решетку. Естественно, что чем сильнее эта связь, тем большую энергию нужно затратить на ее преодоление, а следовательно, до большей температуры нагреть кристалл. В связи с этим становится понятной и способность кристалла растворяться в жидкости. Ведь растворение также сводится к нарушению связей между частицами. Следовательно, чем больше силы взаимодействия между структурными элементами решетки, тем в меньшей степени кристалл способен растворяться.

Таковы в самых общих чертах некоторые сведения о структуре кристаллических решеток и силах связи, объединяющих частицы в единый кристалл.

Все сказанное справедливо по отношению к идеальным, а не реальным кристаллам. Идеальных кристаллов в природе не существует, хотя в лабораториях можно создавать кристаллы, по своим свойствам относительно близко приближающиеся к идеальным. Что же такое идеальный кристалл и стоило ли столько страниц посвящать ему? Идеальный кристалл — это модель реального кристалла. А метод моделей нашел в науке глубокое признание. Еще более полувека тому назад выдающийся московский физик профессор А. Г. Столетов убежденно считал, что процесс познания должен идти по пути постепенного приближения к действительности, с помощью создания абстрактных моделей действительного процесса, т. е. таких моделей, которых в природе и не существует, но которые помогают нам объяснить закономерности того или иного явления. Кинетическая теория газов была, например, создана на основе «идеального газа», т. е. такого газа, молекулы которого представляют собой геометрические точки, между которыми отсутствуют силы взаимодействия. Ясно, что природе неизвестен такой газ. Идеальный газ — не более как абстракция, но эта абстракция помогает нам уяснить действитель-

ные процессы, происходящие в реальном газе. Молекулярная физика, достигшая в наше время высокой степени совершенства, для вывода своих основных законов пользовалась моделью молекулы, для простоты представляя ее в виде шарика. Термодинамика оперирует с обратимыми процессами, хотя в природе полностью обратимых процессов и не существует. Кристаллография чрезвычайно смело и уверенно рисует модели великого многообразия кристаллов. Атомная и ядерная физика пользуется моделями атома и ядра. Органическая химия достигла крупнейших успехов, призывая на помощь модели больших молекул. Многие успехи теоретической физики зиждятся на проведении «мысленных», воображаемых опытов. В качестве примера можно указать, что Сади Карно создал своим научным воображением идеальную машину, несомненно отражающую действительные процессы, но такой машины на практике нельзя принципиально построить. Механика твердых тел — блестяще разработанная научная область — базировалась на идеальном «абсолютно твердом теле». Ясно, что «абсолютно твердое тело» — модель, научная абстракция, никогда не существовавшая на самом деле. Прием моделей, издавна применяемый в физике, служит, несомненно, действенным приемом, помогающим познавать закономерности того или иного физического процесса. Столетов являлся убежденным сторонником такого приема. В речи, посвященной Гельмгольцу, он говорил:

«Нельзя ли и дальнейшее изучение явлений вести путем, который избавлял бы нас от необходимости слишком подробно рисовать гипотетическими штрихами то, что нам неизвестно, держал бы нас ближе к непосредственным данным опыта? Картина будет не так подробна, в ней останутся пустые клетки; но она будет достовернее, а недостающее теперь может быть вычерчено со временем. . .

«Новый прием ведет начало уже исстари; удобным орудием для него послужила Лагранжева форма динамических уравнений в „общих координатах“; сильный толчок дан принятием принципа энергии. Сущность дела частью видна уже из сказанного раньше, мы стараемся рассуждать о явлениях, не рисуя до времени их детального механизма; мы довольствуемся построением моделей».[16]

Итак, идеальный кристалл — модель, научная абстракция. И как во всякой научной модели мы делаем некоторые допущения и предположения, так и здесь, оперируя с понятием «идеальный кристалл», мы заранее прокламируем, что этот кристалл: а) обладает совершенной структурой, лишен каких-либо дефектов строения; б) абсолютно удовлетворяет законам симметрии; в) структур-

---

[16] А. Г. Столетов. Гельмгольц и современная физика. В кн.: Общедоступные лекции и речи А. Г. Столетова. М., 1902, стр. 205, 220.

ные элементы, образующие кристаллическую решетку этого кристалла, не участвуют в тепловом движении.

Говоря в настоящей главе об идеальном кристалле, о типах решеток, характере связи и некоторых физических понятиях, мы все-таки считали, что структурные элементы участвуют в тепловом движении. Однако при этом предполагалось, что идеальный кристалл не становится по своим свойствам реальным. Если угодно, это своего рода допущение. Введение теплового движения, кроме того, служит тем «мостом», который помогает перейти от понятия идеального к реальному кристаллу. И, наконец, последнее замечание. Следует иметь в виду, все, что говорилось об идеальном кристалле, относится к реальному и тем более, чем чище последний и чем ниже температура, при которой он находится.

§ 3. РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Чем отличается идеальный кристалл от реального? Прежде всего типы связей, рассмотренные в предыдущей главе, представляют собой предельные случаи. В реальных кристаллах, встречающихся на практике, существуют все промежуточные типы связей. Кроме того, для реальных кристаллов характерны различные отклонения от строгой периодичности в построении кристаллических решеток. Иначе говоря, в кристаллических решетках реальных кристаллов существуют искажения, вызванные рядом факторов: тепловым движением, примесями, механическими напряжениями и другими обстоятельствами. Искажения периодичности решетки оказывают большóе, а подчас даже и решающее влияние на физические свойства кристаллов. Поэтому очень важно изучение условий образования искажений или, как говорят физики, дефектов кристаллической решетки. Методы же устранения этих дефектов играют кардинальную роль в практическом использовании твердых тел.

Рассмотрим сначала, какие факторы приводят к нарушениям строгой периодичности в построении кристаллической решетки. Это прежде всего тепловое движение ее структурных элементов. «Даже если бы кристалл имел идеально правильное строение, — пишут авторы одного учебника, — тепловые движения атомов сами по себе нарушали бы строгую периодичность решетки. Ведь в каждый данный момент некоторая часть атомов находится в положении крайнего отклонения от положения равновесия, другая в положении, близком к среднему, третья в каком-то промежуточном положении и т. д. А так как размах колебаний атомов даже при умеренных температурах может достигать нескольких процентов от межатомного расстояния, то это приводит к заметному нарушению периодичности решетки. С изменением температуры изменяется и степень нарушения периодичности решетки. Такие тепловые нарушения правильности строения решетки существуют

всегда, и они являются как бы фоном, на котором разыгрываются все явления в кристаллах. Этим и объясняется, что практически все свойства кристаллов так или иначе зависят от температуры. Только при абсолютном нуле кристалл был бы свободен от таких нарушений периодичности и был бы вполне упорядочен. Только при абсолютном нуле возможно вполне равновесное состояние, но только в том случае, если в нем нет каких-либо других нарушений структуры или, как принято говорить, *дефектов*».[17]

Однако такие дефекты существуют. Причиной их служит так же тепловое движение. Колеблющиеся вокруг узлов решетки структурные элементы имеют различные скорости, от чрезвычайно малых до очень больших. Если попытаться провести теоретический анализ движения частиц кристалла с тем, чтобы определить, как они распределены по скоростям, выяснится, что здесь имеет место максвелловское распределение. А это означает, что в кристалле имеются частицы с энергиями как значительно меньшими средней кинетической энергии частицы, так и значительно ее превосходящими. Как прямое следствие этого обстоятельства может происходить следующий процесс. Частицы, кинетические энергии которых велики, значительно больше средней, приобретают благодаря этому возможность срываться со своих устойчивых, равновесных положений и блуждать в объеме кристалла. Если вблизи не окажется свободных узлов, то частицы расположатся где-нибудь в междоузлиях. По пути к своим новым местам они потеряют значительную часть своей энергии, отдав ее кристаллической решетке. Итак, в результате только что описанного процесса в решетке образуется одновременно два рода дефектов — пустые узлы, или «дырки», и частицы, разместившиеся в междоузлиях. А так как рассмотренные типы дефектов чаще всего образуются в кристалле, построенном из молекул двойного состава, и в узлах решетки размещаются атомы того или другого сорта, следовательно, частица, покидающая узел, есть атом. Такой атом Я. И. Френкель назвал дислоцированным. Эти виды дефектов — пустые узлы и дислоцированные атомы — носят название «дефектов по Френкелю» в честь советского ученого Я. И. Френкеля, внесшего крупный вклад в теорию твердого тела (рис. 7).

Помимо дефектов по Френкелю, существуют еще и другие виды локальных (точечных) искажений решетки. Один из них, называемый «дефектом по Шоттки» в честь немецкого физика В. Шоттки, заключается в следующем. В кристалле, чаще всего с плотной упаковкой структурных элементов, образование дефектов по Френкелю затруднено, так как дислоцированному атому трудно поместиться в междоузлии. А между тем в таком кристалле, как,

---

[17] И. К. Кикоин и А. К. Кикоин. Молекулярная физика. Гос. изд. физ.-мат. лит., М., 1963, стр. 432.

впрочем, и во всех остальных, разыгрываются точно такие же процессы: срыв атома из узла решетки и его миграция в объем кристалла. Сорвавшийся с узла атом блуждает в пределах решетки и ни в одном из междоузлиев не застревает. Наконец, наступает такой момент, когда он выходит на поверхность кристалла и остается там. Однако таких мигрирующих к поверхности кристалла и оседающих на ней атомов много, в результате чего вместо них в кристалле появляется столько же вакантных узлов. Процесс перемещения атомов из толщи кристалла и размещения их на его поверхности приводит к увеличению объема кристалла, к его разрыхлению, а следовательно, и к уменьшению его плотности.

Рис. 7.
Точечные дефекты.

Такого рода дефекты, когда в решетке возникают лишь вакантные узлы, и носят название «дефектов по Шоттки».

Какую роль в этих процессах играет температура? Нетрудно понять, что основную. С ее повышением интенсивнее становится тепловое движение, появляется большее количество атомов с большими энергиями, способными покинуть свои узлы, а следовательно, степень дефектности решетки возрастает. И, наоборот, с понижением температуры степень дефектности кристалла уменьшается. Если быстро «заморозить» кристалл, охладив его до какой-нибудь низкой температуры, при которой обменные процессы между атомами протекают сравнительно медленно, можно «заморозить» и дефекты. Это явление, известное с давних пор, часто применяется в полупроводниковой технологической практике, а температурный режим вообще имеет существеннейшее значение при производстве полупроводниковых приборов.

Отмеченная выше способность атомов, находящихся в узлах решетки, при определенных условиях их покидать, выходить на поверхность кристалла и даже полностью отрываться от него объясняет широко известное физическое явление, называемое возгонкой, или сублимацией. Оно заключается в том, что некоторые твердые вещества могут переходить непосредственно в газовую фазу, минуя жидкую. Так, например, нафталин и камфара — пахучие вещества. Они сравнительно быстро испаряются на открытом воздухе. То же самое можно сказать и про лед. Многие знают, что мокрое белье, повешенное зимой на чердаке, сначала обледеневает, а затем высыхает. Можно назвать довольно большое число твердых тел с подобными свойствами.

Над поверхностью любого твердого вещества, которое возгоняется, нетрудно измерить давление пара. С другой стороны, у веществ, которые не возгоняются, в твердом состоянии не обнаруживается заметной летучести.

Давление паров всех без исключения кристаллов зависит от температуры и увеличивается с ее повышением. В качестве примера укажем, что для кристаллов иода, находящихся при температуре 20° С, давление паров составляет 0.2 мм рт. ст., а при температуре 114° уже достигает 90 мм рт. ст.

Наряду с явлением возгонки существует и обратное явление — конденсация пара непосредственно в твердую фазу. Это явление обнаруживается у тех же самых твердых возгоняющихся веществ.

Некоторые полупроводниковые соединения хорошо возгоняются, что позволяет проводить их очистку, основанную на этом их свойстве.

Эти два вида дефектов, возникающих в кристаллической решетке в результате существования теплового движения, существуют не независимо друг от друга, а чаще всего присутствуют в кристалле одновременно.

Из сказанного выше вытекает вполне естественный вывод: на образование дефекта в решетке затрачивается некая работа. Иначе говоря, должна существовать энергия дефектообразования. Зная величину энергии дефектообразования, можно, пользуясь методами статистической физики, вычислить число дефектов определенного типа N, существующих в условиях термодинамического равновесия. Эти расчеты дают почти идентичные значения для дефектов по Френкелю и Шоттки. Обозначив через $N_Ф$ концентрацию дефектов по Френкелю, будем иметь следующую для нее зависимость:

$$N_Ф = \sqrt{N_0 N} e^{-\frac{\Delta W}{2kT}},$$

где N_0 — число атомов в одном кубическом сантиметре кристалла; N — число междоузлий в том же объеме; W — энергия дефектообразования; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Выражение для концентрации дефектов по Шоттки $N_Ш$ будет иметь следующий вид:

$$N_Ш = N e^{-\frac{\Delta W_0}{kT}}.$$

Здесь в показателе степени стоит не ΔW, а ΔW_0, так как $\Delta W \neq \Delta W_0$: для возникновения дефекта по Френкелю обычно расходуется несколько меньшая энергия ΔW, нежели энергия ΔW_0, идущая на образование дефекта по Шоттки.

Если ставится цель уменьшить в данном кристалле число замороженных дефектов, обычно прибегают к термической обработке кристалла, называемой отжигом. Он заключается в том, что кристалл некоторое время выдерживается в печи при некоторой промежуточной и вполне для каждого вещества определенной температуре.

Как будет показано в одной из последующих глав, дефекты решетки оказывают большое влияние на электрические свойства полупроводников, а также на оптические, термодинамические, механические, магнитные и иные свойства кристаллов.

Помимо рассмотренных выше типов структурных дефектов кристаллической решетки, существует еще множество как более простых, так и более сложных дефектов. В качестве примеров рассмотрим следующие. Допустим (как ниже будет видно, такое допущение абсолютно законно), что от какого-нибудь атома оторвался электрон и блуждает в пространстве решетки. Совершенно очевидно, что нахождение его где-то за пределами законного места вносит локальное искажение в упорядоченно построенном кристалле. Ведь электрон — носитель электрического заряда, а следовательно, источник электрического поля. Последнее вызывает вблизи электрона сравнительно заметные деформации решетки. Но электрон не покоится на месте, а блуждает от одной точки пространства к другой. И где бы он ни появился, всюду будет наблюдаться одно и то же.

По-видимому, в природе полностью отсутствуют совершенно чистые кристаллы, отвечающие стехиометрическому соотношению. То же самое утверждение относится и абсолютно ко всем кристаллам, приготовляемым в лабораториях. Все кристаллические тела в той или иной степени «загрязнены». «Загрязнения» эти представляют собой атомы чужеродных элементов и иначе называются примесями. Избавиться полностью от примесей невозможно, хотя современные физические и химические лаборатории обладают хорошо разработанными методами очистки полупроводниковых материалов. Самые сверхочищенные вещества, содержащие, скажем, один примесный атом на 10^{10} атомов основного вещества, по существу являются загрязненными, так как в 1 см^3 такого вещества еще содержится по крайней мере 10^{12} атомов примесей. Забегая несколько вперед, скажем, что примеси играют колоссальную и при том во многих случаях положительную роль, определяя ряд важнейших свойств полупроводниковых кристаллов. Это обстоятельство положено в основу технологической обработки материала, называемой легированием, заключающейся в том, что в кристалл сознательно вводятся определенного рода примеси для придания ему нужных свойств.

Вводимые в кристаллическую решетку примеси могут размещаться в ней двояко. Примесные атомы могут занять места, принадлежащие основным атомам кристалла, вытеснив их из

узлов решетки и закрепившись, следовательно, в узлах. Такая примесь называется примесью замещения. Вторая возможность размещения заключается в том, что чужеродные атомы внедряются в междоузлия и там остаются. Такая примесь называется примесью внедрения.

Легко понять, что в том и в другом случае примеси служат источником дефектов в решетке кристалла. Более того, такого рода дефекты наиболее характерны. Чужеродный атом, находящийся в узле решетки или междоузлии, конечно, искажает решетку, нарушает упорядоченность ее построения, в результате чего в решетке возникают дефекты и тем более ощутимые, чем значительнее отличаются размеры чужеродного атома от основного атома кристалла.

Дефекты в решетке двойных, тройных и более сложных соединений образуются еще и от такой причины. В процессе изготовления кристаллов в условиях лаборатории очень трудно создать вещество со строго стехиометрическим соотношением, отвечающим заданной химической формуле. Почти во всех случаях в синтезированном веществе имеется или избыток, или недостаток атомов одного из компонентов. Подобное же положение существует, конечно и в природных кристаллах. Избыточные атомы вынуждены размещаться в междоузлиях, в то время как недостающее число атомов приводит или к появлению вакантных узлов, или к замещению их атомами других компонентов, которые в свою очередь оставляют свои узлы пустыми. Наличие избыточного числа атомов одного или другого компонента по своему влиянию на физические свойства полупроводников равноценно наличию атомов примеси.

Все рассмотренные выше дефекты называются точечными, потому что источником их является атом. Существуют, однако, дефекты, образованные комплексом атомов, линейные дефекты, получившие название дислокаций. Этот вид дефекта был выявлен сравнительно недавно, когда Тэйлор и Орован, пытаясь понять, почему механическая прочность кристаллов значительно меньше той, которую следовало бы ожидать согласно теориям, пришли к выводу, что в реальных кристаллах должны существовать дефекты, названные дислокациями. Существует несколько видов дислокаций, мы рассмотрим лишь один из них — краевую дислокацию. «Дефект заключается в том, что в одной части кристалла (на рис. (8, — *М. С.*) в верхней части, над горизонтальной пунктирной линией) появляется одной атомной плоскостью больше, чем в другой. „Лишняя“ атомная плоскость является, конечно, искажением решетки, причем, как видно из рис. (8, — *М. С.*), больше всего искажена та часть кристалла, которая непосредственно прилегает к краю дополнительной плоскости. По мере удаления от этого места искажения постепенно сглаживаются, так что

область сильного нарушения правильности кристалла обычно не превышает нескольких межатомных расстояний».[18]

Дислокации оказывают сильное влияние на физические свойства кристаллов и на процессы их формирования, когда идет рост кристалла из газовой или жидкой фазы.

В объеме кристалла обычно дислокации распределены совершенно хаотично и количество их может быть весьма большим, порядка 10^8—10^9 на 1 см^3. Отжиг кристалла приводит к упорядочению дислокаций.

Рис. 8. Краевая дислокация.

В последнее время теории дислокаций уделяется все большее внимание и число исследовательских работ, посвященных этому виду искажений кристалла и его проявлению в тех или иных условиях из года в год растет.

Рассмотренные виды дефектов кристаллической решетки не исчерпывают всего их многообразия. Мы сжато описали лишь наиболее типичные из них, полагая, что знакомство с ними даст читателю достаточно ясное и достаточно правильное представление о том, что такое реальный кристалл и при каких условиях он наиболее близко приближается к своей модели — идеальному кристаллу. Во многих случаях стремления исследователей направлены на изучение условий, обеспечивающих получение именно таких кристаллов, которые в возможно минимальной степени отличаются от идеальных. На этом пути достигнуты весьма крупные успехи, и колоссальный труд ученых вознагражден изумительными результатами, имеющими большое практическое значение. Достаточно указать, что сверхчистые металлы обладают такими замечательными свойствами, о существовании которых мало кто предполагал. В полупроводниковой технологической практике используются в основном лишь ярко выраженные реальные кристаллы и степень их дефектности заранее задается. Однако для придания кристаллу наперед заданных свойств экспериментатор должен манипулировать с хорошо очищенными образцами. В результате, легируя их соответствующими примесями, он получит то, что ему нужно. Таким образом, на заводах, изго-

---

[18] Там же, стр. 433, 434.

тавливающих полупроводниковые приборы, технологическая связь почти идеального кристалла с реальным — метод, дающий прекрасные результаты.

§ 4. МЕТАЛЛЫ

Все металлы характеризуются большой удельной электропроводностью, доходящей до сотен тысяч обратных омов. Так, например, удельная проводимость серебра $\sigma=6\cdot10^5$ ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Причина этой хорошей электропроводности кроется в специфических условиях связи валентных электронов атома металла с его ядром. В отличие от многих других веществ в атомах металлов не все электроны достаточно прочно связаны со своими ядрами. Электроны, входящие в состав наружных электронных оболочек, менее всего притягиваются к ядру. Существование такой слабой связи объясняется тем, что между отрицательно заряженными электронами и положительным ядром действуют кулоновы силы, быстро ослабевающие с расстоянием. Ослабление сил связи с возрастанием расстояния усугубляется еще и тем, что валентные электроны «заэкранированы» от ядра всеми электронами внутренних оболочек. Подобное положение имеет место не только в атомах металла, но и в атомах других веществ. Однако в атомах металлов существует одна особенность, резко выделяющая металлы из групп большинства других твердых тел. Эта особенность заключается в том, что в наружной электронной оболочке атома металла имеется по крайней мере один электрон, который настолько слабо связан со своим ядром, что при определенных условиях может легко отрываться от него.

Когда атомы металла находятся друг от друга на больших расстояниях, что имеет место, например, в разреженной газовой фазе, все принадлежащие им электроны, и даже наиболее удаленные от своих ядер, концентрируются вокруг них. *Газ* или *пар металла*, таким образом, состоит из *атомов*, и если среди них и попадается какое-то, весьма небольшое, количество ионов, то их присутствие объясняется тепловым движением частиц пара, в результате которого происходит их соударение.

Совершенно иная картина наблюдается, когда изолированные атомы металла объединяются в кристаллическую решетку. В этом случае электрические силы взаимодействия между сближенными атомами возрастают, валентные электроны под действием этих сил полностью отрываются от своих атомов и начинают свободно перемещаться по всему объему металла. Эти блуждающие электроны, когда-то являвшиеся собственностью конкретных атомов, теперь никому из них не принадлежат и становятся, следовательно, коллективизированными. Поведение подобных электронов в какой-то мере аналогично поведению газовых молекул, поэтому совокупность коллективизированных электронов и получила

название «электронного газа». Здесь важно подчеркнуть, что отрыв валентных электронов от своих атомов, образующих кристаллическую решетку металла, происходит без какого-либо внешнего воздействия на них.

Итак, все без исключения атомы металла, находящегося в твердом состоянии, оказываются лишенными некоторой части своих электронов. Обычно число таких электронов равно валентности данного металла.

Способность указанных электронов свободно передвигаться по всему объему металла дала основание назвать их «свободными» электронами. Этот термин подчеркивает отсутствие сил связи у таких электронов с какими-либо частицами, входящими в состав металла. При этом, конечно, под силами связи здесь необходимо понимать равнодействующую всех сил, действующих на свободный электрон.

Говоря о поведении свободных электронов в металле, необходимо подчеркнуть следующее. Движение свободных электронов в металле — процесс сложный. Совокупность всех электронов, находящихся в данный момент времени в свободном состоянии, удерживается в нем очень непродолжительное время. В течение этого времени электроны находятся вне пределов атомов и интенсивно участвуют в тепловом движении, которое сопровождается большим числом взаимных столкновений. При встрече свободного электрона с положительно заряженным ионом может произойти их слияние. Кроме того, не исключена возможность, что свободный электрон в момент встречи «прилипнет» к нейтральному атому. Иными словами, в объеме металла протекает процесс, характерный тем, что происходит как образование новых свободных электронов, так и их рекомбинация, т. е. обратное воссоединение с ионами. Существование этих противоположных процессов приводит к тому, что в любом металле концентрация свободных электронов n (их число в единице объема) всегда строго постоянна и не зависит от внешних факторов, в частности от температуры. Постоянство концентрации обусловливается тем, что в любой момент времени в металле существует динамическое равновесие между вновь возникающими свободными электронами и электронами, попавшими в состав того или иного иона.

В одном кубическом сантиметре металла имеется примерно 10^{22} атомов. Если валентность металла Z, то концентрация свободных электронов будет приблизительно равна $n=Z \cdot 10^{22}$. Концентрация свободных электронов в металле представляет собой величину, почти одинаковую для всех металлов. Различие заключается лишь в множителе, определяющем валентность данного металла, и в его удельном весе.

Существование в металлах свободных электронов имеет чрезвычайно большое значение. Благодаря им всякий металл обладает высокой электро- и теплопроводностью. Рассмотрим этот

вопрос более подробно. Заранее оговоримся, что это рассмотрение будет проведено с позиций классической электронной теории металлов, созданной Рике, Друде, Томсоном и Лорентцем. Эта теория исходит из следующих главных предположений:

1) движение электронов происходит в полном соответствии с законами классической механики;

2) взаимодействия электронов друг с другом не существует;

3) взаимодействие электронов с ионами металлической решетки сводится к обычным соударениям;

4) электронный газ ведет себя точно таким же образом, как идеальный газ, и подчиняется, следовательно, классической статистике Максвелла—Больцмана.

Эта теория, как и всякая другая теория классической физики, лишь приближенно отражает общую картину явлений. Однако она удовлетворительно и в какой-то мере в согласии с опытом объясняет основные закономерности электропроводности в металлах. Более точно отражает действительность квантовая теория металлов.

Опираясь в своих выводах на указанные допущения, электронная теория металлов оперирует со свободными электронами как с частицами идеального газа. Участвуя в тепловом движении, свободные электроны мчатся по всевозможным направлениям с колоссальной скоростью (средняя скорость примерно 10^8 см/сек.). Так как свободных электронов очень много, а тепловое движение — процесс статистический, характерный тем, что число электронов, перемещающихся в одном направлении, в среднем равно числу электронов, перемещающихся в противоположном направлении, то суммарный заряд, переносимый электронами через любое сечение металлического проводника, в отсутствие внешнего электрического поля равен нулю. В процессе беспорядочного и хаотического движения электроны испытывают многочисленные столкновения с ионами решетки. При каждом таком столкновении меняется либо величина, либо направление скорости столкнувшегося электрона, а иногда и то, и другое.

Свободные электроны металла можно уподобить рою мошкары, «висящему» в воздухе в совершенно безветренную погоду: каждая мошка движется вверх и вниз, вправо и влево, совершает сложное и запутанное движение, а рой в целом стоит на месте. Такова примерно картина теплового движения электронов в металлическом проводнике, когда к нему не приложено электрическое поле. Но представим себе, что начал дуть ветер с постоянной как по величине, так и по направлению скоростью. Рой мошкары начнет перемещаться по тому же самому направлению, по которому дует ветер. Скорость направленного движения роя в целом будет тем больше, чем сильнее ветер, в то время как скорости самих мошек относительно воздушных масс останутся прежними.

Нечто подобное происходит и со свободными электронами в твердом теле в том случае, когда к нему приложено электрическое поле. Внешнее электрическое поле сразу же меняет состояние движения электронов. Под его влиянием каждый свободный электрон приобретает дополнительную скорость, направленную от низшего потенциала к высшему, и электронный газ начинает медленно перемещаться против направления электрического поля — в проводнике возникает электрический ток. Тяжелые положительно заряженные ионы металла не участвуют в образовании электрического тока. Поэтому прохождение электрического тока по металлическому проводу не сопровождается какими-либо химическими изменениями.

Говоря о свободных электронах металла и утверждая, что именно они ответственны за возникновение электрического тока в металлических проводниках, небезынтересно вспомнить о тех исторических опытах, которые с несомненностью установили справедливость только что изложенных представлений о механизме электропроводности металлов. Этих опытов в свое время было проделано немало. Начнем с описания первого из них. В 1901 г. немецкий физик Э. Рике изготовил три цилиндра: медный, алюминиевый, медный. Основания всех трех цилиндров он сделал строго плоскопараллельными и тщательно отполировал их. Затем поставил их друг на друга и жестко скрепил. В таком положении сквозь цилиндры непрерывно пропускался постоянный ток в течение целого года. За это время сквозь цилиндры прошло 3.448.800 кулонов электричества. Если бы прохождение тока в металлах сопровождалось переносом вещества, тогда атомы металла, образующие один цилиндр, проникли бы в другой. Однако ничего подобного обнаружить не удалось. Цилиндры совершенно не изменились и сохранили каждый свой вес с точностью до ± 0.03 мг. Следовательно, опыт Рике красноречиво свидетельствовал о том, что в образовании тока ионы металла никакого участия не принимали.

Еще более убедительный эксперимент провели в 1916 г. американские физики Стюарт и Толмен. Его идея была в общих чертах высказана Л. И. Мандельштамом и Н. Д. Папалекси и независимо от них — Г. А. Лорентцем.

Схема опыта Стюарта и Толмена такова. Катушка с большим числом витков изолированной проволоки приводится в очень быстрое вращение, а затем внезапно и резко останавливается. Концы катушки с помощью специального приспособления подключаются к баллистическому гальванометру — прибору, показывающему, какое количество электричества протекает сквозь него. Если в металле на самом деле существуют свободные электроны, то после внезапной остановки катушки они должны еще некоторое время по инерции продолжать свое движение, что вызовет соответствующее отклонение гальванометра. Если же сво-

бодных электронов не существует, то в таком опыте после остановки катушки стрелка гальванометра не должна отклоняться от своего нулевого положения. Оказалось, что внезапная остановка вращающейся катушки влечет за собой появление кратковременного тока — баллистический гальванометр показывает количество электричества, протекающего сквозь него. По направлению электрического тока можно сделать заключение о том, какие заряды перемещаются в проволоке — положительные или отрицательные.

Совсем не сложный анализ показывает, что в катушке перемещаются носители отрицательного электричества. Условия опыта, измерение соответствующих величин позволяют для движущихся в проволоке по инерции электрических зарядов вычислить отношение заряда e к его массе m. Результаты вычисления в точности совпадают с численным значением e/m для электронов. Повторяя несколько раз свой опыт с катушками, намотанными из различных металлических проволок: медных, железных, серебряных и из других металлов, неизменно получаем один и тот же результат в пределах ошибок опыта. Этот результат подтверждает единую природу электронов, входящих в состав атомов любых металлов. Главное же — опыт свидетельствует о том, что в металле действительно существует некоторое количество не связанных с атомами свободных электронов, образующих при определенных условиях электрический ток.

После этого небольшого исторического экскурса вернемся к рассмотрению механизма электропроводности в металлах.

Под действием постоянной силы F, приложенной к телу с массой m, это тело приобретает ускорение $a=\frac{F}{m}$. Точно так же и электроны, двигаясь под влиянием приложенного электрического поля, по мере продвижения их в проволоке должны были бы набирать скорость. Однако на практике ничего подобного не наблюдается, и электроны при заданной разности потенциалов перемещаются вдоль проволоки с некоторой постоянной средней скоростью. Ее изменение зависит только от изменений напряженности электрического поля. И тем не менее никакого отступления от законов механики здесь, конечно, нет. Направленное движение электронов не является свободным. На своем пути электроны испытывают многочисленные столкновения с ионами решетки. На протяжении «длины свободного пробега», т. е. на пути от одного столкновения до другого, электрон движется ускоренно и увеличивает свою кинетическую энергию. В момент столкновения кинетическая энергия электрона целиком или же частично передается иону, а скорость электрона при этом соответственно уменьшается. Затем электрон снова начинает двигаться ускоренно, пока не столкнется со следующим ионом, и т. д. Каждый свободный электрон испытывает на своем пути колоссальное количество

столкновений, и при каждом столкновении скорость его направленного движения резко снижается.

Таким образом, движение свободных электронов, возникающее под действием приложенного электрического поля, происходит в условиях своеобразного трения, вызванного гигантским числом столкновений. Это трение обусловливает существование в каждом проводнике электрического, или, как его иначе называют, активного сопротивления. Поэтому при заданном значении напряженности электрического поля и определенной температуре скорость перемещения электронного газа приобретает некое постоянное значение.

Вполне надежные экспериментальные данные показывают, что средняя скорость направленного движения электронов весьма мала по сравнению с их тепловыми скоростями. Подвижность электронов в металле, т. е. величина, численно равная средней скорости направленного движения при электрическом поле в 1 в/см, не превышает нескольких десятков сантиметров в секунду. $\left(\text{Подвижность носителей тока } u=\frac{v}{E}, \text{ см}^2/\text{сек.} \cdot \text{в.}\right)$. Это означает, что средняя скорость перемещения электронов $v=uE$ при обычных разностях потенциалов, с которыми приходится иметь дело на практике, чрезвычайно мала, значительно меньше скорости пешехода.

Между тем известно, что при включении рубильника какой-нибудь электрической линии ток практически мгновенно обнаруживается на самом дальнем ее конце. Этот факт, казалось бы, противоречит только что высказанному утверждению относительно того, что скорость перемещения электронов под действием электрического поля мала.

В действительности же никакого противоречия нет. Все дело заключается в том, что с колоссальной скоростью, практически мгновенно, распространяется электрическое поле, которое, собственно, и «гонит» электроны по проводу. Создаваемое генератором электрическое поле, распространяющееся в металлической проволоке со скоростью света, в течение ничтожного промежутка времени приводит в движение все свободные электроны на всей линии, как бы длинна она ни была. Лишь поэтому при включении рубильника электрический ток практически сразу же обнаруживается на любом ее участке.

Говоря о свободных электронах, необходимо сделать одно замечание. В предыдущих рассуждениях, основанных на классической теории, подчеркивалось, что электрический ток в металле создается свободными электронами. Это, безусловно, верно. Однако, как мы теперь знаем, в эти представления нужно внести некоторое уточнение. В создании электрического тока действительно участвуют свободные электроны, но в большинстве металлов не вся их совокупность, а лишь некоторая часть. В одном металле

эта часть больше, в другом — меньше, в третьем — все наличное число свободных электронов. Это обстоятельство побудило физиков назвать ту часть свободных электронов, которая образует электрический ток, *электронами проводимости*.

При помощи самых элементарных выкладок нетрудно установить зависимость силы электрического тока в металле от некоторых величин. Однако сначала мы покажем, что тепловые скорости свободных электронов значительно выше скоростей направленного их движения, возникающего под действием электрического поля. Так как свободные электроны металла мы уподобили атомам идеального газа, то к ним, следовательно, можно применить основные законы молекулярной физики. Известно, что средняя кинетическая энергия газа при некоторой абсолютной температуре T равна

$$\frac{1}{2}mv_0^2=\frac{3}{2}kT,$$

где k — постоянная Больцмана. Отсюда следует, что

$$v_0=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3k}{m}}\sqrt{T}.$$

Подставив численные значения, получаем

$$v_0=6.7\cdot 10^5\sqrt{T}.$$

При 0° С, т. е. при 273° К, средняя скорость теплового движения электрона $v_0=1.1\cdot 10^7$ см/сек. Скорости же направленного под действием электрического поля движения, как указывалось выше, не превышают в металле нескольких десятков сантиметров в секунду (при $E=1$ в/см).

Перейдем теперь к выводам основных закономерностей тока. Предположим, что электрический ток протекает в металлической проволоке с площадью поперечного сечения S см^2. В каждом кубическом сантиметре проводника содержится n электронов проводимости. Обозначим среднюю скорость их направленного движения через v. При таких обстоятельствах плотность тока j равна

$$j=nev,$$

где e — заряд электрона.

От столкновения к столкновению электрон проходит некоторый путь, величина которого получила название длины свободного пробега. Обозначим среднюю длину свободного пробега через λ, а среднее время движения электрона на этом пути

через τ. На протяжении длины свободного пробега электрон приобретает ускорение $\frac{eE}{m}$, где eE — действующая на него сила. К моменту следующего соударения электрон приобретает свою максимальную скорость, равную

$$v_м = \frac{eE}{m}\tau.$$

Среднее же значение скорости будет в два раза меньше максимальной, т. е.

$$v = \frac{eE}{2m}\tau.$$

На протяжении одной секунды своего движения электрон претерпевает многочисленные столкновения, их число равно $\frac{v_0}{\lambda}$, где v_0 — средняя скорость теплового движения. Следовательно, $\tau = \frac{\lambda}{v_0}$. Подставив значение τ в последнюю формулу, получим

$$v = \frac{e\lambda}{2mv_0}E.$$

Следовательно, сила электрического тока $I = jS$ будет выражаться следующим соотношением:

$$I = \frac{ne^2\lambda S}{2mv_0}E,$$

или

$$I = \frac{ne^2\lambda}{2mv_0}S\frac{V_2 - V_1}{l} = \frac{V_2 - V_1}{\left(\frac{2mv_0}{ne^2\lambda}\right)\frac{l}{S}}.$$

Но это не что иное, как закон Ома: сила тока пропорциональна разности потенциалов $(V_2 - V_1)$ и обратно пропорциональна сопротивлению проводника (здесь l — его длина). Отсюда получается, что удельное сопротивление $\rho = \frac{2mv_0}{ne^2\lambda}$, а удельная электропроводность $\sigma = \frac{ne^2\lambda}{2mv_0}$. Из последнего соотношения видно, что удельная электропроводность σ возрастает с увеличением концентрации электронов проводимости n и длины свободного пробега λ. С увеличением средней тепловой скорости v_0 электропроводность уменьшается.

Величина длины свободного пробега λ неодинакова для разных металлов. Этим в основном и объясняется тот известный факт, что несмотря на то что у всех металлов практически одна и та же концентрация свободных электронов, их удельная электропроводность σ различна.

Наряду с законом Ома электронная теория позволяет вывести также и другие законы. Приведем здесь вывод закона Джоуля—Ленца, установленного в свое время чисто эмпирическим путем. Кинетическая энергия движущегося направленно под действием поля электрона перед самым его соударением приобретает максимальное значение и в момент удара вся целиком передается иону металла, увеличивая тем самым энергию кристаллической решетки. А так как электронов проводимости в металле очень много и число столкновений в единицу времени также велико, то в результате металл нагревается: работа сил электрического поля переходит в тепло. Итак, в момент столкновения направленно движущийся электрон отдает решетке энергию $\frac{1}{2}mv_м^2$. Ранее было установлено, что $v_м = \frac{e\lambda E}{mv_0}$. Следовательно,

$$\frac{mv_м^2}{2} = \frac{e^2\lambda^2E^2}{2mv_0^2}.$$

Ранее также было указано, что в одну секунду электрон, участвующий в тепловом движении, испытывает v_0/λ столкновений. Поэтому общее количество энергии, отдаваемое решетке одним электроном в единицу времени, равно

$$\frac{e^2\lambda E^2}{2mv_0}.$$

В единице объема металла имеется n электронов проводимости. Следовательно, в этом объеме за одну секунду выделяется следующее количество тепла:

$$Q = \frac{ne^2\lambda}{2mv_0}E^2.$$

Но, как ранее было показано, множитель перед E^2 есть не что иное, как удельная электропроводность σ. Тогда это выражение принимает вид

$$Q = \sigma E^2$$

и является подтверждением того, что плотность тепловой мощности, выделяемой в проводнике при протекании сквозь него электрического тока, пропорциональна удельной электропровод-

ности проводника и квадрату напряженности электрического поля. А это и есть формулировка закона Джоуля—Ленца в дифференциальной форме.

Участвуя в образовании электрического тока, свободные электроны обеспечивают высокую электро- и теплопроводность металла. Еще до создания электронной теории экспериментаторы обратили внимание на то, что чем выше электропроводность металла, тем лучше он проводит тепло. Исследуя взаимосвязь удельной электропроводности σ металла с его коэффициентом теплопроводности $\varkappa$, Видеман и Франц чисто эмпирическим путем и независимо от них знаменитый голландский физик Лорентц теоретически открыли закон, отражающий связь между σ и $\varkappa$. Согласно этому закону, отношение $\varkappa$ к σ при одной и той же температуре для всех металлов представляет собой постоянную величину, возрастающую с повышением температуры,

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = pT,$$

где T — абсолютная температура; p — коэффициент пропорциональности, не зависящий от природы металла. Само собой разумеется, что при выводе этой формулы Лорентц исходил из предположения, что в металлах перенос тепла осуществляется свободными электронами.

Если выполнить, базируясь на электронной теории, подробный вывод этого соотношения, записав его в развернутом виде, получим

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T.$$

Здесь k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона. Так как множитель перед T при всех случаях есть постоянная величина, для упрощения мы ее заменили буквой p.

Вычисленное значение $p=5.3 \cdot 10^{-9}$ удовлетворительно совпадает с наблюденными значениями для разных металлов, которые лежат в пределах от 4.6 до $5.6 \cdot 10^{-9}$.

Механизм возникновения электропроводности в металлах (взаимодействие электронов проводимости с ионами кристаллической решетки) обусловливает температурную зависимость удельного сопротивления ρ. Известно, что для металла ρ увеличивается с возрастанием температуры и уменьшается с ее понижением. Для большей части чистых металлов и в небольшом температурном интервале ρ линейно зависит от абсолютной температуры по закону

$$\rho = BT,$$

где B — коэффициент пропорциональности. Температурная зависимость ρ вытекает из самой природы электропроводности

металлов. В самом деле, с повышением температуры увеличивается интенсивность теплового движения ионов кристаллической решетки: возрастает амплитуда их колебаний, увеличивается степень беспорядка, возрастает число тепловых флуктуаций, т. е. отклонений от средних значений кинетических энергий ионов металла. Все это приводит к тому, что число столкновений электронов проводимости с ионами решетки возрастает. Следовательно, при наличии приложенного электрического поля электронам становится все труднее и труднее продвигаться вперед — возрастает активное сопротивление проводника. И, наоборот, с понижением температуры реальная кристаллическая решетка все больше и больше приближается к состоянию, характерному для идеальной решетки, уменьшается амплитуда колебаний ионов, постепенно восстанавливается степень упорядоченности в строении решетки. Вследствие этого уменьшается число столкновений ионов металла с электронами проводимости и облегчается продвижение последних вперед.

Выше было показано, что удельная электропроводность $\sigma = neu$, и отмечено, что для металлов e и n являются постоянными величинами, не зависящими от каких бы то ни было внешних факторов. Следовательно, при изменении температуры изменяется лишь подвижность электронов u: с увеличением температуры подвижность падает, а с понижением — возрастает. При очень низких температурах у металлов наступает качественно новое состояние — сверхпроводимость, характерное тем, что удельная электропроводность приобретает аномально большое значение. Следует иметь в виду, что сверхпроводящее состояние не связано с обычным увеличением подвижности вследствие постепенного понижения температуры, а обусловлено другими физическими факторами.

Таковы в самых общих чертах основные закономерности электрических свойств металлов. Классическая электронная теория не утратила своего значения и в наше время, в эпоху господства квантовых представлений. Она хорошо объясняет ряд электрических и оптических явлений. Однако она, как и любая другая классическая теория, не свободна от недостатков и внутренних противоречий. Более удовлетворительно и точно все свойства металлов описываются теорией, основанной на квантово-механических представлениях, — квантовой теорией металлов.

Так, например, она не в состоянии удовлетворительно объяснить явление сверхпроводимости и его закономерностей, наблюдаемых у многих металлов, сплавов и химических соединений. С позиций классической электронной теории металлов нельзя понять, почему атомная теплоемкость металла (отнесенная к одному грамм-атому его) составляет не 9 кал./град., а всего лишь 6 кал./град., так же как и для диэлектриков. Ведь теплоемкость металла, казалось бы, должна складываться из теплоемкости кристаллической решетки

и теплоемкости свободных электронов. Действительно, с позиций классической теории, средняя тепловая энергия одного электрона проводимости равна $3/2\ kT$. В грамм-атоме металла число таких электронов N. Следовательно, их тепловая энергия A равна

$$A = N\frac{3}{2}kT.$$

По порядку величины N равно количеству атомов в грамм-атоме, т. е. равно числу Авогадро, которое составляет $6.025 \cdot 10^{23}$ (г · моль)$^{-1}$. Поэтому

$$A = \frac{3}{2}RT,$$

где $R = 1.986$ кал./моль · град. — универсальная газовая постоянная. Таким образом, электронный газ одного грамм-атома металла должен иметь такую же теплоемкость, как и теплоемкость идеального газа при постоянном объеме, т. е. 3 кал./град. Теплоемкость же решетки того же грамм-атома металла равна 6 кал./град. «Таким образом, — пишет А. Ф. Иоффе, — казалось несомненным, что, для того чтобы нагреть на 1° грамм-атом металла, нужно затратить 6 калорий (как и у изолятора на увеличение теплового движения самих атомов) и, сверх того, 3 калории на увеличение энергии электронного газа, заполняющего металл.

«На самом же деле грамм-атомная теплоемкость металлов, как и изоляторов, близка к 6 калориям, никакого излишка в 3 калории по сравнению с изоляторами не существует.

«Это противоречие показало, что в теории электронного газа имеются недочеты».[19]

Этими двумя примерами не исчерпываются противоречия между выводами классической электронной теории металлов и опытными данными. Основная причина этих противоречий заключается в том, что введенные авторами этой теории предположения, перечисленные в начале этой главы, неправильны. Достаточно указать, что поведение электронов проводимости описывается не статистикой Максвелла—Больцмана, а квантовой статистикой, и для них справедлив закон распределения энергий Ферми—Дирака. Как вывод из квантовой статистики следует, что средняя кинетическая энергия электрона проводимости при обычной температуре чрезвычайно слабо зависит от нее, поэтому этой зависимостью можно спокойно пренебречь. Фактически же это означает, что теплоемкость электронного газа равна нулю, или, говоря более точно,

---

[19] А. Ф. Иоффе. Электрические свойства твердых тел. Лениздат, 1947, стр. 17.

вклад электронов проводимости в общую теплоемкость металла исчезающе мал.

Современная квантовая теория металлов, созданная крупнейшими физиками-теоретиками, значительно более точно отражает сложную картину явлений, протекающих и в металле, и в твердом теле вообще. Эта теория «объясняет как те факты, которые были известны раньше, так и те, которые раньше объяснить не удавалось. Противоречия в теории металлов здесь исчезают. а картина металла существенно меняется.

«Твердый металл состоит из небольших кристалликов, каждый из которых представляет собой правильно расположенную систему атомов, или, вернее, положительных ионов меди, железа и т. д., среди которых движется такое же число электронов, каждый со своей энергией, удовлетворяющей требованиям квантовой теории . . .

«Энергии взаимодействия двух частиц в твердых телах бывают, конечно, различны, но они обычно не превышают 1 электрон-вольта, а кинетическая энергия электронов в наивысшем квантовом состоянии составляет от 5 до 10 электрон-вольт. Таким образом, примерно 90% энергии металла — это энергия электронов, только 10% приходится на энергию химических связей, и еще меньшую часть (всего доли процента) составляет энергия теплового движения атомов металла.

«Из этого сопоставления ясно, что электронная атмосфера в металле определяет свойства металлов. Образование химических соединений, рост кристаллов того или другого строения определяется следующим требованием: образуется система, которая оказывается наиболее выгодной с энергетической точки зрения и которая обладает наименьшей энергией. Когда соединение происходит в мире металлов, то там главную роль играют не химические свойства их атомов, и соединения образуются не по законам валентных соотношений, а образуется система с наименьшей энергией электронов.

«Свойства металлов определяются, в первую очередь, энергетическими уровнями их электронов».[20]

Квантовая теория металлов достигла еще одного крупного успеха: на основе ее положений американские физики Д. Бардин и Шиффер и советский математик академик Н. Н. Боголюбов создали теорию сверхпроводимости — явления, открытого голландским физиком Г. Каммерлинг-Оннесом еще в 1911 г., но до недавнего времени не находившего удовлетворительной теоретической интерпретации.

Несмотря на все большие успехи, выпавшие на долю квантовой теории металлов, классическая теория жива, действует и, конечно, приносит пользу. «Было бы ошибкой считать, — пишет совет-

---

[20] Там же, стр. 18, 19.

ский физик С. Г. Калашников, — что классическая электронная теория утратила свое значение вовсе. Она позволяет во многих случаях быстро найти правильные качественные результаты и притом в наглядной форме. Более того, оказывается, что расхождения между обеими теориями тем меньше, чем меньше концентрация электронов проводимости и чем выше температура. В металлах, где концентрация электронов велика, эти различия имеют существенное значение. В ряде же других случаев, где концентрация электронов мала (электронные явления в газах, многие явления в полупроводниках), классическая электронная теория применима не только качественно, но и количественно».[21] Каждая научная теория имеет свои границы, в пределах которых она хорошо согласуется с практикой. Однако достаточно ей выйти за пределы этих границ, как могущество теории рушится как карточный домик.

§ 5. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Всего каких-нибудь сорок лет тому назад слово «полупроводники» нельзя было найти ни в одном словаре. Вряд ли многие знали о существовании веществ с подобным названием. И лишь некоторые физики только приступали к изучению их замечательных электрических свойств. Теперь каждый грамотный человек знает о существовании полупроводников и о той выдающейся роли, которую они играют в нашей жизни.

Полупроводники — весьма обширный класс веществ. По образному выражению академика А. Ф. Иоффе, «полупроводники — это почти весь окружающий нас неорганический мир». Действительно, к классу полупроводников принадлежат все окислы металлов, их сернистые соединения: окислы — Al_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O_3, ZnO, MoO_3, NbO_5, CdO, ZnO_2, BaO, $BaTiO_3$, Ta_2O_5, WO_3, Au_2O_3, Tl_2O_3, $PbCrO_4$, U_3O_8, Cr_2O_3, MnO, CoO, Co_3O_4, NiO, Cu_2O, GeO, MnO_2, Ag_2O, SnO, Tl_2O, Bi_2O_3, Cr_5O_9, Mn_2O_3, Mn_3O_4, Co_3O_4, RnO_2, IrO_2, PbO, UO_2; сульфиды — CdS, CsS, Hg_2S, Cu_2S, SnS, Sb_2S_3, Tl_2S, Bi_2S_3, Os_2S_2, PbS.

Приведенный перечень окислов и сульфидов не исчерпывает всего многообразия полупроводниковых соединений, но и этого списка более чем достаточно для того, чтобы составить себе представление о распространенности полупроводников. А если вспомнить, что большинство залежей металлов в земной коре находится не в чистом виде, а в виде соединений с другими элементами, обнаруживающими совершенно четкие полупроводниковые свойства, станет очевидным справедливость только что процитированных слов академика А. Ф. Иоффе.

Такие простые вещества-элементы, как углерод в виде графита, бор, кремний, германий, фосфор, мышьяк, селен, олово (серая

[21] С. Г. Калашников. Электричество. Изд. «Наука», М., 1964, стр. 366.

модификация), теллур — также полупроводники. Многие двойные, тройные и даже четверные сплавы металлов и их твердые растворы проявляют явные полупроводниковые свойства. К ним, например, относятся: AlSb, ZnSb, InSb, GaSb, Cs_3Sb, Mg_3Sb_2, Mg_2Sn, InP, InAs и многие другие более сложные соединения.

Значительное число соединений металлов с металлоидами принадлежит к классу полупроводников и служит объектом всестороннего изучения их электрических свойств.

По своим электрическим свойствам полупроводники занимают промежуточное место между изоляторами и металлами. Если удельная электропроводность металлов σ лежит в пределах от $6 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^5$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а электропроводность изоляторов в интервале от 10^{-10} до 10^{-20} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, то σ полупроводников находится в пределах от 10^4 до 10^{-10} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Полупроводники, следовательно, не так хорошо проводят электричество, как металлы, и не так плохо, как изоляторы, поэтому они и получили такое название. Однако вовсе не это обстоятельство определяет их замечательные электрические свойства. В основе этих свойств лежат куда более серьезные физические причины, из рассмотрения которых станет совершенно очевидным, что между металлами и полупроводниками существуют глубокие, принципиальные, качественные, а не количественные различия. Ознакомление с физикой полупроводников покажет нам, что интересующий нас класс веществ получил свое название в силу чисто исторических, а не физических причин, и что слово «полупроводники» ни в какой мере не отражает тех поистине замечательных свойств, которыми они обладают.

О существовании полупроводников ученые знали давно, но предметом их интереса были вовсе не электрические свойства полупроводников.

Известно, что твердые тела обладают различными типами проводимости. В предыдущей главе было выяснено, что возникновению электропроводности металлы обязаны свободным электронам: при наличии разности потенциалов между какими-нибудь точками металлической проволоки в ней происходит направленное перемещение электронов проводимости. Их концентрация строго постоянна и не зависит от внешних факторов.

В подавляющем числе изоляторов преобладает электролитическая проводимость. Этот факт был окончательно установлен в 1916 г. А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичевой. Изучением электрических свойств диэлектриков Иоффе начал заниматься еще в 1903 г. и на протяжении нескольких лет сделал в этой области физики ряд фундаментальных открытий. Еще в начале своей научной деятельности Иоффе считал, что носителями тока в диэлектриках являются ионы, срываемые с узлов кристаллической решетки тепловым движением.

Верна ли эта гипотеза? На первый взгляд кажется невероятным, что в твердом теле носителями тока могут быть тяжелые ионы вещества.

Вооруженный высказанной гипотезой, Иоффе ставит опыты, в которых и предполагает установить действительную картину прохождения тока сквозь кристаллы. Для того чтобы явление было выделено в чистом виде, он исследует не одно вещество кристаллической структуры, а целый ряд веществ. Среди них естественные кристаллы и искусственные, выращенные в лаборатории. Изучив большое число кристаллов разного состава, Иоффе убедился, что высказанная им гипотеза нашла прекрасное экспериментальное подтверждение: большинство исследованных им кристаллов обладало электролитической проводимостью. В образце, зажатом между двумя металлическими электродами, присоединенными к электрической батарее, протекал ток, образованный ионами.

Установление такого важного факта, что носителями тока могут быть подвижные ионы кристалла, сорванные с узлов кристаллической решетки, на первых порах казалось необычным. Поэтому каждое новое подтверждение справедливости этого экспериментально наблюденного явления укрепляло фундамент представления о механизме электропроводности, которого придерживался Иоффе. Как естественное следствие из этих представлений вытекал вывод: в кристалле, зажатом между двумя металлическими электродами, при протекании тока должны иметь место электролитические процессы, должен происходить электролиз, и наблюдатель должен обнаружить на электродах продукты разложения диэлектрика, а количество выделенных веществ в соответствии с законом Фарадея должно быть пропорционально силе тока и времени его протекания.

Действительно, еще в 1888 г. Варбург и Тегетмайер обнаружили прохождение сквозь кристаллы кварца ионов натрия и лития. Варбург объяснял это явление тем, что в природном кварце содержатся примеси Na_2SiO_3, которые являются поставщиками носителей тока.

Позднее другие исследователи наблюдали электролиз при прохождении тока сквозь диэлектрик, но все эти наблюдения производились над загрязненными кристаллами. При таких обстоятельствах нельзя было утверждать, что на электродах выделяются продукты распада самого диэлектрика. Скорее всего можно было лишь говорить о миграции ионов примесей, а не ионов, образующих основную кристаллическую решетку исследуемого кристалла. Вопрос мог бы быть однозначно решен, если бы закон Фарадея проверялся на особо чистых кристаллах, лишенных примесей. Иоффе взялся за решение этой задачи.

Для утверждения того, что на электродах действительно выделяются продукты распада диэлектрика и притом в полном

соответствии с законом Фарадея, желательно было иметь хорошо проводящий диэлектрик. Для этого Иоффе решил обратиться к исследованию чистых безводных кристаллов $NaNO_3$, KNO_3 и $AgNO_3$. Эти кристаллы «обладают рядом важных практических преимуществ. Отсутствие кристаллизационной воды позволяет исследовать их в совершенно сухой атмосфере и, следовательно, избавиться от дурной изоляции изоляционного кольца. Далее, кристаллы эти можно изучать в широком температурном интервале — вплоть до температуры плавления, а это при значительном температурном коэффициенте электропроводности приводит к возможности пропускать сильные токи, вызывающие хорошо заметные электролитические действия».[22]

Нагревая исследуемый кристалл и достигая подобным образом повышенной электропроводности, Иоффе создал таким путем оптимальные условия для наблюдения.

Свои исследования электролиза Иоффе и Кирпичева начали на кристаллах $AgNO_3$. Первый же опыт дал положительные результаты — на катоде был обнаружен слой серебра. Последующие опыты были проделаны с тем же результатом. «Результаты электролиза, — пишут авторы, — тем резче проявляются, чем большее количество электричества прошло сквозь кристалл. Легче всего оказалось обнаружить электролиз кристаллов $AgNO_3$, обладающих наибольшей электропроводностью. При температурах около 150° С между платиновыми электродами можно было в течение нескольких часов получить на катоде черный, хорошо проводящий осадок металлического серебра. Пропуская затем менее продолжительное время ток в противоположном направлении, мы получали пластинку, покрытую на обеих гранях серебром; этим плотно прилегающим покровом мы пользовались затем в качестве электродов».[23]

Итак, Иоффе и Кирпичева окончательно и бесспорно установили, что определенный класс диэлектриков обладает ионным характером электропроводности.

Впоследствии физики показали, что по характеру электропроводности все существующие диэлектрики можно четко разбить на три группы.

К первой группе относится тот именно класс диэлектрических кристаллов, который Иоффе изучал на ранней стадии своей научной деятельности, — кристаллов, обладающих ярко выраженной ионной проводимостью. К ним принадлежат $NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, LiH, NaF, NaCl, CsCl, KCl, AgCl, AgBr, AgJ, $BaCl_2$, BaF_2, $BaBr_2$, BaJ_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 и многие другие соединения.

Во вторую группу входят диэлектрики, обладающие смешанной проводимостью. В них подвижны как ионы, так и электроны.

---

[22] А. Ф. Иоффе и М. В. Кирпичева. Электропроводность чистых кристаллов. ЖРФХО, 1916, т. 48, вып. 8, стр. 292.

[23] Там же, стр. 293.

Существуют определенные экспериментальные приемы, позволяющие устанавливать не только сам характер электропроводности, но и долю электронной составляющей в электрическом токе, протекающем сквозь исследуемый образец.

Наконец, третья группа образована из диэлектриков, в которых подвижны лишь электроны. Проводимость подобных диэлектриков называется электронной.

В некоторых полупроводниках может существовать как чисто электронная, так и чисто электролитическая проводимость, а иногда и смешанная. Полупроводники с электролитической или смешанной проводимостью для технических целей непригодны. Поэтому здесь будут рассмотрены только те полупроводниковые вещества, у которых появление электрического тока обусловлено направленным перемещением электронов. В свое время эти вещества называли «электронными полупроводниками». Сейчас этот термин оставлен, и когда говорят о полупроводниках, то имеют в виду только такие вещества, в которых носителями тока являются лишь электроны.

Своеобразие электрических свойств полупроводников определяет то значительное место, которое они занимают в науке и технике наших дней. Понимание физической природы этих свойств, а также процессов, протекающих в полупроводниках при различного рода внешних воздействиях на них, даст возможность читателю оценить перспективы этого класса веществ.

Прежде всего необходимо выяснить, каковы те физические факторы, которые делают возможным появление в полупроводниках проводимости. Совершенно очевидно, что в полупроводниках электропроводность может возникнуть лишь в том случае, если будут существовать заряды, способные перемещаться в веществе, т. е. электроны проводимости.

Экспериментальные данные показывают, что подобные электроны действительно имеются в полупроводниках и что они образуют электрический ток. Но в отличие от металлов концентрация электронов проводимости n в полупроводниках сильно зависит от температуры по закону

$$n = Ae^{-\frac{B}{T}}, \tag{1}$$

где A и B — коэффициенты, определяемые видом полупроводника; T — абсолютная температура. В свою очередь величина A также зависит от температуры по закону $A \sim T^{3/2}$. Из формулы (1) видно, что с понижением температуры концентрация электронов уменьшается и, наоборот, с увеличением температуры увеличивается.

Для полупроводников, так же как и для металлов, справедливо соотношение для удельной электропроводности

$$\sigma = neu,$$

где u — подвижность носителей тока. Однако чтобы ответить на вопрос, как зависит от температуры удельная электропроводность, кроме зависимости концентрации электронов проводимости от температуры, мы должны знать также, как изменяется подвижность носителей тока в зависимости от температуры. Современная теория полупроводников дает ответы на эти вопросы. Но отвлечемся временно от теории и обратимся к опыту. Последний показывает, что удельная электропроводность полупроводников σ, точно так же как и концентрация носителей тока n, находится в сильной зависимости от температуры и что характер этой зависимости также экспоненциальный,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{B}{T}},$$

где σ_0 и B — постоянные коэффициенты, характерные для данного полупроводника.

Из этого важного экспериментального факта следует, что механизм возникновения электронов проводимости в полупроводниках резко отличен от механизма возникновения тех же электронов в металлах. Как при абсолютном нуле температуры, так и при температуре плавления концентрация электронов проводимости металла неизменна. Это означает, что на их образование тепловое движение не оказывает никакого влияния.

Принципиально иные процессы разыгрываются в полупроводниковых веществах. Главный фактор, ответственный за возникновение в них электронов проводимости, — это тепловое движение. При абсолютном нуле температуры полупроводники фактически являются изоляторами, при высоких температурах по своим электрическим свойствам они приближаются к металлам. Тщательное изучение электрических свойств полупроводников позволило понять сложные физические процессы, протекающие в них.

В отличие от атомов металла атомы полупроводников построены таким образом, что их наружные электроны достаточно сильно связаны с ядрами. Поэтому, когда изолированные атомы, сближаясь, конденсируются в твердое тело, наружные электроны продолжают входить в состав своих атомов (атомное взаимодействие, легко отрывающее валентные электроны атомов металла, здесь ничего не может сделать). Для того чтобы оторвать наименее связанные электроны (один или несколько) от атома полупроводника и превратить их в электроны проводимости, необходимо сообщить этим электронам извне некоторую энергию A, равную энергии ионизации. Эту-то энергию и сообщает тепловое движение. Получив необходимую энергию, равную или большую энергии ионизации, электрон отрывается от атома и начинает блуждать по всему объему полупроводника, становясь электроном проводимости.

Таким образом, в полупроводниках электроны проводимости возникают вследствие ионизации атомов тепловым движением. При этом следует обратить внимание на следующую важную деталь. Для разных полупроводников энергия ионизации валентных электронов лежит в пределах от 0.1 до 2.0 эв. Между тем средняя кинетическая энергия атома, участвующего в тепловом движении,

$$W = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

при комнатной температуре не превышает 0.04 эв. Следовательно, для того чтобы ионизовать атом, у которого $A = 2.0$ эв, необходима энергия, по крайней мере в 50 раз большая, чем средняя тепловая энергия атома полупроводника, находящегося при комнатной температуре. Выходит как будто, что энергии теплового движения не достаточно для освобождения электрона. На первый взгляд возникает противоречие, которое, однако, легко разрешается.

Дело в том, что тепловое движение — процесс хаотический, имеющий статистический характер, в котором участвует колоссальное число частиц. Все эти частицы обмениваются друг с другом энергиями. В таком процессе всегда существуют флуктуации, т. е. отклонения от равномерного распределения среднего значения. Эти флуктуации, существующие при любой температуре, обусловливают наличие некоторого числа атомов, обладающих энергиями порядка 1 эв и даже больше. Подобные атомы передают свою энергию валентным электронам, отрывают их и превращают в электроны проводимости.

Рассмотрим этот процесс на примере какого-нибудь полупроводника, например германия. Германий — четырехвалентный элемент, расположен в IV группе периодической системы Менделеева, имеет атомную кристаллическую решетку с гомеополярным характером сил связи. Эта решетка похожа на кристаллическую решетку алмаза (см. рис. 3). Структура кристаллической решетки германия такова, что каждый атом находится в окружении четырех ближайших соседей. Со своими ближайшими соседями каждый атом связан парно-электронной связью, о которой рассказывалось ранее. При абсолютном нуле температуры все валентные электроны (а их приходится по четыре на каждый атом) участвуют в образовании связей. В результате этого в кристаллической решетке германия нет ни единого электрона проводимости, который мог бы свободно блуждать по всевозможным направлениям и при наличии внешнего электрического поля оказаться носителем тока.

По мере повышения температуры кристалла, сопровождающегося увеличением амплитуды колебаний структурных элементов решетки и возрастанием флуктуаций, все большее число свя-

зей разрывается. Освобождающиеся в результате этого электроны становятся электронами проводимости.

Проследим за их дальнейшим поведением сначала на примере одного электрона, а потом распространим полученные данные на все электроны проводимости. Через некоторое очень непродолжительное время τ_1 свободный электрон снова войдет в состав какого-нибудь атомного остова с недостающим одним или несколькими электронами. Вместо этого рекомбинированного электрона появится какой-нибудь другой электрон, который, так же как и его предшественник, пробудет некоторое время τ_2 в свободном состоянии, а затем примкнет к какому-то иону. Затем появится третий электрон, который сможет пробыть в свободном состоянии некоторое время τ_3, после чего рекомбинирует. Затем появляется четвертый, пятый и т. д. электроны, которые в течение какого-то промежутка времени τ_N будут выполнять функции электронов проводимости, после чего снова войдут в состав атомных остовов и восстановят нарушенные тепловым движением связи. Сразу же заметим, что τ_1, τ_2, τ_3, τ_4 . . . в принципе не равны друг другу. Каждая из этих величин характеризует время, в течение которого тот или иной электрон находится в свободном состоянии, и поэтому называется «временем жизни» электрона.

Что же можно сказать о совокупности электронов, которые в данный момент времени находятся в свободном состоянии? Фактически то же, что было сказано относительно какого-нибудь одного электрона. При некоторой постоянной температуре в данном полупроводнике имеется вполне определенное число электронов N. Если физические и химические свойства полупроводника с течением времени не меняются, то и число N не претерпевает изменений, если не считать обычных и неизбежных флуктуаций (в этом случае они столь малы, что практически не приводят к сколько-нибудь заметному изменению числа электронов N). Означает ли подобный факт, что все эти N электронов строго зафиксированы и что в их составе не происходит никаких перемен? Конечно, нет. Если бы мы могли пронумеровать все валентные электроны, приписав каждому из них свой номер, а затем проследить за их местонахождением, мы убедились бы в том, что совокупность из N электронов проводимости подвергается беспрестанному обновлению. Все они, разумеется, не одновременно, а в какой-то последовательности, рекомбинируют, т. е. воссоединяются с ионами решетки. На место воссоединившихся электронов приходят другие, вновь оторвавшиеся от своих атомов.

Таким образом, в полупроводнике происходят сложные, ни на одну секунду не прекращающиеся процессы: возникновение электронов проводимости и их исчезновение. Вследствие этих процессов осуществляется динамическое равновесие между числом появляющихся электронов проводимости и числом электронов, примкнувших к ионам, поэтому при неизменной температуре

в полупроводнике всегда будет существовать постоянное число электронов проводимости, или, говоря более точно, постоянная их концентрация.

Какую роль в этих процессах играет температура? С повышением температуры возрастает число частиц с энергиями, превышающими энергию ионизации A, а следовательно, увеличивается число нарушенных связей, т. е. число оторвавшихся от атомов электронов.

Итак, вследствие существования теплового движения в полупроводниках возникают электроны проводимости, число которых беспрестанно обновляется. Каждый из них находится в свободном состоянии в течение некоего промежутка времени τ_N, где N — индекс, характеризующий тот или иной электрон. Однако нас должен интересовать не этот параметр, а время жизни совокупности электронов проводимости τ. Очевидно, что в этом случае приходится уже говорить о статистически средней величине, отражающей тот факт, что мы имеем дело не с одним объектом, а с большим их числом. И поэтому время жизни τ, которое физик-экспериментатор измеряет на опыте, представляет собой своеобразную усредненную величину.

Мы уже говорили, что в течение промежутка времени τ электрон проводимости будет блуждать в пределах границ тела. После своего «рождения» в точке K полупроводника (рис. 9) электрон, блуждая, испытает большое число столкновений с атомами. Средний путь, проходимый электроном от одного столкновения до другого, называется длиной свободного пробега l. В течение времени жизни τ электрон будет двигаться по какому-то извилистому пути, по ломаной линии, состоящей из отрезков длиной $l_1, l_2, l_3, \ldots, l_n$, где n — число отрезков. Каждый из отрезков изображает путь, проходимый электроном от одного столкновения до другого; как правило, отрезки не равны друг другу. Длина всей траектории S складывается из суммы длин отрезков $l_1, l_2, l_3, \ldots, l_n$,

$$S = \sum_{n=1}^{n} l_n.$$

По истечении времени τ, попав в точку M полупроводника, электрон воссоединится с каким-нибудь ионом. Однако до момента рекомбинации он успеет переместиться на расстояние L, соответствующее прямой от K до M (рис. 9). Расстояние L получило название диффузионной длины. Из чисто теоретических расчетов получается, что

$$L = \frac{1}{6} l.$$

Диффузионная длина носителей тока представляет собой среднюю величину, численное значение которой определяется диф-

фузионными длинами всех электронов проводимости. Значение диффузионной длины играет важную роль в решении ряда практических задач полупроводниковой электроники.

Из самого смысла понятия диффузионной длины очевидно, что она зависит от числа столкновений ν, которые претерпевает электрон за время своей жизни τ. Чем больше ν, тем меньше L. Когда к полупроводнику приложено электрическое поле, электроны проводимости приобретают подвижность u.

Посмотрим, какими величинами она определяется. На протяжении средней длины свободного пробега λ электрон под действием электрического поля приобретает ускорение

$$a = \frac{eE}{m}.$$

К концу его пробега скорость дрейфа электрона достигает некоторого значения

$$\Delta v = at = \frac{eEt}{m}.$$

Рис. 9. Длина пунктирной линии KM равна диффузионной длине электронов проводимости.

Средняя скорость на этом же пути

$$\Delta v = \frac{\Delta v}{2} = \frac{eEt}{2m}.$$

Отсюда следует, что подвижность электрона

$$u = \frac{\Delta v}{E} = \frac{1}{2}\frac{e}{m}t.$$

Число же столкновений в единицу времени

$$\nu = \frac{1}{t}, \quad \text{откуда} \quad u = \frac{1}{2}\frac{e}{m\nu}.$$

Следовательно, подвижность электронов зависит от числа их столкновений с атомами. С увеличением числа столкновений подвижность падает, и, наоборот, чем реже электроны сталкиваются, тем больше их подвижность. Выражение для подвижности электронов можно написать несколько иначе, помня, что средняя длина свободного пробега электрона $\lambda = vt$, где v — средняя скорость теплового движения. Подставив в выражение для подвижности вместо t его значение, равное

$\frac{\lambda}{v}$, получим $u=\frac{1}{2}\frac{e}{m}\frac{\lambda}{v}$. Учет статистического разброса скоростей дает более точную формулу

$$u=\frac{e}{m}\frac{\lambda}{v}.$$

Удельная электропроводность полупроводника $\sigma=enu$, но $u=\frac{e\lambda}{mv}$, откуда

$$\sigma=\frac{ne^2\lambda}{mv}.$$

В целом ряде случаев экспериментатору приходится иметь дело с диффузионными процессами, для которых необходимо знать коэффициенты диффузии. Эйнштейн вывел соотношение

$$\frac{D}{u}=\frac{kT}{e},$$

связывающее коэффициент диффузии D с подвижностью носителей тока u и температурой тела T (в этой формуле k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона). Из соотношения Эйнштейна следует, что интенсивность диффузионных процессов возрастает с увеличением u и T. В свою очередь коэффициент диффузии зависит от диффузионной длины

$$D=\frac{L^2}{\tau}.$$

В большинстве полупроводниковых веществ диффузионная длина L не превышает тысячных долей сантиметра. Для ряда практических целей крайне важно иметь полупроводники с возможно большим значением L и τ. Реализация этой задачи связана со сложными технологическими операциями. Физикам удалось разработать такие технологические приемы, которые позволяют получать монокристаллический германий, у которого при комнатной температуре $\tau=1000$ мксек., $L\approx1$ мм и $u=4000$ см²/сек. · в.

В настоящем параграфе мы пытались вскрыть основные черты механизма электропроводности полупроводников и показать, что концентрация электронов проводимости возрастает с увеличением температуры. Отсюда следует, что и омическое сопротивление так же должно зависеть от концентрации электронов проводимости, т. е. в конечном счете от температуры. Действительно, омическое сопротивление полупроводников зависит от темпера-

туры, и в отличие от металлов с повышением температуры оно уменьшается, а с понижением — увеличивается. Правда, эта зависимость не вытекает из одного лишь факта существования температурной зависимости концентрации носителей хотя бы потому, что в ней не отражена зависимость подвижности от температуры. Забегая несколько вперед, скажем, что в полупроводниках с повышением температуры подвижность носителей тока падает по закону

$$u = BT^{-p},$$

где $p > 0$; B — постоянный коэффициент.

Таким образом, с изменением температуры основные величины — концентрация носителей тока n и их подвижность u, входящие в выражение для удельной электропроводности σ, изменяются в противоположных направлениях. Если бы эти величины изменялись с совершенно одинаковой скоростью, то удельная электропроводность совершенно не зависела бы от температуры. В действительности же с возрастанием температуры скорость увеличения концентрации перекрывает скорость уменьшения подвижности. В результате электропроводность подавляющего числа полупроводников с уменьшением температуры снижается, а с увеличением — возрастает.

Законно задать теперь такой вопрос: является ли тепловое движение единственной причиной, обеспечивающей появление в полупроводнике электронов проводимости? Опыт показывает, что существуют и другие причины. Для того чтобы оторвать электрон от атома, нужно лишь затратить энергию, равную энергии ионизации, а откуда берется эта энергия и кто является ее поставщиком, не имеет абсолютно никакого значения. Поэтому, помимо теплового движения, необходимую для ионизации атома энергию может сообщить валентным электронам полупроводника электромагнитное излучение, быстролетящие элементарные частицы, сильное электрическое поле и вообще любой другой агент, обладающий нужным запасом энергии. Если величина этой энергии достаточна для ионизации атома, то выброшенный за его пределы электрон становится свободным и приобретает, таким образом, способность участвовать в образовании электрического тока.

Итак, механизм возникновения электропроводности полупроводников отличен от механизма появления электропроводности в металлах. В твердых или жидких металлах всегда имеются свободные электроны. Их не надо создавать. В *полупроводниках* же *электроны проводимости должны быть созданы* или теплом, или излучением, или бомбардирующими частицами, или каким-нибудь другим носителем энергии.

§ 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Переходя к более подробному рассмотрению природы электропроводности полупроводников, сделаем предварительно два замечания. Электрические свойства окружающих нас тел могут быть понятны лишь на основе квантовых представлений. Классическая физика, прекрасно объясняющая в определенных границах явления микромира, не в состоянии объяснить процессы, разыгрывающиеся при движении носителей тока.

Ранее уже указывалось, что с позиций квантовой механики каждый электрон, входящий в состав атома, обладает некоторой вполне определенной энергией. Однако энергетический спектр электронов не непрерывен, а имеет дискретную структуру: электроны, образующие атом, не могут обладать любой энергией, а могут находиться лишь в разрешенных энергетических состояниях. Они распределены по строго определенным энергетическим состояниям, или, как их еще называют, «уровням». При определенных условиях электрон может переходить с одного энергетического уровня на другой разрешенный уровень, но не может находиться в каком-то промежуточном запрещенном состоянии. Для классической физики подобная картина представляется совершенно абсурдной, однако результаты эксперимента подтвердили правильность квантовомеханических представлений.

Условия квантованности энергий частиц строго соблюдаются во всех без исключения атомах веществ и проявляются во многих явлениях, хорошо поддающихся наблюдению.

Второе замечание заключается в следующем. Поведение электронов и условия их существования в металлах и полупроводниках различны. «В металлах, — пишет А. Ф. Иоффе, — где число свободных электронов велико. . ., взаимодействие между ними весьма значительно. Всю совокупность свободных электронов необходимо рассматривать как одну систему, подчиняющуюся квантовой статистике Ферми. При этом оказывается, что большинство электронов, переносящих ток в металле, обладает энергиями порядка 5—10 эв.

«В полупроводниках число электронов проводимости в тысячи и миллионы раз меньше числа атомов; расстояния между соседними свободными электронами составляют десятки и сотни атомных расстояний. Поэтому преобладающее влияние на условия движения электронов имеет атомная решетка, взаимодействием же свободных электронов друг с другом часто можно пренебречь. В этом случае можно рассматривать не только всю систему электронов в целом, но и поведение отдельных электронов, движущихся среди атомов решетки. Квантовая статистика Ферми сохраняет свое значение по отношению к совокупности валентных электронов, входящих в состав атомов решетки. Небольшое же сравнительно число свободных электронов можно уподобить газу,

в среднем выравнивающему свою тепловую энергию до энергии окружающих атомов. . . . Следовательно, к электронам полупроводника с достаточным приближением применима классическая статистика, которой подчиняются и молекулы газа».[24]

После этих предварительных замечаний перейдем к рассмотрению главной темы настоящего параграфа. Представим себе, что мы имеем дело с каким-то количеством одинаковых атомов, находящихся в разреженной газовой фазе. Каждый нейтральный атом имеет в своем составе определенное число электронов и каждый электрон может обладать каким-то одним из разрешенных значений энергии. При конденсировании этих N атомов в твердое тело, кроме возникновения периодического поля, в кристалле происходит еще одно важное явление. Так как электрические поля атомов оказывают сильное влияние друг на друга, каждый уровень прежде фактически изолированного атома «расщепляется» на N близких по величине, но все же различных уровней кристалла, на каждом из которых может находиться по два электрона. Совокупность этих N уровней образует полосу, или энергетическую зону. Зоны отделяются друг от друга областями, в которых электроны в силу квантовомеханических законов не могут находиться. Эти области называются запрещенными зонами. При абсолютном нуле температуры в полупроводниковом кристалле до определенного значения энергии $E=\mu$ (о величине μ будет сказано ниже) будут чередоваться полностью заполненные электронами зоны разрешенных уровней с запрещенными зонами.

Введение новых понятий, таких как «энергетические уровни», «энергетические зоны» и т. д., требует некоторых пояснений. Прежде всего необходимо обратить внимание на то, что все эти термины отражают энергетическую, а не геометрическую сторону вопроса. Термин «энергетический уровень» обозначает определенную величину энергии, которой может обладать тот или иной электрон. Когда мы говорим, что электрон переходит с одного уровня на другой, это вовсе не означает, что электрон каким-то образом перемещается в пространстве. Этот термин отражает лишь тот факт, что электрон вместо прежнего значения энергии приобрел какое-то более высокое или, наоборот, более низкое. Когда мы говорим, что на таком-то уровне находится электрон, то это лишь выражает тот факт, что электрон обладает определенным значением энергии.

Утверждая, что энергетический уровень расположен там-то, мы хотим лишь сказать, что численная величина энергии электрона, когда он попадает на этот уровень, имеет вполне конкретное значение. В фразе «расстояние между уровнями 10^{-10} эв» под

---

[24] А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957, стр. 79.

словом «расстояние» следует понимать не обычное геометрическое расстояние, а лишь тот факт, что численное значение энергии электрона, находящегося на данном уровне, отличается от энергии электрона, находящегося на соседнем уровне, на 10^{-10} эв.

Точно так же, когда говорят об «областях энергии», или «энергетических зонах», следует совершенно ясно представлять себе, что речь идет не о каких-то пространственных зонах, занимающих какой-то объем кристалла. Здесь — это условная форма выражения, за которой скрывается совершенно четкий и ясный физический смысл. Под энергетической зоной понимают совокупность близко расположенных друг к другу энергетических уровней электрона.

Если возможные энергии электрона, выраженные в каких-то единицах, отложить на оси ординат и каждое значение энергии отметить черточкой (рис. 10), то получится набор черточек, расположенных снизу вверх. Таким образом, энергетическая зона не имеет никаких пространственных размеров, а представляет собой понятие, отражающее тот факт, что электрон кристалла может обладать энергиями, заключенными в определенных пределах. Этими пределами являются нижняя и верхняя границы зоны, обычно откладываемые на вышеприводимой энергетической диаграмме.

Еще ранее было показано, что наиболее близкие к ядру электроны внутренних оболочек настолько прочно связаны со своими ядрами, что в обычных условиях не могут покинуть пределы атомов и поэтому не имеют возможности превратиться в электроны проводимости. В силу этого электропроводность полупроводников возникает лишь за счет валентных электронов. При абсолютном нуле температуры все электроны кристалла занимают наинизшие уровни и распределяются на них в соответствии с принципом Паули. Однако, помимо основных уровней, в кристалле существуют так называемые уровни возбуждения, с более высокими значениями энергии. Естественно, что сами по себе электроны не смогут перейти со своих уровней на более высокие. Для подобного перехода нужно извне сообщить электронам необходимое количество энергии.

Обратимся к рассмотрению энергетического спектра валентных электронов твердого тела. Структура спектра будет различной для металла и полупроводника. При этом могут представиться две возможности. Одна из них заключается в том, что основная зона заполнена лишь частично. При абсолютном нуле температуры все валентные электроны занимают наинизшие энергетические уровни, а более высокие, находящиеся в пределах зоны, остаются незанятыми. Подобное положение имеется у щелочных металлов. Вторая возможность сводится к тому, что к основной зоне непосредственно примыкает или даже перекрывает ее зона возбужденных уровней. При абсолютном нуле температуры все

валентные электроны заполняют основную зону, а свободной остается примыкающая к ней или перекрывающая ее зона возбужденных уровней. Таким образом, во всех металлах и их сплавах основная зона может быть заполнена лишь частично. Если же она способна заполняться полностью, тогда к ней примыкает или даже ее перекрывает зона возбужденных уровней. Это важнейшее обстоятельство и обусловливает высокую электро- и теплопроводность металлов и металлических сплавов. Из теории и результатов эксперимента известно, что энергетическое «расстояние» между отдельными уровнями, входящими в состав разрешенной зоны, примерно равно 10^{-23} эв. Это число определяется тем, что ширина зоны не превышает нескольких электронвольт, а число атомов в одном кубическом сантиметре порядка 10^{23}. Таким образом, если расстояния между отдельными уровнями зоны порядка 10^{-23} эв, то без каких бы то ни было натяжек можно полагать, что энергетический спектр в границах самой зоны практически непрерывен. А это означает, что находящиеся в ней электроны могут легко и свободно перемещаться, переходя с одного уровня на другой, но, разумеется, не выходя за пределы зоны. Если все уровни зоны заняты электронами, то последние могут лишь меняться местами.

Рис. 10. На оси ординат отложены возможные значения энергии электронов.

Почему электрону легко перейти с одного уровня на другой, если расстояние между ними не превышает 10^{-22}—10^{-23} эв? Потому, что средняя тепловая энергия атома, равная $3/2\ kT$, при комнатной температуре составляет величину порядка 0.04 эв, т. е. величину, во много раз большую, чем расстояние между двумя соседними уровнями зоны.

Возможность легкого перехода с одного уровня на другой, когда расстояние между ними не превышает 10^{-22} эв, объясняет нам возникновение электропроводности в металле, у которого при абсолютном нуле температуры основная зона *1* (рис. 11, *а*) целиком заполнена электронами, а непосредственно перекрывающая ее или примыкающая к ней зона возбужденных уровней *2* абсолютно свободна. В рассматриваемом случае электроны заполненной зоны имеют полную возможность легко перейти на свободные уровни возбужденной зоны. Если к металлу приложить электрическое поле, то под его влиянием электроны начнут двигаться направленно вдоль поля, от низшего потенциала к высшему. При этом они будут менять свою энергию, переходя с уровней основной, заполненной при абсолютном нуле температуры зоны на более высокие уровни перекрывающей ее возбужденной зоны. В результате этих процессов в металле возникает электропроводность.

Перейдем теперь к рассмотрению энергетического спектра валентных электронов полупроводников. Как уже неоднократно подчеркивалось, электропроводность последних также обусловливается лишь валентными электронами. Их энергетический спектр состоит из основной зоны разрешенных уровней, запрещенной зоны и свободной зоны. При абсолютном нуле температуры основная зона *1* (рис. 11, *б*) целиком заполнена валентными электронами. На каждом из ее уровней находится по два электрона с противоположно направленными спинами. Над ней располагается запрещенная зона, а еще выше — свободная зона *2*, получившая название зоны проводимости.

Если к полупроводнику, находящемуся при абсолютном нуле температуры, приложить внешнее электрическое поле, никакого тока не возникнет — при указанных условиях полупроводник будет вести себя как идеальный изолятор. Это происходит потому, что находящиеся в основной, заполненной зоне электроны не могут участвовать в образовании тока, так как не могут выйти за пределы зоны, т. е. изменить свое энергетическое состояние. Они не могут ее покинуть без внешнего воздействия. В лучшем случае они могут лишь перейти с одного уровня на другой, не выходя за пределы границ основной зоны. Но такой переход никак не скажется на общем состоянии всех электронов.

Рис. 11. Энергетические диаграммы спектра валентных электронов.

а — металла; *б* — полупроводника; *в* — изолятора.

Что же нужно для возникновения электропроводности в полупроводнике? Для этого необходимо, чтобы электроны имели возможность повысить свое энергетическое состояние, т. е. перейти на более высокие уровни. Но в основной зоне все уровни заняты, и поэтому электронам некуда переходить. Существует лишь единственная возможность — переход некоторого числа электронов из сплошь заполненной зоны в свободную, где они приобретут способность перемещаться под действием внешнего электрического поля. В противном случае даже при наличии электрического поля никакой проводимости возникнуть не может. Однако для такого перехода в зону проводимости электрон *должен преодолеть энергетический барьер*, т. е. изменить свою энергию на величину, равную ширине запрещенной зоны ΔE (рис. 11, *б*).

Итак, мы установили важный факт, имеющий глубокое принципиальное значение: без затраты внешней энергии перемещение электронов в зону проводимости невозможно, а следовательно, невозможно и возникновение электрического тока. Сопоставляя электрические свойства металлов и полупроводников, а это сопоставление значительно легче и нагляднее проводить на основе анализа характера энергетического спектра электронов, мы видим, что между ними существует не только *количественное* различие, а главным образом *качественное*. Это принципиальное различие, отличающее полупроводник от металла, заключается в том, что в энергетическом спектре валентных электронов полупроводника имеется запрещенный участок энергии шириной ΔE, где величина ΔE для разных полупроводников имеет значения от нескольких десятых до 2.0 эв. В энергетическом спектре валентных электронов металла, где зоны перекрываются или примыкают друг к другу, такого участка нет.

Какое же место в этом ряду отведено изоляторам? Ответ на этот вопрос становится теперь очевидным. Никаких *принципиальных* различий между полупроводниками и изоляторами не существует, есть только отличия чисто *количественные*. Изоляторы — это такие вещества, которые характерны тем, что в энергетическом спектре их валентных электронов имеется запрещенный участок энергии ΔE, по своей величине превышающий 2.0 эв (рис. 11, *в*). Само собой разумеется, что цифра 2.0 эв является чисто условной.

С позиций зонных представлений целесообразно и, по-видимому, правильно все твердые тела делить на две существенно отличные друг от друга группы — металлы и полупроводники. Что же касается веществ, которые принято называть изоляторами, то в действительности они представляют собой частный случай полупроводников, у которых при комнатной температуре ширина запрещенной зоны ΔE велика по сравнению с kT.

Заканчивая настоящий параграф, остановимся на нескольких терминологических вопросах. Разрабатывая зонную теорию полупроводников, физики приняли специфическую терминологию, нашедшую теперь широкое распространение. Эта терминология требует пояснений. Приведем некоторые примеры. Основную энергетическую зону валентных электронов, полностью занятую электронами при абсолютном нуле температуры, принято называть *валентной*, *занятой* или *заполненной* зоной. Между тем в реальных условиях, т. е. при всех температурах, отличных от 0° К, эта зона, как будет показано ниже, всегда заполнена лишь частично. Поэтому, когда говорят о занятой, или заполненной, зоне, всегда нужно иметь в виду, что в данных условиях эта зона вовсе не занята полностью, а заполняется лишь при абсолютном нуле температуры. Совершенно аналогично и зону возбужденных уровней принято называть *зоной проводимости*, или *свободной* зоной.

Первый термин не вызывает возражений, что же касается второго, то по поводу него нужно сказать следующее. Эта зона бывает буквально свободной только при абсолютном нуле температуры. При всех остальных температурах она всегда частично занята. Указанные термины отличаются лаконичностью и удобны в обращении.

§ 7. СОБСТВЕННАЯ И ПРИМЕСНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В предыдущем параграфе была проведена достаточно четкая грань между металлами и полупроводниками в отношении механизма возникновения электропроводности. Наличие в энергетическом спектре валентных электронов полупроводника запрещенного участка энергии шириной ΔE вскрывает природу появления в свободной зоне электронов проводимости. Ясно, что лишь наличие теплового движения и тепловых флуктуаций обеспечивает при всех, отличных от абсолютного нуля, температурах переброс некоторого количества электронов из валентной зоны в зону проводимости. Благодаря тепловому возбуждению электронов, этому основному фактору, обеспечивающему возникновение электропроводности, приложенное к полупроводнику электрическое поле вызывает в его цепи появление электрического тока. Сила этого тока в значительной степени зависит от температуры, так как с ее ростом увеличивается интенсивность теплового движения и, следовательно, возрастает число электронов, попадающих в зону проводимости. Как было показано раньше, число электронов проводимости находится в экспоненциальной зависимости от обратной температуры и от ширины запрещенной зоны ΔE

$$n = Ae^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; A — некая величина, которая, согласно квантовой теории, равна

$$A = 2\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}.$$

Здесь h — постоянная Планка.

Таким образом, развернутое выражение для температурной зависимости n будет иметь следующий вид:

$$n = 2\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

В свою очередь и удельная электропроводность полупроводников σ зависит от температуры примерно так же, как и концентрация носителей тока n

$$\sigma \approx \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где коэффициент σ_0 можно считать постоянной величиной, численное значение которой для ряда полупроводников равно 10^5.

Мы отметили, что σ зависит от температуры примерно так же, как и n. Слово «примерно» фигурирует потому, что $\sigma = eni$, а подвижность электронов u тоже является функцией от температуры. Но, как это будет показано ниже, u зависит от температуры значительно слабее, чем σ.

Закон этой зависимости для ряда полупроводников описывается следующим соотношением:

$$u = BT^{-p},$$

где показатель степени p для различных типов полупроводников принимает различные численные значения. Так, например, для полупроводника с атомной решеткой $p = 3/2$. Подставив значения n и u в выражение для σ, получим

$$\sigma = eun = eBT^{-p} \cdot 2\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Объединив все постоянные величины, введем обозначение

$$C = eB2\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

тогда

$$\sigma = CT^{(3/2-p)} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Когда $\Delta E \gg kT$, экспоненциальный множитель имеет более сильную зависимость от T, чем множитель $T^{(3/2-p)}$, а для полупроводников с атомной решеткой, характерных тем, что у них $p = 3/2$, множитель $T^{(3/2-p)} = 1$. Следовательно, без особой натяжки можно утверждать, что

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

поэтому эту формулу мы можем считать в определенных границах точной. Из самого смысла температурной зависимости σ следует,

что σ_0 представляет собой удельную электропроводность полупроводника σ при $T=\infty$, т. е. при таких условиях, когда все валентные электроны диссоциированы.

Выяснив роль теплового движения в механизме электропроводности полупроводников, перейдем теперь к рассмотрению тех факторов, которые оказывают влияние на величину самой электропроводности. Среди них на первое место необходимо поставить примеси, т. е. атомы других элементов. Характерно, что уже ничтожные примеси чрезвычайно сильно, иногда в десятки миллионов раз, увеличивают удельную электропроводность полупроводников. Например, примесь одного атома индия на 10^8—10^9 атомов германия заметно сказывается на величине и характере электропроводности последнего. В металлах наблюдается обратная картина: введенные в металл примеси снижают их удельную электропроводность. Действительно, как ранее было показано, удельная электропроводность металла $\sigma=\frac{ne^2\lambda}{2mv}$. Следовательно, величина σ в основном определяется длиной свободного пробега λ. В чистых металлах длина свободного пробега обратно пропорциональна абсолютной температуре T: $\lambda \sim \frac{1}{T}$. В сплавах и загрязненных металлах величина λ обратно пропорциональна концентрации примеси $n_{\text{пр}}$ и слабо зависит от температуры: $\lambda \sim \frac{1}{n_{\text{пр}}}$. Поэтому с увеличением степени загрязненности металла его удельная электропроводность $\sigma=\frac{ne^2\lambda}{2mv}$ уменьшается.

Для того чтобы понять физическую сущность роли примесей, обратимся вновь к анализу энергетического спектра валентных электронов полупроводника и мысленно проделаем несколько химических экспериментов. Возьмем какой-нибудь совершенно чистый полупроводник, например германий, и введем в его решетку небольшое количество атомов сурьмы. Измерив после этого его удельную электропроводность, мы убедимся в том, что она возросла. Как объяснить этот факт, помня, что и в этом случае удельная электропроводность $\sigma=eni$? Если считать, что от введения небольшого количества примесей подвижность электронов u не изменилась, то остается предположить, что изменилась концентрация электронов n. Попробуем понять, почему это могло произойти. Количество электронов проводимости, т. е. всех тех электронов, которые попали в свободную зону, определяется рядом факторов, в том числе температурой T и величиной ΔE. В нашем опыте температура не менялась. Что же касается ширины запрещенной зоны ΔE, то для данного полупроводника и одной и той же температуры она также не меняется. Остается допустить, что энергетические уровни валентных электронов введенной примеси располагаются вблизи дна зоны прово-

димости, попадая, таким образом, внутрь запрещенной области (рис. 12, *б*). Вот к этому-то выводу и пришли физики при попытке понять роль примесей в электропроводности полупроводников.

В силу ряда физических причин на переход электронов примесей в зону проводимости нужно затратить меньшее количество энергии, чем на переход в ту же зону валентных электронов атомов полупроводника. Поэтому энергетические уровни электронов примесей и попадают внутрь запрещенной зоны. Следовательно,

Рис. 12. Расположение энергетических уровней электронов примесей.

а — беспримесный полупроводник; *б* — полупроводник с донорными уровнями; *в* — полупроводник с акцепторными уровнями.

для перехода в свободную зону примесные электроны должны преодолеть не всю ширину запрещенной зоны ΔE, а барьер ΔE_1, который заведомо меньше ΔE (рис. 12, *б*).

При температурах, отличных от абсолютного нуля, примеси отдают свои электроны в свободную зону, и тем интенсивнее, чем выше температура полупроводника, в соответствии с формулой

$$n_э = A_э e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}.$$

Такие примесные уровни называются *донорными уровнями*, а сами атомы примеси — *донорами*.

Рассмотренный тип примесей характерен тем, что его атомы являются поставщиками электронов в зону проводимости. Помимо этого сорта примесей, существует еще один, получивший название *акцепторной* примеси. Акцепторные уровни также располагаются в запрещенной зоне, но вблизи верхнего края заполненной зоны. С повышением температуры происходит следующий процесс. Получая от теплового движения энергию, электроны приобретают

способность покидать валентную зону. Они могут в принципе перейти в свободную зону, но для этого должны преодолеть барьер ΔE. Поэтому вследствие флуктуаций атомов и электронов при тепловом движении электрон с большей вероятностью перейдет с уровня заполненной зоны на примесный акцепторный уровень, чем на уровень в свободную зону, поскольку барьер ΔE_2 (рис. 12, *в*) от верхнего края заполненной зоны до уровней акцепторной примеси значительно меньше барьера ΔE. Итак, на уровни акцепторной примеси перейдет значительно большее число электронов, чем при тех же условиях в свободную зону. И чем выше температура, тем большее число электронов будет переходить из заполненной зоны на примесные акцепторные уровни в соответствии с формулой

$$n_д = A_д e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}}.$$

Если к полупроводнику с акцепторными примесями приложить внешнее электрическое поле, то появится электрический ток. Как мы увидим ниже, в этом полупроводнике носителями тока будут являться в основном положительные заряды. Оказывается, что переход электронов из заполненной зоны на акцепторные примесные уровни дает возможность оставшимся в заполненной зоне электронам также принимать участие в электропроводности. В самом деле, если в заполненной зоне появляются вследствие ухода оттуда электронов свободные уровни, то вполне естественно, что на эти уровни начнут под действием внешнего электрического поля переходить другие электроны той же зоны — возникает своего рода эстафетный механизм проводимости.

Следовательно, частичный уход электронов из заполненной зоны создает условия для передвижения электронов, оставшихся в этой зоне, с более низких уровней на более высокие, в пределах самой зоны. К чему приводит возможность перемещения электронов в заполненной зоне? Отвечая на этот вопрос, академик А. Ф. Иоффе говорил: «Если из заполненной зоны ушло какое-то число электронов, тогда уже эта зона заполнена не сплошь; в ней остается некоторое количество свободных мест, „пустых“ уровней. Теперь для оставшихся там электронов полного запрета изменять свое движение нет, появляется какая-то возможность их перемещения. Представляя себе, что где-то в пространстве электрон ушел и его место осталось свободным, мы говорим: вместо ушедшего электрона образовалась „дырка“, „пустой уровень“. Эта „дырка“ может быть заполнена одним из ближайших соседних электронов, находившихся справа, слева, сверху или снизу. Если существует внешнее электрическое поле, которое гонит все электроны в направлении от отрицательного полюса к положительному, то естественно, что „дырка“ чаще всего будет заполнена тем электроном, который к ней приходит под действием поля. „Дырка“

будет заполнена, но тогда освободится то место, которое только что занимал электрон, т. е. появится новая „дырка“, скажем, слева. Это место снова будет заполнено электроном, находящимся слева, и т. д. . . .

«Если мы проследим за перемещением свободного места, то заметим, что оно движется навстречу входящим в данную зону электронам. Следовательно, если электрон движется в данном поле справа налево, то свободное место, заполняемое электронами, перемещается им навстречу, т. е. слева направо. Свободное место будет двигаться в данном электрическом поле так, как двигался бы положительный заряд. На самом деле мы не думаем, что двигаются положительные заряды; двигаются электроны, и двигаются всегда в ту же сторону. Но в нижней зоне движение соответствует перемещению положительного заряда (мы часто говорим „положительной дырки“). В верхней же зоне процесс вполне соответствует движению свободного отрицательного заряженного электрона.

Не следует придавать этой аналогии буквального смысла. Конечно, движутся электроны, никаких других свободных зарядов в полупроводнике не имеется. Действительно, если привести в быстрое вращательное движение проводник с „дырочным“ механизмом проводимости и внезапно его затормозить, то появляющийся ток соответствует движению по инерции отрицательных электронов, а не условно введенных положительных „дырок“».[25]

На первый взгляд может показаться, что вышеизложенные представления о движении «дырок», как будто оправданные с позиций теоретического решения проблемы, на самом деле необоснованы и представляют собой лишь остроумный прием. В действительности это не так. Многочисленные физические явления позволяют наблюдать внешние проявления дырок, которые ведут себя аналогично положительным зарядам. С другой стороны, физико-химическое изучение полупроводников показывает, что, помимо электронных полупроводников, существует не меньшее количество *дырочных*, и мы можем великолепно изготавливать как те, так и другие. Нельзя, правда, не признать, что всей этой картине недостает наглядности, но тем не менее она отражает действительность.

Таким образом, мы познакомились с двумя механизмами электропроводности — *электронным* и *дырочным*. Первый имеет место тогда, когда в полупроводник введены *донорные* примеси, отдающие свои электроны в свободную зону. Электронный механизм проводимости обусловливается, следовательно, движением электронов в этой зоне. Дырочная проводимость возникает при введении в кристаллическую решетку полупроводника *акцептор-*

---

[25] А. Ф. Иоффе. Полупроводники в физике и технике. Наука и техника, 1939, № 6.

ных примесей и соответствует движению электронов или положительных дырок в заполненной зоне. Электроны и дырки принято называть *носителями заряда*.

Возможен третий тип проводимости — *смешанный*. Он наблюдается в полупроводниках, в которых введены как донорные, так и акцепторные примеси.

И, наконец, существует еще один тип проводимости, называемый *собственным*, которым обладают беспримесные полупроводники.

Таким образом, в зависимости от характера примеси устанавливается определенный тип проводимости. Практически можно приготовить чистые, беспримесные полупроводниковые вещества. Каков же механизм проводимости подобного полупроводника?

При всех температурах, отличных от 0° К, тепловые флуктуации перебрасывают электроны из заполненной зоны в свободную, где они становятся электронами проводимости. Одновременно с появлением электронов в свободной зоне в заполненной возникает точно такое же количество дырок, которые под действием приложенного к полупроводнику электрического поля способны перемещаться, создавая тем самым «дырочный» ток. По мере повышения температуры все большее количество электронов и дырок начинает участвовать в электропроводности, при этом электроны будут двигаться против поля, а дырки — по направлению поля. Первые создадут электронный ток $I_э$, вторые — дырочный $I_д$. Так как в рассматриваемом случае концентрации электронов и дырок равны друг другу, проводимость полупроводника по своему типу будет смешанной, и суммарный ток I окажется равным

$$I = I_э + I_д.$$

Известно, что $I_э = en_-u_-SE$, а $I_д = en_+u_+SE$, тогда $I = en_-u_-SE + en_+u_+SE$. Здесь n_- и n_+ — соответственно концентрации электронов и дырок; e — абсолютное значение заряда электрона и дырки; u_- и u_+ — соответственно подвижности электронов и дырок; S — площадь поперечного сечения полупроводника; E — напряженность электрического поля.

Электронная и дырочная части суммарного тока I не равны друг другу, так как, несмотря на одинаковые концентрации электронов и дырок, подвижности у них различны — у электронов больше, а у дырок меньше; поэтому $I_э > I_д$. Иными словами, у чистого, беспримесного полупроводника в слабой форме выражено преобладание электронной составляющей над дырочной.

При рассмотрении типов электропроводности полупроводников — электронном, дырочном, смешанном, собственном — имелись в виду идеализированные случаи.

Однако действительность многообразнее схемы. Описывая природу электропроводности полупроводников, мы концентри-

ровали внимание читателя на главном, умышленно опуская при этом второстепенное. В чем же оно заключается?

Начнем с электронного полупроводника. При невысоких температурах электрический ток в нем обусловливается главным образом электронами, но не только ими. При всех отличных от абсолютного нуля температурах в электронном полупроводнике в качестве носителей заряда служат также и дырки, но по сравнению с электронами их до поры до времени значительно меньше. Каково их происхождение? Во время теплового заброса электронов с донорных уровней в свободную зону в нее также забрасываются и электроны из заполненной зоны, вследствие чего и образуются дырки. Но так как $\Delta E_1 < \Delta E$ (см. рис. 12), то и концентрация дырок $n_д$ в электронном полупроводнике будет меньше концентрации электронов $n_э$. Следовательно, главными носителями заряда в электронном полупроводнике в некотором температурном интервале являются электроны, однако, помимо них, имеются также и дырки, но в значительно меньшем количестве.

Нечто аналогичное наблюдается и в дырочном полупроводнике. Наличие в нем акцепторных уровней приводит к возникновению дырок. Однако электроны заполненной зоны переходят не только на акцепторные уровни, но также и в свободную зону, правда, в значительно меньшем количестве. Поэтому главными носителями заряда в дырочном полупроводнике являются дырки, но, помимо них, существуют также и электроны.

Таким образом, во всех без исключения полупроводниках всегда имеются носители тока обязательно обоих знаков: дырки и электроны. Очень часто в практических условиях это обстоятельство игнорируется, так как оно в большинстве случаев не является существенным. В отношении же чисто физических представлений о механизме проводимости полупроводников только что сделанные поправки должны создать более полную картину.

В зависимости от механизма проводимости полупроводники можно классифицировать следующим образом. Беспримесные полупроводники, обладающие собственной проводимостью, называются *собственными* полупроводниками. Полупроводники, в кристаллическую решетку которых введены те или иные примеси и которые имеют примесную проводимость, получили название *примесных* полупроводников. Полупроводники с донорной примесью называются *электронными*, или *n-полупроводниками*, а с дырочной примесью — *дырочными*, или *p-полупроводниками*.[26]

Носители заряда, генерируемые тепловым движением, называются *равновесными*. В основе этого термина лежит чисто физический фактор — постоянство числа носителей заряда при заданной температуре полупроводника. В соответствии с этим обстоя-

---

[26] От двух английских слов: negative — отрицательный и positive — положительный.

тельством концентрацию тепловых носителей также принято называть *равновесной*. Термины эти оправданы еще и потому, что, как ниже будет показано, электроны, так же как и дырки, могут возникать в полупроводнике и под влиянием иных факторов, допустим светового воздействия. В этом случае, как, впрочем, и в остальных других, возникающие носители заряда не находятся в состоянии термодинамического равновесия, а потому и называются *неравновесными*.

Рис. 13. Температурная зависимость концентрации носителей в примесном полупроводнике.

I — область собственной проводимости; *II* — область температур, в которой все примесные атомы ионизованы, а собственная проводимость еще не началась; *III* — область примесной проводимости.

Установление природы возникновения электропроводности полупроводников позволяет нам сделать один важный вывод. Характер проводимости каждого реального полупроводника определяется, помимо примесей, и его температурой. При сравнительно низких температурах электропроводность обусловливается главным образом примесями.

При этих температурах в случае *n*-полупроводника электроны переходят в свободную зону как с уровней донорных примесей, так и из валентной зоны. С повышением температуры число электронов, поставляемых заполненной зоной и уровнями примесей, возрастает. До тех пор, пока примесные уровни еще не истощены, эмиссия электронов с этих уровней преобладает. Наконец, наступает такой момент, когда ресурсы электронов на уровнях примесей полностью исчерпаны и поставщиком электронов в свободную зону служит лишь заполненная зона. С этого момента, определяемого вполне конкретной для каждого полупроводника температурой T_1, будет наблюдаться одно из следующих явлений:

Рис. 14. Температурная зависимость концентраций носителей для ряда образцов с различным содержанием примесей ($N_1 < N_2 < N_3 \ldots$).

1. У большинства известных нам полупроводников при температуре T_1 вступает в силу собственная проводимость, и дальше электропроводность обусловливается забросом электронов из валентной зоны в свободную.

2. У некоторых полупроводников, когда температура их достигает значения T_1, собственная проводимость может быть еще исчезающе малой, а все электроны с донорных уровней уже перешли в зону проводимости, следовательно, примеси полностью истощены и не могут поэтому далее поставлять электроны. Это обстоятельство приводит к тому, что при дальнейшем повышении температуры до некоторого значения T_2 концентрация электронов проводимости будет практически постоянной, а значение электропроводности даже начнет уменьшаться вследствие увеличения рассеяния электронов на колебаниях решетки. С увеличением температуры выше T_2 начнет, наконец, проявляться собственная проводимость.

Таким образом, «температурная зависимость концентрации свободных электронов в широком интервале температур будет иметь такой вид, как на рис. (13, — *М. С.*); при высоких температурах примесный проводник становится собственным, и наоборот.

«Как видно, при некоторой концентрации примесей (кривая N_4) (рис. 14, — *М. С.*) горизонтальный участок на кривой исчезает; это значит, что возбуждение электронов из валентной зоны началось раньше, чем исчерпались электроны на примесных уровнях. При дальнейшем повышении содержания примесей наклон прямой на участке примесной проводимости начинает уменьшаться — энергия активации примесных электронов начинает падать и, наконец, с некоторой концентрации (N_8) обращается в нуль. Концентрация свободных электронов остается постоянной от самых низких температур до температур, при которых начинается собственная проводимость. Такие вещества называются *полуметаллами*; при низких температурах они ведут себя как металлы (так как n=const, то электропроводность падает с ростом температуры за счет уменьшения подвижности), при высоких — как полупроводники.

«Содержание примесей, при котором примесный полупроводник превращается в полуметалл, для различных материалов различно, но в большинстве случаев колеблется в пределах от 0.05 до 0.5%, что соответствует концентрации электронов 10^{18}—10^{19} см$^{-3}$».[27]

Аналогичные процессы, очевидно, происходят и в дырочном полупроводнике, с той лишь разницей, что с повышением тем-

---

[27] Л. С. Стильбанс. Основные представления физики полупроводников. В кн.: Органические полупроводники. Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 20, 21.

пературы акцепторные уровни постепенно насыщаются электронами, пока, наконец, не прекратят их принимать. До этого момента в дырочном полупроводнике превалирует примесная проводимость. Таким образом, при сравнительно *низких* температурах каждый реальный полупроводник обладает преимущественно *примесной* проводимостью. При сравнительно *высоких* температурах его проводимость становится *собственной*.

Говоря о влиянии температуры на характер электропроводности, мы употребили выражение «реальный полупроводник», так как на практике в большинстве случаев имеют дело не с совершенно чистыми полупроводниками, обладающими строго собственной проводимостью, а с примесными полупроводниками. Для ряда практических задач крайне необходимы совершенно чистые полупроводниковые вещества. Получение подобных веществ сопряжено с весьма трудоемкими технологическими процессами, значительно удорожающими стоимость чистых препаратов. И все же в результате этих сложных процессов не удается получить идеально чистые вещества, не имеющие ни единого атома примеси. В процессе синтеза полупроводниковых соединений или при получении элементарных полупроводниковых веществ в них вносятся «загрязнения» самой аппаратурой, поэтому создание более или менее чистых веществ является серьезной проблемой.

Кроме посторонних атомов, введенных в кристаллическую решетку полупроводника, такое же влияние на характер его электропроводности оказывают излишние атомы элементов, образующих этот полупроводник. Обычно избыточное количество атомов *металла* приводит к *электронной* проводимости, а избыточное количество атомов *металлоида* сообщает полупроводнику *дырочную* проводимость. Так, например, в сернистом таллии (Tl_2S) и в сернистом свинце (PbS) избыток атомов металла приводит к электронной проводимости, а избыток атомов серы обусловливает дырочную проводимость.

Как тот, так и другой вид электропроводности определяется типом введенных в кристаллическую решетку полупроводника примесей. При некоторой заданной температуре в 1 см^3 примесного полупроводника существует некоторое количество электронов $n_э$ и дырок $n_д$. Теория показывает, что между концентрациями электронов проводимости и дырок существует взаимосвязь, определяемая законом

$$n_э n_д = n^2, \qquad (2)$$

где n — концентрация или дырок, или электронов в собственном полупроводнике. Это важное соотношение утверждает, что произведение $n_э n_д$ имеет одно и то же численное значение при любой концентрации введенных примесей. В самом деле, увеличение донорных примесей влечет за собой рост концентрации электронов и соответствующее снижение концентрации дырок. С другой

стороны, соотношение (2) выражает тот факт, что в состоянии теплового равновесия существует равенство скоростей генерации и рекомбинации носителей тока. Итак, закон, математическая запись которого выражается формулой (2), говорит, что «произведение концентраций дырок и электронов в данном полупроводнике не зависит ни от числа примесных атомов, ни от энергии их электронов. Это произведение всегда равно квадрату концентрации свободных зарядов в чистом полупроводнике при той же температуре».[28]

В каждом реальном полупроводнике, находящемся при невысоких температурах, число носителей тока одного сорта всегда превышает число носителей другого сорта. Так, в электронном полупроводнике число электронов больше числа дырок, а в дырочном — обратное соотношение. Те носители, которые в данном веществе находятся в большинстве, называются *основными* носителями, а носители, находящиеся в меньшинстве, получили название *неосновных*. Следовательно, электроны в электронном полупроводнике — основные носители, а дырки — неосновные. Электроны в дырочном полупроводнике — неосновные носители, а дырки — основные.

Вводя в кристаллическую решетку полупроводника различного рода примеси, можно изменять как величину, так и характер электропроводности полупроводников. Такая возможность очень важна для практического использования полупроводников. Если бы не существовало двух механизмов проводимости — электронного и дырочного, невозможно было бы осуществить, например, такие приборы, как фотоэлементы, выпрямители и усилители. Поэтому среди серьезных исследовательских задач физики полупроводников задача получения n и p проводимости у какого-нибудь интересного полупроводникового вещества по отношении его практического использования приобретает весьма актуальное значение.

§ 8. ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ

Переход электрона из заполненной зоны в зону проводимости связан с преодолением энергетического барьера ΔE. Величину ΔE, т. е. ширину запрещенной зоны, называют *энергией диссоциации*. Переход электрона с уровней донорных примесей в заполненную зону требует затраты энергии ΔE_1. Эту энергию называют *энергией активации*. Точно так же и переход электрона из заполненной зоны на уровни акцепторной примеси возможен лишь тогда, когда электрон обладает способностью преодолевать энергетический барьер ΔE_2. Величина ΔE_2 также называется энергией активации. Величины ΔE, ΔE_1 и ΔE_2 представляют собой важные параметры вещества, во многом определяющие его элек-

[28] А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников, стр. 90.

трические свойства, поэтому важно точное определение этих величин. Как можно характеризовать электрические свойства того или иного полупроводника? Говоря о металле, мы называем величину его удельного сопротивления, которую находим в таблицах. К полупроводникам этот простой критерий применим лишь с оговорками, так как удельное сопротивление любого полупроводника зависит от сравнительно многих факторов: степени загрязненности, температуры, освещения и т. д. Поэтому наилучшим, наиболее удобным и, по-видимому, наиболее надежным параметром, определяющим электрические свойства собственного полупроводника, служит величина ширины запрещенной зоны ΔE. Поэтому в сводных таблицах, обобщающих разные физические свойства полупроводниковых веществ, в том числе и электрические, обычно не приводятся численные значения их удельной электропроводности, а сообщаются данные о величинах ΔE. Лишь для кремния и германия делаются исключения, и их электрические свойства дополнительно характеризуются значениями их удельных сопротивлений при комнатных температурах.

В природе не существует абсолютно чистых, т. е. беспримесных, полупроводников. Физик-экспериментатор, химик и металлург в своей повседневной работе имеют дело лишь с примесными полупроводниковыми веществами. Для большинства практических задач необходимы полупроводники с примесями только какого-нибудь одного типа — донорного или акцепторного. Как правило, смешанные полупроводники (и с донорными, и с акцепторными примесями) почти не употребляются.

У всех перечисленных полупроводников существует температурная зависимость электропроводности, описываемая экспоненциальной формулой. В тех редких случаях, когда исследуется практически чистое вещество, зависимость удельной электропроводности σ от температуры с достаточной точностью выражается уже известной формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Аналитическая зависимость σ от T позволяет экспериментатору по данным опыта определить величину ΔE у исследуемого вещества.

Если в полупроводник введены примеси какого-нибудь одного типа — донорного или акцепторного, то зависимость удельной электропроводности от температуры для такого полупроводника описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} + \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}.$$

Первый член этого выражения отражает характер температурной зависимости собственной проводимости, а второй — примес-

ной. При низких и сравнительно невысоких температурах проявляется в основном примесная проводимость. Поэтому первый член написанного выражения мало отличается от нуля. При более высоких температурах существенна лишь собственная проводимость, и зависимость от температуры определяется только первым членом

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

а второй член практически равен нулю.

К только что высказанным утверждениям необходимо сделать одно замечание. Если применяются понятия «низкая» или «высокая» температура, следует иметь в виду, что эти понятия имеют относительные сферы применения. У одного полупроводникового вещества собственная проводимость наступает, допустим, при 150° С, у другого — при 300°, у третьего — при 500° и т. д. Во всех этих случаях температуры, при которых наступает собственная проводимость, объединены единым термином — «высокие», хотя в совершенно других условиях эти температуры никак нельзя считать высокими. Точно так же, если утверждается, что у полупроводников примесная проводимость проявляется при низких температурах, это значит, что температурный интервал для примесной проводимости расположен ниже того интервала, который, по нашей терминологии, характеризует высокие температуры. Иными словами, термины «высокие» и «низкие» температуры сугубо относительны.

Затрагивая вопрос о температурной зависимости σ, представляется важным выяснить, существует ли зависимость от температуры и у энергии диссоциации ΔE. Оказывается, что ширина запрещенной зоны действительно зависит от температуры. Существуют две физические причины, объясняющие это. Первая из них заключается в том, что с изменением температуры изменяется и амплитуда колебаний атомов решетки. В результате с увеличением температуры ширина запрещенной зоны уменьшается. Вторая причина, тесно связанная с первой, заключается в том, что изменение температуры приводит к изменению объема полупроводника, т. е. к изменению межатомных расстояний. Это обстоятельство вызывает у одного типа полупроводников с увеличением температуры сужение запрещенной зоны, у другого — расширение. В результате одновременного действия этих конкурирующих друг с другом физических факторов окончательный эффект зависит от того, какой из них оказывается превалирующим. Для многих полупроводников с повышением температуры ширина запрещенной зоны ΔE уменьшается по линейному закону

$$\Delta E = \Delta E_0 - aT,$$

установленному чисто эмпирическим путем. Здесь ΔE_0 — ширина запрещенной зоны при комнатной температуре; a — коэффициент, численное значение которого находится в пределах нескольких десятитысячных долей электрон-вольта на градус ($a=k \cdot 10^{-4}$ эв/град.).

При рассмотрении физических причин возникновения запрещенной зоны ΔE, естественно, возникает вопрос: почему у громадного разнообразия полупроводников ΔE находится в пределах от нескольких десятых долей до 2 эв, в то время как ионизационные потенциалы свободных атомов имеют значительно большую величину. Вопрос этот тем более законен, что ведь ΔE — это та энергия, которую нужно сообщить электрону для перевода его из валентной зоны в зону проводимости, т. е. для того, чтобы он стал электроном проводимости. Иными словами, перевод электрона в свободное состояние означает просто отрыв его от атома, благодаря чему он и приобретает способность блуждать в пределах тела. А явление отрыва электрона есть ионизация атома. Но как ранее было уже отмечено, на ионизацию атома приходится затрачивать сравнительно большую энергию, порядка нескольких и даже десятков вольт. В табл. 3 приводились данные для потенциалов ионизации ряда элементов. Напомним некоторые цифры. Первые ионизационные потенциалы свободных атомов гелия, лития, бериллия, бора и углерода соответственно равны 24.46; 5.37; 9.28; 8.28 и 11.2 эв. Каждый из этих ионизационных потенциалов в несколько раз больше энергии диссоциации любого полупроводника. Почему же в том случае, когда атом находится в свободном состоянии, на отрыв от него электрона расходуется значительно большая энергия, чем на отрыв электрона от того же атома, но входящего в состав твердого тела?

Рассмотрение этого вопроса начнем с выяснения причин слабой связи валентных электронов с атомами примесей. Ведь энергия активации примесных атомов ΔE_1 или ΔE_2 никогда не превышает десятых долей электрон-вольта, а во многих случаях — сотых. Причина такого легкого отрыва электронов от примесных атомов объясняется тем, что в жидкой или твердой фазе проявляются диэлектрические свойства среды и эффективные радиусы электронных оболочек связанных атомов примесей возрастают в ε раз, где ε — диэлектрическая постоянная среды. В связи с этим возрастанием ионизационный потенциал уменьшается соответственно в ε^2 раз. У многих полупроводников величина диэлектрической постоянной находится в пределах 10, а ионизационные потенциалы свободных атомов полупроводника — в пределах от 10 до 25 эв, следовательно, ΔE_1 для таких веществ должно исчисляться десятыми или сотыми долями электрон-вольта.

Совершенно аналогичные процессы происходят и тогда, когда акцепторные примеси оказываются способными принимать электроны от атомов валентной зоны. Так же как и в предыдущем

случае, энергия активации ΔE_2 уменьшается в ε^2 раз по сравнению с потенциалом ионизации подобных же атомов, но находящихся в свободном состоянии.

Попытаемся теперь выяснить физические факторы, так же резко снижающие работу отрыва электрона от собственного атома решетки. Здесь дело обстоит несколько иначе. И поляризация не является основной причиной, приводящей к этому эффекту. Как уже известно читателю, электрон, входящий в состав атома, обладает как кинетической, так и потенциальной энергией. Когда прежде свободные атомы ассоциируются в твердое тело вследствие взаимодействия с соседними атомами, происходит уменьшение потенциальной и кинетической энергии электронов атомов. Это обстоятельство создает новые условия в кристалле, приводящие также и к уменьшению энергии возбуждения собственной проводимости.

Для ряда полупроводников, по-видимому, играет роль также и поляризация среды, ее диэлектрические свойства. Во всяком случае об этом свидетельствуют ряд экспериментальных данных. Если диэлектрические свойства среды на самом деле оказывают влияние на величину энергии диссоциации, то как логическое следствие из этого факта должна вытекать зависимость ΔE от ε.

Действительно, многие опытные факты показывают, что с увеличением ε происходит уменьшение ширины запрещенной зоны ΔE и для некоторых полупроводников оказывается справедливым соотношение

$$\Delta E \varepsilon^2 = \text{const}.$$

Вернемся, однако, к формуле, выражающей зависимость удельной электропроводности полупроводника от температуры

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \qquad (3)$$

При $T=\infty$ $\sigma=\sigma_0$. Следовательно, величина σ_0 представляет собой удельную электропроводность при очень высоких температурах, когда все валентные электроны покинули свои атомы. Это заключение сделано с учетом некоторых упрощающих предположений. Поэтому формула (3) не остается справедливой при произвольно высоких температурах, однако ею можно пользоваться в пределах тех температур, в которых обычно проводятся температурные исследования многих полупроводниковых веществ. Изучая температурную зависимость удельной электропроводности полупроводника σ, можно довольно простыми средствами и путем несложных вычислений определить энергию диссоциации ΔE исследуемого образца. Прологарифмируем выражение (3)

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2kT}.$$

Перейдем от натуральных логарифмов к десятичным с помощью модуля перевода, который примерно равен 0.43, тогда

$$\lg\sigma = \lg\sigma_0 - \frac{0.43\Delta E}{2k}\frac{1}{T}.$$

Первый член правой части — постоянная величина; дробный множитель, стоящий перед $1/T$, также является постоянной величиной, следовательно, $\lg\sigma$ зависит только от обратной температуры, т. е. от $1/T$. Выражение, связывающее их, представляет уравнение прямой.

Изучая на опыте температурную зависимость электропроводности какого-нибудь полупроводника, ее удобно изображать

Рис. 15. Зависимость $\lg\sigma$ от $10^3/T$ для беспримесного полупроводника.

Рис. 16. Зависимость $\lg\sigma$ от $10^3/T$ для примесного полупроводника.

графически. Откладывая на оси абсцисс разные значения $1/T$, а на оси ординат — соответствующие значения $\lg\sigma$, мы получим прямую линию, наклон которой определяется величиной $\frac{0.43\Delta E}{2k}$. С другой стороны, эта величина определяет собой $\operatorname{tg}\varphi$, где φ — соответствующий угол, образованный горизонтальной координатной осью с прямой линией (рис. 15). Следовательно,

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{0.43}{2k}\Delta E.$$

Так как численное значение $1/T$ для температур, с которыми обычно имеет дело экспериментатор, является слишком маленькой дробью, то удобнее по оси абсцисс откладывать не $1/T$, а $10^3/T$. Тогда мы оперируем с небольшими числами.

Постоянная Больцмана k, встречающаяся в последней формуле, имеет размерность эрг/град., величину же ΔE принято вы-

ражать в электрон-вольтах. Так как 1 эв$=1.6 \cdot 10^{-12}$ эрг, то окончательно для ΔE получим следующее выражение:

$$\Delta E = 0.4 \operatorname{tg} \varphi \text{ эв.}$$

Измерив температурный ход удельной электропроводности реального полупроводника от самых низких температур до высоких и построив график зависимости $\lg \sigma$ от величины $10^3/T$, мы получим не прямую, а ломаную линию (рис. 16). Правая часть прямой до излома характеризует зависимость $\lg \sigma$ от $10^3/T$, когда в полупроводнике существует главным образом примесная проводимость. Наклон этого участка прямой определяется величиной энергии активации примесей ΔE_1. Точка излома соответствует тому моменту, когда все примеси истощены и наступает собственная проводимость. Левый прямолинейный участок после излома как раз и отвечает собственной проводимости полупроводника.

§ 9. ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК

Движение носителей заряда в кристаллической решетке реального полупроводника нельзя считать свободным. «Только в неосуществимом на практике случае (безграничного полупроводника), — пишет А. Ф. Иоффе, — с идеально правильной кристаллической решеткой при абсолютном нуле температуры можно было бы говорить о свободном движении электронов в теле. В реальных случаях границы кристаллических зерен, из которых состоят обычно полупроводники, каждое включение посторонних или избыточных атомов или ионов, а также флуктуации плотности и электрического поля, возникающие в результате теплового движения элементов кристаллической решетки, — все это создает препятствия, изменяющие движение заряда. Уравнения механики, описывающие изменения средней скорости v под влиянием внешней силы f, можно относить только к небольшим участкам пути l, называемым длиной свободного пробега электрона, или к соответственным коротким промежуткам времени τ, определяющим время релаксации».[29]

Каковы конкретно препятствия, встречающиеся на пути движения носителей заряда? Ответ на этот вопрос можно получить, изучая зависимость подвижности электронов и дырок от различных факторов.

Ранее уже кратко говорилось о подвижности носителей заряда — параметре, в какой-то степени отражающем характер кристаллической решетки и ее нарушения. Как будет видно из последующего, подвижность u — одна из основных величин, характеризующих ряд свойств вещества.

---

[29] Там же, стр. 146.

По определению подвижность

$$u = \frac{v}{E},$$

где v — средняя скорость дрейфа, т. е. направленного движения электронов или дырок в электрическом поле, напряженность которого равна E. Следовательно, размерность подвижности — см^2/в · сек.

Отражая характер взаимодействия носителей тока с частицами, образующими кристаллическую решетку полупроводника, подвижность вместе с тем является в ряде случаев важным критерием при оценке свойств того или иного полупроводникового вещества. Из теории полупроводников известно, что, двигаясь направленно в совершенно чистом, беспримесном полупроводниковом кристалле при температуре, равной абсолютному нулю, электроны не встречают никакого сопротивления. Однако на практике не существует веществ со строго идеальной кристаллической решеткой. Локальные искажения решетки обусловливают на пути направленного перемещения электронов в теле препятствия, которые внешне проявляются в том, что вещество обладает электрическим сопротивлением. Таким образом, подвижность носителей тока в каждом полупроводниковом веществе (в определенных границах величин внешнего электрического поля) имеет не беспредельно большое значение, а конечное.

Причина такого поведения подвижности ясна. Если сравнить при какой-нибудь строго постоянной температуре подвижности разных полупроводников, то окажется, что они сильно отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что, помимо температуры, подвижность определяется главным образом видом кристаллической решетки, числом и характером нарушений ее, а также химическим составом полупроводника.

При заданном внешнем электрическом поле подвижность имеет конечную величину, это объясняется тем, что направленное перемещение электронов сопровождается беспрестанным их рассеянием. Под действием электрического поля электроны испытывают на своем пути многочисленные столкновения, в результате чего меняется их скорость как по величине, так и по направлению, т. е. происходит то, что в физике называют рассеянием. Чем меньше число локальных нарушений решетки, т. е. чем чище данное вещество, тем больше подвижность. Поэтому в более чистом полупроводнике подвижность значительно больше, чем в том же полупроводнике, но с введенными в него примесями.

Примеси «портят» решетку, т. е. нарушают ее упорядоченное строение. С увеличением числа введенных примесей растет число локальных нарушений решетки, а вместе с ним растет и число столкновений электронов в единицу времени — интенсивность рассеяния возрастает.

Существует несколько механизмов рассеяния носителей тока. Они не очень сильно отличаются друг от друга, тем не менее их можно даже классифицировать, беря за основу главный фактор, обусловливающий возникновение процесса рассеяния. Бывают следующие механизмы рассеяния: 1) на тепловых колебаниях структурных элементов кристаллической решетки; 2) на нейтральных примесях; 3) на ионизованных примесях; 4) на дефектах решетки; 5) на носителях заряда.

Прежде чем перейти к более подробному описанию специфических особенностей каждого из перечисленных выше механизмов рассеяния, заметим, что для большинства полупроводников имеет место следующее правило: в каждом из них подвижность электронов больше подвижности дырок. Поэтому в собственных, т. е. беспримесных, полупроводниках, где число электронов и дырок равно друг другу, при прохождении тока его электронная часть преобладает над дырочной. Однако вернемся к рассмотрению первого типа рассеяния носителей тока, обусловленного их столкновениями с колеблющимися атомами или ионами решетки. Совершенно очевидно, что от характера взаимодействия должны зависеть как длина свободного пробега λ, так и подвижность. С позиций теоретических представлений, которые существуют в настоящее время, величина подвижности должна зависеть от вида самой кристаллической решетки, от того, из каких структурных элементов она построена. Это теоретическое положение становится особенно наглядным при рассмотрении атомных и ионных решеток. Когда электроны перемещаются в атомной решетке, они на своем пути сталкиваются с атомами. При движении электронов в ионной кристаллической решетке электроны сталкиваются с ионами. При сопоставлении направленного перемещения электронов в атомном и ионном кристалле становится очевидным, что электроны будут более интенсивно рассеиваться в ионной решетке, нежели в атомной, так как колеблющиеся ионы создают переменные электромагнитные поля, значительно сильнее воздействующие на движущиеся электроны, чем нейтральные атомы в атомной решетке. При столкновении электронов с атомами атомного кристалла рассеяние будет менее интенсивным. Поэтому в атомных полупроводниках подвижность носителей тока больше, нежели в ионных (табл. 6).

При рассеянии носителей тока на тепловых колебаниях структурных элементов решетки длина свободного пробега не зависит от энергии рассеиваемых носителей, но зависит от температуры по закону: $\lambda \approx 1/T$. Что же касается подвижности u, то ее температурная зависимость определяется (для атомных кристаллов) выражением

$$u = AT^{-3/2}.$$

Таблица 6

Значения подвижности для некоторых полупроводников

Вещество	Знак носителей	Подвижность при $t = 20°$ С, см²/в · сек.	Тип решетки
CuO	—	0.26	Ионная
ZnO	—	5—200	»
UO_2	+	10	»
Bi_2Te_3	+	100	»
Cu_2O	+	100—150	»
PbS	—	250	»
NiO	—	500	»
PbSe	—	500—700	»
PbTe	—	900	»
SiC	—	10—50	Атомная
ZnSb	+	100	»
MoS_2	+	200—300	»
Si	—	1200	»
C (алмаз)	—	1800	»
Sn (серое)	—	2500	»
Ge	—	2600—3500	»
HgSe	—	10 000	»
HgTe	—	10 000	»
JnAs	—	30 000	»
JnSb	+	80 000	»

Правда, этот закон не всегда оправдывается и нередко наблюдается более сильная зависимость $u=f(T)$, доходящая до $u=AT^{-3}$. Таким образом, показатель степени при T может быть различным, большим чем $^3/_2$. Так, например, для подвижности дырок в германии этот коэффициент равен 2.6.

Рассеяние на тепловых колебаниях решетки играет преобладающую роль при высоких температурах, в то время как рассеяние на дефектах решетки и примесях в основном сказывается при низких температурах.

Рассеяние электронов при их перемещении объясняет наличие температурной зависимости подвижности носителей тока. С повышением температуры полупроводника тепловое движение становится более интенсивным, что приводит к увеличению степени беспорядка в кристаллической решетке. В результате этого рассеяние электронов становится также более интенсивным и подвижность носителей падает; наоборот, с понижением температуры подвижность возрастает. Все сказанное справедливо для высоких температур и рассмотренного механизма рассеяния. Между тем в большинстве полупроводниковых веществ одновременно осуществляется несколько механизмов рассеяния, и тогда температурные зависимости подвижностей носителей оказываются более сложными. Нередки случаи, когда в области низких температур подвижность носителей с повышением температуры даже возра-

стает. Такой сложный температурный ход подвижности, естественно, объясняется более сложным механизмом рассеяния носителей. Зависимость подвижности носителей заряда u от температуры в атомных полупроводниках, если в последних одновременно сосуществуют, скажем, два механизма рассеяния — тепловой и на ионах примеси, может быть представлена следующей формулой:

$$\frac{1}{u} \approx aT^{-3/2} + bT^{3/2}.$$

Первый член этой формулы играет основную роль при низких температурах. При высоких температурах становится преобладающим второй член формулы.

Для полупроводников с ионной решеткой температурная зависимость подвижности в области высоких температур описывается формулой

$$u \approx AT^{-1/2}.$$

Теория пока еще не дает таких аналитических выражений, которые могли бы точно отражать действительный температурный ход подвижности в ионных полупроводниках.

На практике подвижность можно измерять несколькими способами. Если исследуемое вещество обладает каким-нибудь одним ярко выраженным механизмом проводимости — электронным или дырочным, то u определяется при помощи эффекта, открытого в 1879 г. американским физиком Холлом.

Эффект Холла заключается в следующем. Возьмем тонкую пластинку прямоугольной формы, вырезанную из металла или полупроводника, обладающего каким-нибудь одним ярко выраженным механизмом проводимости, допустим, электронным. Понятно, что такая пластинка должна быть приготовлена из примесного полупроводника с донорными примесями. Включим ее в электрическую цепь таким образом, чтобы электрический ток был бы направлен вдоль оси x (рис. 17). В этом случае эквипотенциальные линии передней и задней плоскостей пластинки будут представлять собой прямые линии, параллельные оси y, и между симметрично расположенными точками C и D не будет существовать никакой разности потенциалов. Поместим затем эту пластинку в магнитное поле таким образом, чтобы оно было направлено вдоль оси z, т. е. перпендикулярно линиям тока. Этого будет достаточно, чтобы между точками C и D возникла некая разность потенциалов V, величина которой пропорциональна как силе тока J, так и напряженности магнитного поля H.

Почему возникает поперечная разность потенциалов V? Понять это не трудно. Из курса электродинамики известно, что на движущийся в магнитном поле электрический заряд действует сила

$$F = evH \sin \varphi,$$

где e — величина электрического заряда; v — его скорость; H — напряженность магнитного поля; φ — угол между направлениями v и H. В том случае, когда направления скорости и магнитного поля совпадают, сила F равна нулю. Она имеет максимальное значение, равное evH, когда направления v и H взаимно перпендикулярны. В последнем случае сила F, не меняя величины скорости v, изменяет ее направление, и электрический заряд движется по окружности радиуса r, величина которого может быть легко найдена, если учесть, что центробежная сила равна по величине действующей на заряд силе, т. е.

Рис. 17. Схема опыта Холла.

$$\frac{mv^2}{r} = evH,$$

откуда

$$r = \frac{mv}{eH}.$$

Напомнив читателю эти сведения, перейдем теперь к эффекту Холла. При прохождении тока сквозь пластинку, помещенную в перпендикулярное магнитное поле, движущиеся электроны под влиянием действующей на них магнитной силы начнут отклоняться либо вверх, либо вниз. Это зависит от того, как направлены v и H. В нашем случае, когда электроны движутся справа налево, они будут отклоняться вверх и заряжать отрицательно верхнюю грань пластинки, что приведет к появлению поперечного электрического поля напряженностью E, а поэтому между точками C и D возникнет разность потенциалов, равная

$$V = Ea,$$

где a — высота ребра пластинки.

Отклоняющиеся кверху электроны будут заряжать верхнюю грань до того предела, когда наступит равновесное состояние, при котором исчезнет поперечный ток, т. е. когда электрическая сила eE станет равной магнитной силе evH

$$eE = evH. \tag{4}$$

Здесь нужно подчеркнуть следующее важное для понимания рассматриваемого явления обстоятельство. После того как устанавливается равенство между электрической силой eE и магнитной evH, между точками C и D будет существовать холловская разность потенциалов V. Что же касается потока электронов, образующих электрический ток в образце, то они будут продолжать двигаться вдоль образца против направления электрического поля, от низшего потенциала к высшему, как будто ника-

кого магнитного поля и не существует. В результате установится стационарное состояние.

Ток I, текущий через пластинку, которая помещена в магнитное поле, равен

$$I = nevad,$$

где n — концентрация носителей; a — высота пластинки; d — ее толщина. Подставив в это выражение значение, полученное из формулы (4), будем иметь

$$E = \frac{1}{ne}\frac{IH}{ad}.$$

Разность потенциалов между точками C и D равна $V = Ea$, следовательно,

$$V = \frac{1}{ne}\frac{IH}{d}.$$

Эта формула показывает, что холловская разность потенциалов, возникающая между двумя точками полупроводника, пропорциональна как силе тока I, так и напряженности магнитного поля H. Дробь $\frac{1}{ne}$ получила название *постоянной Холла*. Более точная теория, учитывающая участие в токе электронов, обладающих различными скоростями, дает для постоянной Холла, обычно обозначаемой через R, такое выражение

$$R = A\frac{1}{ne},$$

где A — коэффициент, значение которого определяется механизмом рассеяния электронов в кристаллической решетке твердого тела. Так, например, в металлах и некоторых полупроводниках $A = 1$ и, следовательно,

$$R = \frac{1}{ne}.$$

В полупроводниках, имеющих ионную решетку, в определенных температурных пределах $A = 1.11$, т. е. $R = 1.11\frac{1}{ne}$.

В полупроводниках с атомной решеткой $A = \frac{3\pi}{8}$ и поэтому $R = 1.18\frac{1}{ne}$.

В случае рассеяния электронов на ионах примеси значение A доходит до 1.93 и в соответствии с этим $R = 1.93\frac{1}{ne}$.

Заметим, что термин «постоянная Холла», принятый в физической литературе, требует пояснений. На самом деле

$$R = A\frac{1}{ne}$$

не является постоянной величиной. Ведь концентрация носителей тока n в полупроводниках сильно зависит от температуры, поэтому и R зависит от температуры. Следовательно, название «постоянная Холла» — чисто условное. Эту величину, конечно, правильнее было бы назвать коэффициентом Холла.

Из самого смысла рассматриваемого явления очевидно, что для дырочного полупроводника постоянная Холла имеет положительное значение, а для электронного — отрицательное. Для полупроводников со смешанной проводимостью R имеет такое выражение

$$R = \frac{A}{e} \frac{n_- u_-^2 - n_+ u_+^2}{(n_+ u_+ + n_- u_-)^2}.$$

У собственных полупроводников $n_+ = n_- = n$, и поэтому для них

$$R = A \frac{1}{ne} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+}.$$

В этом случае поперечное холловское электрическое поле напряженностью E возникает лишь вследствие того, что подвижности электронов и дырок не равны друг другу. Действительно, поле E есть разностный эффект. Так как скорости электронов и дырок, образующих ток в пластинке, направлены в противоположные стороны, то под действием магнитного поля они отклоняются к одной и той же грани, и их заряды почти компенсируют друг друга. Полной компенсации не происходит как раз из-за того, что $u_- \neq u_+$. Последнее обстоятельство и приводит к появлению слабого холловского поля E. Если же, помимо равенства концентраций электронов и дырок, равны также и их подвижности, то E становится равным нулю.

Что дает нам изучение эффекта Холла? Во-первых, с его помощью однозначно определяется род носителей тока. По знаку постоянной Холла можно сказать, с каким полупроводником мы имеем дело — с электронным или дырочным. Во-вторых, измерив у вещества с каким-нибудь одним резко выраженным механизмом проводимости постоянную Холла, мы можем с большой степенью точности вычислить концентрацию носителей тока. Затем, зная R и измерив у исследуемого полупроводника удельную электропроводность, можно вычислить подвижность носителей тока. Действительно, произведение $\sigma R = enuA \frac{1}{ne} = Au$, откуда

$$u = \frac{1}{A} \sigma R.$$

Постоянная Холла довольно сложным образом зависит от температуры. Построив график зависимости $\lg R$ от $1/T$ и измерив наклон кривой в области собственной проводимости, можно вычислить ширину запрещенной зоны ΔE.

§ 10. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Движение электрона в периодическом поле кристалла значительно отличается от совершенно свободного движения того же электрона, допустим, в вакууме. Однако, несмотря на различие условий, отличающих первый случай от второго, электрон, движущийся в идеальном кристалле в отсутствие внешнего электрического поля, приложенного к нему, перемещается с постоянной средней скоростью и к тому же прямолинейно. В какой-то мере такое движение в определенных ограничивающих условиях можно сопоставить с движением свободной частицы, на которую не действуют никакие силы. Это сопоставление будет тем более законным, если мы будем считать, что в уравнениях движения, в которых фигурирует масса электрона m, ее можно заменять некой *эффективной* массой m^*. «Не следует удивляться тому, — пишет А. Ф. Иоффе, — что, описывая движение электрона в сложной среде твердого тела, мы вводим понятия, лишь напоминающие величины, характеризующие свободное движение заряда. Скорее следует рассматривать как удачу, что, вводя понятие средней скорости, мы могли свести среднее движение электрона в периодическом поле кристаллической решетки к свободному движению такого же заряда e. Пришлось только заменить истинную массу электрона m его эффективной массой m^* . . .

«Пока ничем не нарушена периодичность решетки, электрон сохраняет величину и направление своей средней скорости внутри решетки, а под влиянием внешнего электрического поля E приобретает среднее ускорение: $\frac{dv}{dt}=\frac{Ee}{m^*}$.

«Этот вывод квантовой теории чрезвычайно облегчает изучение и наглядное понимание процессов, протекающих в полупроводниках. Но никогда не следует забывать тех допущений, которые сделаны для получения столь простого результата: упрощение картины электрических полей внутри твердого тела, пренебрежение взаимодействием электронов, допущение о периодичности решетки, при котором тепловое движение вводится как слабое возмущение».[30]

Под влиянием приложенной силы F всякое тело приобретает ускорение a, пропорциональное этой силе,

$$a=\frac{F}{m}.$$

Этот закон, естественно, отражает также и поведение электрона, если к последнему прилагается сила. Когда электрон находится в вакууме, легко зафиксировать действующие на него силы. Когда же он находится в кристалле, на него одновременно

[30] Там же, стр. 133.

действует много сил и фактически невозможно строго количественно определить действие каждой силы. Когда же на кристалл наложено внешнее электрическое поле и необходимо получить сведения о характере движения электрона под воздействием этого поля, следует учитывать все прочие силы, действующие на электрон. Но это невозможно. Как же быть в таком случае? Физики нашли выход из этого, казалось бы, весьма затруднительного положения, применив для математического описания динамики электрона понятие *эффективной* его *массы*. Иными словами, они упростили задачу о многих силах, действующих на движущуюся частицу, введя в уравнения не истинную массу электрона, а эффективную, которая, как мы увидим ниже, может быть значительно больше истинной массы, может быть меньше ее и даже выражаться отрицательным числом. Введение понятия «эффективной массы» дало возможность игнорировать сложность силовой структуры кристалла с его многочисленными переплетениями периодических электрических полей. В этом случае второй закон Ньютона математически записывается точно так же, как и обычно, но вместо истинной массы носителя в выражении стоит эффективная масса

$$F = m^* a.$$

В соответствии с только что сказанным следует предпринять попытку более точно, в пределах возможностей, налагаемых характером этой книги, ответить на вопрос: каков физический смысл введенного понятия? Очевидно, эффективная масса представляет собой коэффициент пропорциональности, связывающий между собой внешнюю силу, действующую на частицу, и ее среднее ускорение. Следовательно, «величина m^*, в отличие от массы, не определяет ни запаса энергии, ни тяготения, ни инерционных свойств. В анизотропных кристаллических решетках $\frac{1}{m^*}$ оказывается величиной, зависящей от направления, и выражается тензором, тогда как обычная масса скалярна. Даже направления силы F и ускорения $\frac{dv}{dt}$ могут в этом случае не совпадать.

«Оправданием введения понятия „эффективная масса“ служит привычность законов классической механики. Пока мы не будем забывать, что эффективная масса — это вовсе не масса в привычном смысле слова, а только условное название величины. . . Такое название вполне приемлемо».[31]

Итак, электрон, оказавшись в кристаллической решетке и обладая при этом массой m, под действием внешнего электрического поля ведет себя так, как будто его масса равна не m, а m^*. Вот это-то различие между m и m^* и вызвано тем, что электрон взаимодействует с решеткой.

[31] Там же, стр. 132, 133.

Под действием внешнего электрического поля электрон движется в кристалле по некой траектории, измененной по сравнению с первоначальной. Если бы он был полностью свободным, то работа сил поля сводилась бы лишь к изменению его кинетической энергии

$$FS = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2}.$$

Но движение частицы в кристалле, как мы уже установили, носит более сложный характер. Поэтому под влиянием сил поля меняется траектория движущейся частицы, одновременно же меняется как потенциальная ее энергия, так и кинетическая. При этом могут иметь место следующие ситуации.

а) Работа сил электрического поля почти вся будет затрачена на увеличение потенциальной энергии электрона. Поэтому скорость электрона в этих условиях почти не изменится, что соответствует тому случаю, когда его масса очень велика — больше массы покоя электрона.

б) Изменение движения электрона может быть таким, что его потенциальная энергия уменьшится, а увеличение его кинетической энергии за счет поглощения потенциальной будет больше работы, произведенной полем. При таких обстоятельствах электрон ведет себя так, как будто его масса меньше массы свободного электрона.

в) При движении электрона его скорость уменьшится за счет увеличения потенциальной энергии, в которую перейдет и часть кинетической энергии. При этом возрастание потенциальной энергии превысит работу сил поля. В этом случае электрон будет себя вести как частица с отрицательной массой.

Квантовомеханическое рассмотрение движения носителей тока в кристалле позволяет сделать следующие важные выводы.

1. Движение электронов, расположенных вблизи дна зоны проводимости, описываемое уравнением $F = m^*_{эл}a$, происходит таким образом, что приобретаемое ими ускорение на протяжении длины свободного пробега пропорционально действующей силе. Фигурирующая в этом уравнении эффективная масса электрона может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона. В некоторых кристаллах величина m^* даже зависит от кристаллографических направлений и, как мы уже указывали выше, с ней приходится оперировать как с тензорной величиной.

2. Иная картина имеет место, когда рассматривается динамика электронов, находящихся вблизи верхнего края валентной зоны. Двигаясь в направлении поля, электроны не ускоряются им, а замедляются. Это соответствует тому, что они имеют отрицательный заряд и отрицательную массу. Вблизи того же верхнего края валентной зоны имеются и дырки. Они ведут себя так, как полагается вести положительно заряженным частицам, обладающим

положительными массами, т. е. ускоряются полем в соответствии с законом

$$F = m_д^* a,$$

где $m_д$ — эффективная масса дырки.

Так же как и $m_{эл}^*$, эффективная масса дырок $m_д^*$ может приобретать различные значения, отличающиеся от значения массы свободного электрона, а в анизотропных кристаллах — зависеть от кристаллографического направления.

«Мы описывали движение электрона в твердом теле, — пишет А. Ф. Иоффе, — с помощью понятия „эффективная масса“, которая аналогична, но не совпадает с массой свободного электрона. По тем же соображениям сложные свойства совокупности электронов в полосе, где остается незанятой лишь небольшая часть уровней, могут быть сведены к привычным представлениям с помощью понятия „дырка“, которая аналогична по своим свойствам положительному заряду. И в том и в другом случае своеобразные закономерности реальных электронов подменяются их простыми аналогами. В обоих случаях мы создаем наглядную модель и получаем возможность переносить законы движения свободных зарядов на электроны полупроводника. Не следует только забывать, что представления об отрицательных электронах и положительных дырках, подчиняющихся обычным законам электродинамики, хотя и с различной эффективной массой, являются хорошим приближением к действительности только в ограниченной области возможных квантовых состояний — вблизи нижней границы свободной полосы или у верхнего края почти заполненной. . .

«Если бы можно было пользоваться понятием „дырки“ на всем протяжении зоны, пришлось бы сказать, что эффективная масса электронов в нижней части свободной зоны и дырок в верхней части зоны, почти заполненной электронами, растет от границы и стремится к бесконечности с приближением к точке перегиба. Казалось бы, никакая конечная сила не может перевести электрон или дырку через эту границу. Но это не так. Электроны могут переходить с любого уровня зоны. Следовательно, понятие „эффективная масса“, как отношение силы к ускорению, имеет смысл только вблизи нижнего края зоны для электронов и вблизи верхнего края для дырок. Только здесь кинетическая энергия может быть представлена как квадратичная функция импульса. . .

«Условность понятий „эффективная масса“ и „положительный заряд дырки“ иллюстрируется результатами измерений гидромагнитного эффекта — магнитного поля, возникающего при быстром движении металлического стержня вокруг своей оси, или импульса тока, возникающего при внезапной остановке вращающейся катушки, по которой идет ток. Величина и направление индукционного поля позволяют вычислить отношение заряда к массе и знак тех зарядов, которые участвуют в токе и прояв-

ляют инерционные свойства при торможении. Точные измерения Бернетта показали, что: 1) знак зарядов всегда отрицателен даже в тех металлах, которые по направлению эффекта Холла и по знаку термоэлектродвижущей силы приходится считать дырочными; 2) масса зарядов мало отличается в различных металлах и весьма близка к массе свободного электрона, хотя эффективные массы носителей тока, определенные по значениям термоэлектродвижущей силы, по магнитным, тепловым, оптическим и электрическим свойствам тех же металлов, могут резко отличаться от массы свободного электрона.

«Эти опыты доказывают, что эффективная масса не выражает инертных свойств, не отделимых от понятия „масса“.

«Точно так же эффективная масса не обладает и другим основным признаком массы — тяготением. При переходе электрона из заполненной зоны в свободную образуются свободный электрон с массой $m^*_{эл}$ и дырка с массой $m^*_д$; вес тела при этом не увеличивается на величину $m^*_д$, а остается прежним.

«От того, что часть электронов и в особенности все внутренние электроны объединены в крайне узкие зоны с большими значениями эффективных масс, вес тела также не изменится. А между тем сумма эффективных масс всех атомных электронов могла бы составить значительную и хорошо измеримую часть массы тела.

«Таким образом, аналогия между величиной m^* . . . и обычной массой ограничивается только сходством в законах движения электронов и дырок под влиянием внешнего электрического или магнитного поля для тех из них, которые находятся у границ энергетических зон.

«Может возникнуть вопрос: следует ли вводить понятия „эффективная масса“ и „дырка“? . . . Для всех практически важных явлений в полупроводниках понятия „эффективная масса“ и „положительная дырка“ являются хорошими приближениями к действительности. Если бы, наоборот, отказаться от этих приближений и рассматривать в каждом конкретном случае поведение всей массы электронов в переменном атомном поле твердого тела, то пришлось бы встретиться с непреодоленными до настоящего времени затруднениями, так как общая задача динамики большого числа взаимодействующих тел еще не решена квантовой механикой. Поэтому мы будем рассматривать электроны у нижнего края зоны и немногие свободные уровни вблизи верхнего края как отрицательные и положительные заряды, обладающие эффективной массой m^*».[32]

Введение в теорию полупроводников понятия «эффективной массы» носителей тока было важным и необходимым этапом на

---

[32] Там же, стр. 142—144.

пути дальнейшего развития и совершенствования теоретических представлений, отражающих сложные закономерности электрических свойств твердых тел.

§ 11. СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Концентрация свободных электронов металла лежит в области 10^{22} см$^{-3}$. Совершенно очевидно, что все эти электроны как-то распределены по энергиям. Классическая теория электропроводности металлов основывается на предположении, что свободные электроны ведут себя точно таким же образом, как молекулы газа, и поэтому их поведение должно описываться законами статистической механики Максвелла—Больцмана. Соответственно и распределение их по энергии должно также быть максвелловским. На самом же деле в мире свободных электронов металла действуют иные статистические законы, выведенные на основе квантовой статистики, и распределение их по энергиям описывается законом Ферми—Дирака. Он утверждает, что вероятность w заполнения электронами данного уровня определяется следующим соотношением:

$$w = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1},$$

где E — энергия; μ — величина, физический смысл которой будет выяснен ниже.

При абсолютном нуле температуры все свободные электроны занимают наинизшие энергетические уровни. На каждом из них находится по два электрона с противоположно направленными спинами. Электрон, находящийся на самом высоком уровне, обладает энергией порядка 10 эв.

Зададимся теперь целью установить закон распределения этих электронов по энергиям при абсолютном нуле температуры. Это означает, что мы хотим узнать, сколько имеется электронов в 1 см^3 металла с набором энергий от E_1 до $E_1+\Delta E=E_2$, от E_2 до $E_2+\Delta E=E_3$, от E_3 до $E_3+\Delta E=E_4$ и т. д. Иными словами, мы хотим узнать, сколько имеется электронов с энергиями, заключенными в пределах ΔE, если этот энергетический промежуток находится на различных расстояниях от нулевого значения энергии. Статистика Ферми—Дирака дает возможность решить эту задачу. Изобразив графически зависимость числа электронов n от энергии E_n, мы получим вполне определенную кривую, называющуюся кривой распределения Ферми—Дирака. Откладывая на оси абсцисс равные интервалы энергии ΔE, а на оси ординат число электронов n, обладающих энергиями, лежащими в интервале значений от E_i до $E_i+\Delta E$, где E_i — некоторая переменная величина, пробегающая ряд значений: E_1, E_2, E_3, . . ., получим

кривую распределения Ферми—Дирака (рис. 18). Эта кривая дает представление о распределении электронов по энергиям при абсолютном нуле температуры.

Крайняя точка кривой Ферми—Дирака отмечена на рисунке буквой μ. Она характеризует максимальную энергию, которой может обладать свободный электрон металла при абсолютном нуле температуры. Величина этой энергии порядка 5—10 эв. На рис. 18 видно, что при абсолютном нуле температуры электронов с энергиями, превосходящими μ, не существует.

Рис. 18. Распределение свободных электронов металла по энергиям при $T=0°$ К.

Рис. 19. Распределение свободных электронов металла по энергиям при $T > 0°$ К.

Посмотрим, как изменяется характер кривой при температуре, отличной от 0° К. Для этой цели вычислим среднюю кинетическую энергию атома при $T=2000°$ К и выразим ее не в обычных единицах, а в электрон-вольтах. Как известно из курса молекулярной физики, кинетическая энергия частицы

$$\frac{mv^2}{2}=\frac{3}{2}kT.$$

Для нашего случая

$$\frac{3}{2}kT=\frac{3\cdot 1.38\cdot 10^{-16}\cdot 2\cdot 10^3}{2\cdot 1.6\cdot 10^{-12}}\approx 0.26 \text{ эв}.$$

Следовательно, средняя тепловая энергия, которую приобретают электроны за счет теплового движения, даже при таких высоких температурах, как 2000° К, составляет всего лишь 0.26 эв, в то время как максимальная энергия свободных электронов металла равна примерно 10 эв. Поэтому под влиянием теплового движения распределение свободных электронов металла по энергиям изменится мало. Это изменение скажется в основном в том, что прежде резкая граница кривой станет менее отчетливой, более «размазанной» (рис. 19). Иначе говоря, если $kT>0$, то появляется некоторая вероятность заполнения уровней $E>\mu$, а с другой стороны, вероятность заполнения уровней $E<\mu$ уже теперь

не равна 1. Однако чем больше $(E-\mu)$ по сравнению с kT, тем меньше отступление от распределения электронов при $T=0$.

Таким образом, статистика Ферми—Дирака приводит к выводу, что большая часть свободных электронов металла обладает энергией, близкой к μ, и что при $T=0°$ К электроны с энергиями, превышающими μ, полностью отсутствуют. При температурах, отличных от абсолютного нуля, появляются электроны с энергиями, превосходящими μ, но их концентрация уменьшается по мере увеличения энергии.

Фигурирующая в выражении для w и во всех последующих рассуждениях величина μ играет важную роль в теории твердого тела. Она получила название *уровня Ферми*, или *границы Ферми*. В применении к полупроводникам μ принято называть *химическим потенциалом*. А так как полупроводники — твердые тела, мало изменяющие свой объем с давлением, то химический потенциал μ представляет собой свободную энергию F, отнесенную к одному электрону при заданной температуре, т. е.

$$\mu=\frac{F}{N},$$

где N — число электронов.

Когда два тела, скажем, два полупроводника, приводятся в соприкосновение, условием их термодинамического равновесия является *равенство их химических потенциалов*. Если у полупроводника A химический потенциал μ_1, а у полупроводника B — μ_2, то свободная энергия системы $F=\mu_1N_1+\mu_2N_2$, где N_1 и N_2 — соответственно числа электронов в каждом из полупроводников. При равновесии свободная энергия F должна принимать минимальное значение, а это может быть лишь тогда, когда $\mu_1=\mu_2$. Предположим, что $\mu_1\neq\mu_2$ и $\mu_1>\mu_2$ или наоборот. В этом случае электроны из первого полупроводника будут переходить во второй, что будет соответствовать неравновесному состоянию. В случае же статистического равновесия никакого преимущественного перехода электронов из одного тела в другое наблюдаться не должно.

Итак, мы установили, что свободные электроны металла ведут себя в соответствии с законами квантового статистического распределения Ферми—Дирака. Далее было выяснено, что энергия этих электронов почти не зависит от температуры. Такое состояние электронов, в котором их энергия чрезвычайно слабо зависит от температуры, называется *вырожденным*. Существуют критерии вырождения, представляемые определенными соотношениями между величинами. К ним мы еще вернемся.

В отличие от металлов, у которых концентрация свободных электронов велика, большинство полупроводников характеризуется тем, что у них при комнатной температуре концентрация электронов проводимости на несколько порядков меньше. Дей-

ствительно, в свободной зоне полупроводникового кристалла объемом в 1 см^3 имеется примерно 10^{22} свободных уровней. Между тем число электронов проводимости в том же кристалле заключается в пределах от 10^{12} до 10^{18} см$^{-3}$. Отсюда с очевидностью следует, что лишь весьма малая часть свободных уровней зоны занята электронами. На математическом языке это означает, что функция распределения Ферми

$$w = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \ll 1.$$

Расстояния между этими электронами иногда в сотни раз больше межатомных расстояний. При таких условиях весьма малы взаимодействия электронов проводимости друг с другом. Поэтому к электронам большинства полупроводников, находящихся в свободной зоне, с достаточным приближением могут быть применены законы классической статистики Максвелла—Больцмана. Это утверждение ясно следует и из чисто формальных соображений. В самом деле, если $w \ll 1$, то это означает, что $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \gg 1$. Это обстоятельство, в свою очередь, приводит к заключению, что $\frac{E-\mu}{kT} \gg 0$. Последнее неравенство имеет ясный и четкий физический смысл, приводящий к утверждению, что уровень химического потенциала занимает положение, находящееся ниже дна зоны проводимости. При таких обстоятельствах в выражении для функции распределения можно смело пренебречь единицей, и тогда

$$w \approx e^{-\frac{E-\mu}{kT}}.$$

А это выражение и есть функция распределения Максвелла—Больцмана. Иными словами, если поставить себе задачу найти характер распределения электронов свободной зоны по энергиям, то окажется, что зависимость числа этих электронов с энергиями, лежащими в некотором интервале от энергии, выражается формулой, в которую входит функция распределения Максвелла—Больцмана, т. е. множитель $e^{-\frac{E-\mu}{kT}}$, где E — энергия электрона в зоне проводимости; μ — химический потенциал. Забегая несколько вперед, скажем, что для каждого полупроводникового вещества химический потенциал имеет вполне определенное значение, зависящее от температуры, а также от характера и числа введенных в вещество примесей.

Совершенно очевидно, что с возрастанием E увеличивается абсолютное значение показателя степени множителя, а сам мно-

житель уменьшается. Следовательно, с возрастанием E плотность электронов в зоне проводимости экспоненциально убывает.

Если энергию электронов, находящихся в зоне проводимости, отсчитывать вверх от дна зоны, приняв ее здесь за нуль, а энергию дырок — вниз от потолка валентной зоны, то получится симметричная картина в распределении электронов и дырок. Плотность последних уменьшается с возрастанием энергии в соответствии с функцией распределения дырок, которая имеет вид

$$w_{д} \cong e^{-\frac{\mu-E}{kT}}.$$

Итак, мы видим, что для большинства полупроводников $w \ll 1$. Функция распределения отражает состояние электронов в зоне проводимости. *Это состояние*, характеризуемое тем, что $w \ll 1$, называется *невырожденным*. В отличие от вырожденного состояния в невырожденном средняя энергия электронов зависит от температуры и растет с ее увеличением.

На основании всех этих посылок, соображений и данных можно вычислить концентрацию электронов и дырок в собственном или примесном полупроводнике. Известно, что в собственном полупроводнике концентрация электронов $n_{эл}$ равна концентрации дырок $n_{д}$. Обозначим энергию, соответствующую дну зоны проводимости, через E_2, а верхнему краю валентной зоны — через E_1. Как показывает теория, концентрация электронов в зоне проводимости n равна

$$n = 2\frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}.$$

Аналогичное же выражение получается и для концентрации дырок в валентной зоне

$$n = 2\frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{E_1-\mu}{kT}}.$$

Мы уже указывали, что химический потенциал μ играет важную роль, отражая электрические свойства полупроводников. Оказывается, что положение уровня химического потенциала зависит от рода полупроводника, содержания в нем примесей и температуры. Определим его положение сначала в собственном полупроводнике. Так как концентрация электронов проводимости у него равна концентрации дырок, то справедливо следующее равенство:

$$2\frac{(2\pi m^*_{эл} kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} = 2\frac{(2\pi m^*_{д} kT)^{3/2}}{h^3} e^{\frac{E_1-\mu}{kT}}. \qquad (5)$$

Допустив, что эффективные массы электронов и дырок равны, получим

$$e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}=e^{\frac{E_1-\mu}{kT}},$$

откуда

$$-E_2+\mu=E_1-\mu \quad \text{и} \quad \mu=\frac{E_1+E_2}{2}.$$

Таким образом, у полупроводника с собственной проводимостью уровень химического потенциала μ располагается по сере-

Рис. 20. Положение уровня химического потенциала при $T=0°$ К.

а — собственный полупроводник; *б* — *n*-полупроводник; *в* — *p*-полупроводник.

дине запрещенной зоны. Если энергетический спектр валентных электронов полупроводника изобразить графически, то μ примет следующее положение (рис. 20, *а*). Этот вывод приводит нас еще к одному соотношению

$$E_2-\mu=\mu-E_1=\frac{\Delta E}{2},$$

где ΔE — ширина запрещенной зоны. Следовательно, концентрация электронов в свободной зоне и дырок в заполненной выражается одним и тем же соотношением

$$n=2\frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3}e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Выражение это дает в развернутом виде значение концентрации носителей тока в собственном полупроводнике и ее температурную зависимость.

Мы уже выяснили, что у собственного полупроводника уровень μ расположен по середине запретной зоны. Однако, строго говоря, это справедливо лишь при абсолютном нуле температуры. С повышением температуры μ слабо растет, и все больше становится различие между эффективной массой электрона и дырки. Рассмотрим еще раз уравнение (5) с учетом, что

$m^*_{эл} \neq m^*_д$. Тогда после сокращения уравнение (5) примет следующий вид:

$$(m^*_{эл})^{3/2} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} = (m^*_д)^{3/2} e^{\frac{E_1-\mu}{kT}},$$

или

$$\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_д}\right)^{3/2} = e^{\frac{E_1+E_2-2\mu}{kT}}.$$

После логарифмирования получим

$$\frac{E_1+E_2-2\mu}{kT} = \ln\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_д}\right)^{3/2},$$

или

$$E_1+E_2-2\mu = kT \ln\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_д}\right)^{3/2},$$

и окончательно

$$\mu = \frac{E_1+E_2}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_д}\right)^{3/2}.$$

Из анализа этого выражения мы видим, что при $T=0$ химический потенциал $\mu = \frac{E_1+E_2}{2}$, т. е. он расположен по середине запрещенной зоны. По мере повышения температуры μ возрастает.

В примесном полупроводнике, обладающем электронным механизмом проводимости, уровень μ находится на одинаковом расстоянии как от дна зоны проводимости, так и от примесных уровней (рис. 20, *б*). В дырочном полупроводнике уровень μ занимает положение посередине между акцепторными уровнями и верхним краем заполненной зоны (рис. 20, *в*).

Так обстоит дело при абсолютном нуле температуры. При всех других температурах уровень химического потенциала занимает иное положение. Так, например, у полупроводника с электронным механизмом проводимости, находящегося при очень низких температурах, собственная проводимость практически не сказывается. В этом случае уровень μ находится как раз посередине, между нижним краем зоны проводимости и примесными уровнями. С повышением температуры все большее число электронов переходит с уровней примесей в зону проводимости. Одновременно и из заполненной зоны все интенсивнее и интенсивнее происходит переброс электронов также в зону проводимости. В результате этих процессов к примесной проводимости добавляется еще и собственная. И чем выше температура, тем все больше и больше становится доля собственной проводимости. Наконец, при некоторой температуре T_0, характерной тем, что на уровнях примесей не осталось

ни одного электрона, электропроводность полупроводника становится полностью собственной.

Так как изменение температуры приводит к перемещению положения уровня химического потенциала, то в рассматриваемом случае произойдет следующее. По мере повышения температуры уровень μ будет перемещаться в направлении к заполненной зоне. В пределе, при температуре T_0, когда наступает полная ионизация примесей, уровень μ устанавливается несколько выше середины запрещенной зоны. Если бы не было температурной зависимости μ, то при температуре T_0 он расположился бы строго в середине запрещенной зоны.

Аналогичная картина наблюдается и в случае дырочного полупроводника. При низких температурах, когда собственная проводимость практически равна нулю, уровень μ занимает положение по середине зоны акцепторных уровней $\left(\text{на расстоянии } \frac{\Delta E_2}{2} \text{ от верхнего края заполненной зоны}\right)$. С повышением температуры положение уровня μ смещается по направлению к зоне проводимости, и при температуре T_0 уровень располагается чуть выше середины запрещенной зоны $\left(\text{на расстоянии } \frac{\Delta E}{2} \text{ от верхнего края заполненной зоны}\right)$.

На практике приходится иметь дело и с полупроводниками, обладающими смешанным механизмом проводимости. Если при этом оказывается, что соответствующие уровни расположены на одинаковых расстояниях от границ зон и число доноров в точности равно числу акцепторов, а кроме того, $m^*_{эл} = m^*_д$, то уровень химического потенциала располагается по середине запрещенной зоны, точно так же, как и в полупроводнике с собственной проводимостью. В этом случае концентрация электронов и дырок будет точно такой же, как в собственном полупроводнике

$$n_{эл} = n_д = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Мы рассмотрели лишь предельные случаи. Однако на практике могут быть самые разнообразные комбинации. Для каждой из них при одной и той же температуре уровень химического потенциала будет занимать вполне определенное положение. Если известны необходимые для расчета данные, теория дает возможность вычислить это положение для каждого конкретного случая.

Выше вскользь было упомянуто, что в большинстве полупроводников средняя энергия электронов E, находящихся в зоне проводимости, зависит от температуры. Если провести все необходимые математические расчеты, которые мы здесь опускаем, окажется, что $E = \frac{3}{2} kT$. Известно, что средняя кинетическая энергия

атома или молекулы разреженного газа также равна $\frac{3}{2}kT$. Подобное состояние электронов, как ранее уже указывалось, называется невырожденным. И в этом состоянии находятся электроны и дырки значительной части известных нам полупроводниковых материалов. Для них функция распределения $w \ll 1$. Однако можно создать такие условия, когда и носители заряда полупроводника могут оказаться в вырожденном состоянии — вырождение может быть как частичным, так и полным. Попытаемся выяснить, при каких условиях это становится возможным. Для обычных полупроводников значения $(E_2-\mu)$ и $(\mu-E_1)$ в десятки раз больше kT, и поэтому часто фигурирующие в наших рассуждениях члены $e^{\frac{E_2-\mu}{kT}}$ и $e^{\frac{\mu-E_1}{kT}}$ каждый порознь значительно больше единицы. Поэтому в свое время, когда рассматривалась функция распределения

$$w=\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}+1},$$

единицей в знаменателе мы пренебрегли. Между тем, если мы имеем дело с полупроводником, обладающим высокой концентрацией носителей тока, такое пренебрежение не может быть оправдано. Когда концентрация носителей n невелика, то они находятся в невырожденном состоянии. При некоторой пороговой концентрации начинается вырождение. При дальнейшем возрастании n носители переходят в полностью вырожденное состояние. Критерием вырождения для электронов следует считать тот случай, когда $\mu-E_2=0$, т. е. когда уровень химического потенциала вплотную приблизился к нижнему краю зоны проводимости. Аналогично и для дырок начальная стадия вырождения наступает тогда, когда $E_1-\mu=0$, т. е. когда уровень химического потенциала совпадает с верхним краем валентной зоны. При $\mu-E_2 \geqslant 2kT$ для электронов, находящихся в зоне проводимости, наступает полное вырождение. В том случае, когда имеет место неравенство $E_2-\mu > 2kT$, электронный газ находится в невырожденном состоянии и, следовательно, его поведение хорошо описывается статистическими законами Максвелла—Больцмана. В последнем случае, как уже указывалось, средняя энергия электрона в зоне проводимости $E=\frac{3}{2}kT$. Это обстоятельство объясняется тем, что электроны проводимости в процессе теплового движения обмениваются своими энергиями с атомами решетки. Именно это и приводит к установлению того, что средняя энергия электрона по величине такая же, как и средняя энергия атома или молекулы газа.

Мы уже видели, что свободные электроны металла в энергетическом отношении находятся в иных условиях. Действительно, их концентрация оценивается величиной порядка 10^{22} см$^{-3}$. При

абсолютном нуле температуры все эти электроны занимают все уровни валентной зоны, начиная с наинизшего до уровня в 5—10 эв. При температурах, отличных от абсолютного нуля, когда узлы кристаллической решетки совершают тепловые колебания, их средняя кинетическая энергия даже при комнатной температуре не превышает 0.04 эв. Совершенно очевидно, что даже прямые столкновения атома с электроном не в состоянии изменить сколько-нибудь заметно его энергетическое состояние. Электрон, занимающий один из низших энергетических уровней, столкнувшись с атомом, энергия которого, предположим, выше энергии этого электрона, не может изменить свое энергетическое состояние, так как все соседние уровни с величиной энергии такой же, какой обладает атом, и даже выше полностью заняты. Если же атом сталкивается с электроном, обладающим более высокой, чем атом, энергией, то энергетическое состояние электрона тем более не может измениться.

Итак, с очевидностью следует, что энергия свободных электронов металла фактически не зависит от температуры, что является характерной особенностью вырожденного состояния.

Энергия электронов проводимости полупроводника пропорциональна абсолютной температуре. Это служит признаком того, что они находятся в невырожденном состоянии. Однако, как уже было показано, вырождение может наступать и у носителей тока — дырок и электронов, обусловливающих электропроводность полупроводниковых материалов. Степень вырождения пропорциональна их числу и определяет критерии вырождения, о которых уже говорилось. Если концентрация носителей $n \ll 2.5 \times 10^{19}$ см$^{-3}$, они находятся в невырожденном состоянии. При концентрации $n > 2.5 \cdot 10^{19}$ начинается вырождение со всеми присущими ему характерными признаками и особенностями. Иначе говоря, граница между вырожденным и невырожденным случаем, отвечающим классической статистике Максвелла—Больцмана, при комнатных температурах лежит вблизи концентрации свободных электронов $n \cong 2.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. В промежуточной области, где $2kT > E_2 - \mu > -kT$, происходит постепенный переход от классической статистики и концентрации

$$n = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3}\, e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}$$

к вырожденному состоянию с концентрацией

$$n = \frac{8\pi}{3}\,\frac{(2m^*)^{3/2}}{h^3}\,(E - E_2)^{3/2},$$

где E — энергия электрона в зоне проводимости.

До сих пор мы рассматривали те случаи, когда донорные и акцепторные примеси создают добавочные энергетические уровни

в запрещенной зоне. Однако расположенные на поверхности кристалла атомы создают по одному нормальному и возбужденному энергетическому уровню. Эти уровни принято называть поверхностными уровнями. Существенную роль они играют в тех физических явлениях, которые проявляются в тонких пограничных слоях.

§ 12. РАБОТА ВЫХОДА

В 1884 г. американский изобретатель Томас Альва Эдисон открыл явление термоэлектрической эмиссии, которое, как известно, заключается в том, что с поверхности нагретого до высокой температуры твердого тела вылетают в окружающее пространство электроны. Интенсивность электронного потока довольно резко зависит от температуры. При невысоких температурах, например комнатных, термоэлектронная эмиссия практически не наблюдается. Для того чтобы вылететь с поверхности металла, электрон должен совершить некоторую работу. Когда электрон находится внутри металла, он взаимодействует со всеми окружающими его электронами, а также и с положительно заряженными ядрами. Поэтому равнодействующая всех сил, действующих на электрон, в среднем практически равна нулю. В том же случае, когда электрон подходит к поверхности металла, а затем вылетает наружу, в месте вылета электрона возникает избыток положительного заряда, притягивающий электрон обратно. Для преодоления этого притяжения электрон расходует свою кинетическую энергию, т. е. совершает работу, которую принято называть *работой выхода*.

Совершенно очевидно, что с повышением температуры тела интенсивность электронного потока должна увеличиваться. Для свободных электронов металла теория дает такое выражение

$$j = BT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}},$$

где j — плотность электронного потока, т. е. число электронов, вылетающих в единицу времени с поверхности в 1 см^2; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; B — некий коэффициент; φ — работа выхода. Значение коэффициента B сильно зависит от состояния эмитирующей поверхности и колеблется в достаточно широких пределах. Так, например, для чистой платины $B=1700$ а · см$^{-2}$ · град.$^{-2}$, а для тория $B=70$ а·см$^{-2}\times$ $\times$град.$^{-2}$.

В одном из предыдущих параграфов говорилось, что при абсолютном нуле температуры свободные электроны распределены по энергиям от нуля до ~ 10 эв. Максимальная энергия соответствует уровню Ферми μ. Электрон, обладающий энергией μ, еще не способен покинуть границы металла. Для того чтобы вылететь в окру-

жающее пространство, он должен обладать энергией, превышающей μ на величину φ, которая и выражает собой работу выхода.

Таким образом, если какой-то глубинный электрон, обладающий кинетической энергией $\frac{mv^2}{2}$, покидает металл и направление его скорости совпадает с нормалью к поверхности, то

$$\frac{mv^2}{2} > \mu + \varphi.$$

В соответствии со статистическим распределением зависимость плотности энергетических уровней от энергии такова, что по мере приближения к границе Ферми плотность возрастает пропорционально квадратному корню из энергии. В то же время сама энергия, необходимая электрону для того, чтобы он приобрел возможность покинуть границы металла, уменьшается. Эти обстоятельства приводят к тому, что в явлении термоэлектронной эмиссии участвуют электроны, обладающие энергиями, близкими по величине к уровню Ферми. Учитывая это обстоятельство, а также характер распределения свободных электронов по энергиям и его зависимость от температуры, следует считать работой выхода электрона ту работу, которую он совершает, покидая металл с уровня Ферми и улетая в вакуум.

Так как электроны определенным образом распределены по энергиям, то в металле всегда существуют электроны, обладающие энергиями как выше средней, так и ниже. Поэтому при любой температуре вблизи поверхности металла всегда находятся такие электроны, скорости которых направлены наружу, а их кинетические энергии достаточны для совершения работы выхода. С повышением температуры число таких электронов увеличивается, а поэтому интенсивность термоэлектронной эмиссии возрастает.

В только что рассмотренном нами примере обсуждалась возможность вылета электронов из металла под влиянием теплового движения. Однако вылет электронов может происходить и под воздействием многих других внешних факторов, например в результате электронной бомбардировки поверхности металла (вторичная электронная эмиссия), облучения светом (внешний фотоэффект), под влиянием сильного электрического поля (холодная эмиссия) и т. д.

Так же как и в металлах, выход электрона из полупроводников сопряжен с затратой определенной энергии (табл. 7). Однако электроны полупроводника уходят не с уровня химического потенциала μ, а с других энергетических уровней. В полупроводнике на уровне μ никаких электронов нет. Уровень μ расположен в запретной зоне, а все электроны находятся либо в заполненной зоне, либо в зоне проводимости (свободной), либо, наконец, на уровнях примеси.

Таблица 7

Значения работы выхода для чистых металлов и некоторых элементов

Элемент	Работа выхода, эв	Элемент	Работа выхода, эв	Элемент	Работа выхода, эв
Cs	1.89	Tl	3.76	Cu	4.47
Rb	2.13	Zr	3.84	B	4.50
K	2.15	Cd	3.92	W	4.50
Na	2.27	Mn	3.95	Kr	4.51
Ba	2.29	Ga	3.96	Hg	4.52
Sr	2.35	Pb	4.02	Ru	4.52
Li	2.39	Sb	4.08	Os	4.55
Pr	2.70	Ti	4.09	Ge	4.56
Ce	2.70	Si	4.10	Ir	4.57
Ca	2.76	V	4.11	Au	4.58
Sm	3.20	Sn	4.11	Rh	4.65
La	3.30	Ta	4.12	Se	4.72
Nd	3.30	Co	4.18	Te	4.73
Be	3.37	Mo	4.27	Pd	4.82
Th	3.41	Al	4.28	Ni	4.84
Mg	3.46	Bi	4.28	Re	5.10
Hf	3.53	Ag	4.28	As	5.11
U	3.74	C	4.39	Pt	5.29
Zn	3.74	Fe	4.47		

Основная масса электронов находится в заполненной зоне, причем плотность энергетических уровней в заполненной зоне растет в направлении от верхней границы зоны к нижней. Таким образом, число электронов в определенном интервале энергии увеличивается в направлении от верхней границы заполненной зоны к ее нижней границе, а вместе с этим изменяется и вероятность вылета электронов из полупроводника под влиянием какого-нибудь внешнего воздействия.

Внешнее воздействие может, например, проявиться в столкновении электрона с каким-нибудь атомом, в результате чего электрон покинет пределы вещества. В этом случае необходимо, чтобы кинетическая энергия, приобретенная этим электроном, была бы по своей величине больше той работы, которую он затрачивает, преодолевая силы сопротивления в процессе вылета наружу. При таких условиях электронная эмиссия в полупроводниках возникает за счет электронов, обладающих разными энергетическими уровнями в зависимости от типа полупроводника (чистого или примесного). Иными словами, работа выхода полупроводника зависит как от рода примесей (акцепторных или донорных), так и от их количества.

Таким образом, электронная эмиссия полупроводника возникает под воздействием разных причин: тепла, излучения, бомбар-

дировки частицами, сильного поля и т. д., и при этом вырываемые электроны поставляются либо заполненной зоной, либо зоной проводимости, либо примесными уровнями. От этих факторов зависит величина работы выхода того или иного полупроводника. Она, как и в металле, отсчитывается от уровня химического потенциала и называется *изотермической работой* выхода. Хотя, как мы уже говорили, химический потенциал в большинстве случаев расположен в запрещенной зоне, запрещенной для многих электронов, и ни один из них не обладает энергией, равной μ, тем не менее отсчет работы выхода ведется именно от этого уровня.

Полупроводники различного химического состава обладают разными значениями работы выхода. Так, например, работа выхода дырочных полупроводников в подавляющем числе случаев больше работы выхода электронных.

Величина работы выхода имеет важное значение во всех приборах, принцип действия которых основан на использовании эмиссии электронов (фотоэлементы, вторично-электронные умножители, электронные лампы и т. д.). Эти приборы работают тем эффективнее, чем меньше работа выхода. Снижение работы выхода эмиттера (источника электронов) приводит при всех прочих равных условиях к более интенсивной электронной эмиссии.

Проблема максимального снижения работы выхода привела исследователей к созданию сложного катода. С другой стороны, существуют такие полупроводниковые приборы (вентильные фотоэлементы, выпрямители, диоды, триоды и др.), эффективность работы которых тем выше, чем больше работа выхода полупроводниковых веществ, из которых они построены.

§ 13. ПОЛУПРОВОДНИКИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Электрические свойства полупроводников, в частности поведение их в электрических полях различной напряженности, всесторонне изучаются уже несколько десятилетий. Эти исследования выявили специфические особенности полупроводников в ряде твердых тел.

Закон, открытый немецким физиком Омом в 1827 г. и носящий его имя, прекрасно оправдывается для всех без исключения металлов. Между тем закон Ома выражает и тот факт, что удельное сопротивление металлов ρ не зависит от разности потенциалов, приложенной к металлическому проводнику. Для каждого металла ρ — величина, зависящая лишь от температуры.

Иная картина наблюдается в полупроводниковых веществах, где закон Ома сохраняется лишь до определенного предела, выше которого он нарушается. Нарушение этого классического закона связано с тем, что удельная электропроводность полупроводников σ не остается постоянной величиной во всем интервале при-

ложенных напряжений, а, начиная с некоторого значения напряженности электрического поля $E_{кр}$, уменьшается с дальнейшим возрастанием поля в соответствии с законом, установленным Пулем,

$$\sigma = \sigma_0 e^{\alpha(E - E_{кр})}.$$

Тщательное экспериментальное изучение этой особенности в поведении полупроводников показало, что до определенного значения приложенного к полупроводнику электрического поля концентрация носителей заряда (электронов или дырок) остается постоянной. Поэтому с увеличением напряженности электрического поля E увеличивается лишь средняя скорость направленного движения носителей v. Подобная зависимость v от E приводит к линейному возрастанию силы электрического тока с возрастанием E. Если на оси ординат отложить силу тока I, а на оси абсцисс — напряженность электрического поля E, то линия, отражающая зависимость I от E, на протяжении некоторого участка будет прямой. Этот прямолинейный участок говорит о том, что в данном полупроводнике закон Ома соблюдается в пределах от 0 до $E_{кр}$ и что средняя скорость направленного движения носителей заряда v линейно возрастает с увеличением E.

Сила тока I, текущего сквозь полупроводник, определяется следующим соотношением:

$$I = neuSE,$$

где n — концентрация зарядов; u — их подвижность; e — величина заряда; S — площадь поперечного сечения полупроводника; E — напряженность электрического поля. До определенного предела, т. е. до того момента, когда E достигнет значения $E_{кр}$, n, e, S — постоянные величины. Их произведение — также постоянная величина; обозначим ее через букву B. Тогда предыдущее выражение для I примет такой вид:

$$I = Bv, \text{ где } v = uE,$$

т. е. будет представлять собой уравнение прямой. В тот момент, когда E достигает значения $E_{кр}$, концентрация зарядов у некоторых полупроводников перестает быть постоянной величиной и начинает возрастать с дальнейшим возрастанием электрического поля. Возрастание n приводит к уменьшению удельного сопротивления полупроводника ρ и при достаточно сильных электрических полях ρ может уменьшиться в несколько раз.

Для значительного числа полупроводниковых веществ $E_{кр}$ колеблется вблизи 10 000 в/см.

В предыдущих рассуждениях утверждалось, что у ряда полупроводников отступления от закона Ома имеют место в результате того, что в полях, бо́льших чем $E_{кр}$, начинает расти концентрация

носителей заряда n, а подвижность u остается неизменной. Однако существуют и такие полупроводники, у которых отступления от закона Ома начинаются при полях, меньших чем 10 000 в/см, и связаны как с возрастанием подвижности, так и с ее уменьшением.

Резкое снижение удельного сопротивления полупроводника, когда к нему приложена большая разность потенциалов, нашло себе широкое практическое применение. Оно используется в нелинейных сопротивлениях — варисторах.

§ 14. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Когда сквозь исследуемый образец правильной геометрической формы идет постоянный во времени тепловой поток, то количество тепла ΔQ, проходящее через поперечное сечение S образца, равно

$$\Delta Q = \varkappa \frac{(T_2 - T_1)\, S \Delta t}{l},$$

где $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности; $(T_2 - T_1)$ — разность температур на концах образца; l — его длина; Δt — время, в течение которого проводятся наблюдения процесса.

В твердых телах перенос тепла путем теплопроводности осуществляется двумя различными механизмами. Один из них заключается в том, что передача энергии от одной, более нагретой части тела, к другой происходит благодаря колеблющимся атомам, молекулам, ионам, в общем — структурным элементам, образующим кристаллическую решетку. Второй — это перенос тепла диффундирующими электронами, которые мигрируют из одной области тела, где температура больше, в другую, где температура меньше. Ранее уже было выяснено, что при всех достижимых на практике температурах, даже самых низких, в теле имеются электроны, потерявшие связь со своими атомами и участвующие в образовании электрического тока. Но число таких электронов в разных телах различно. В металлах оно очень велико, порядка числа атомов, в изоляторах — во много раз меньше. Поэтому и характер теплопроводности у разных типов тел неодинаков. Это качественное различие отражает коэффициент теплопроводности $\varkappa$. Он складывается из двух частей: $\varkappa_к$ определяется упругими колебаниями решетки; $\varkappa_{эл}$ — движением свободных электронов. Таким образом,

$$\varkappa = \varkappa_к + \varkappa_{эл}.$$

Обращаясь к рассмотрению электронной составляющей коэффициента теплопроводности, допустимо провести аналогию с процессом переноса тепла молекулами газа: механизм электронной

теплопроводности идентичен механизму теплопроводности газа. Из курса молекулярной физики известно, что для газа

$$\varkappa = \frac{1}{3} c_V v_0 \lambda,$$

где c_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме; v_0 — средняя скорость частицы; λ—длина ее свободного пробега. Для твердого тела

$$c_V = \frac{3}{2} nk,$$

где n — концентрация электронов; k — постоянная Больцмана. Подставив в выражение для $\varkappa$ значение c_V, помня, кроме того, что мы рассматриваем коэффициент теплопроводности, когда последняя осуществляется электронами, получим

$$\varkappa_{эл} = \frac{1}{2} nkv_0 \lambda.$$

Ранее, в § 4, мы уже выводили значение для удельной электропроводности σ. Оно равно

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda}{2mv_0}.$$

Учитывая, что $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$, получаем окончательное соотношение

$$\frac{\varkappa_{эл}}{\sigma} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T,$$

которое фигурировало уже в упоминавшемся § 4 и выражает собой закон Видемана—Франца. Экспериментальные исследования показали, что закон Видемана—Франца справедлив не только для металлов, но и для полупроводников в области примесной проводимости.

Итак, в металлах с их высокой концентрацией свободных носителей тока теплопроводность осуществляется главным образом свободными электронами, и, следовательно, в выражении $\varkappa = \varkappa_к + \varkappa_{эл}$ последний член имеет превалирующее значение. Противоположная картина наблюдается в диэлектриках. Можно считать, что при комнатных температурах у них свободных электронов фактически нет. Поэтому $\varkappa_{эл}$ весьма мало и $\varkappa = \varkappa_к$.

В полупроводниках могут встречаться оба случая. В одном из них $\varkappa_к > \varkappa_{эл}$, в другом — $\varkappa_к$ и $\varkappa_{эл}$ мало отличаются по своей величине. Последний случай имеет место при сравнительно высокой концентрации носителей заряда.

Рассмотрим несколько подробнее особенности теплопроводности решетки. Каждый колеблющийся атом или вообще струк-

турный элемент создает упругие волны, которые распространяются в теле. Перенос тепла от более нагретой области к менее нагретой как раз и осуществляется этими волнами. Колеблющиеся атомы вызывают возникновение волн с разной длиной, бегущих со скоростью, близкой к скорости звука. Из чисто теоретических соображений следует, что в идеальном кристалле атомы должны колебаться строго периодически. В этих условиях возникающие упругие волны не должны накладываться друг на друга или взаимодействовать друг с другом, они должны свободно проходить одна сквозь другую. Подобное положение приводило бы к довольно своеобразным явлениям.

Не встречая на своем пути никаких препятствий, упругие волны распространялись бы со скоростью звука. Следовательно, с точно такой же скоростью осуществлялся бы перенос тепла из более нагретой области в менее нагретую, при этом теплопроводность кристалла должна была бы быть необычайно большой. Хорошо известно, что подобных явлений никто и никогда не наблюдал, так как идеальных кристаллов в природе не существует.

В реальном же кристалле имеет место совершенно иная картина. Здесь нельзя уже говорить о гармоничности колебаний частиц. Кроме того, в каждом реальном кристалле существуют флуктуации плотности и самые разнообразные дефекты. Все это приводит к тому, что распространяющиеся упругие волны испытывают на своем пути многочисленные рассеяния как на дефектах решетки, так и при встрече друг с другом. Иными словами, распространение волн связано с преодолением определенных препятствий, и, следовательно, фронт тепловой волны, перемещаясь от одной зоны тела к другой, испытывает некое сопротивление. Поэтому выравнивание температур в каждом диэлектрическом теле происходит сравнительно медленно, а коэффициент теплопроводности имеет строго конечное значение, зависящее от рода кристалла, числа дефектов и других факторов.

При рассеянии упругих волн совершенно законно и даже необходимо учитывать их длину свободного пробега. Это понятие в применении к распространению упругих волн в твердом теле имеет вполне четкий физический смысл, обоснованный теоретическими расчетами и результатами опытов, проведенных разными исследователями. Оказалось, например, что в ряде аморфных тел длина свободного пробега порядка 10^{-7}—10^{-8} см, что хорошо совпадает с теоретической формулой. Исследования, проведенные с кристаллическими телами, показали, что у них длины свободного пробега обычно больше и даже могут в 100 раз превышать расстояние между структурными элементами.

Сделаем теперь еще один шаг вперед в понимании процессов теплопроводности твердых тел. Изучение температурной зависимости теплоемкости твердых тел показало, что она не укладывается в рамки классических представлений. Пытаясь выйти

из этого затруднения, физики сделали смелое предположение. Оно заключается в следующем. Энергия колеблющегося в решетке атома меняется не непрерывно, а скачками, квантами, величиной $\varepsilon = h\nu$, где h — постоянная Планка; ν — частота колебаний. Таким образом, энергия колеблющейся частицы может принимать ряд дискретных значений, кратных ε. Но введение дискретности позволяет нам считать, что прирост энергии на величину $h\nu$ равноценен появлению некой частицы, названной *фононом*, двигающейся со скоростью звука v и обладающей энергией $\varepsilon = h\nu$.

Частицы, образующие кристалл, колеблются с разными частотами. Каждой собственной частоте соответствует свой фонон, энергия которого постоянна, а скорость равна скорости звука. Поэтому в кристалле имеется большое количество фононов, обладающих различными энергиями. Один и тот же фонон не может обладать разными энергиями. Это — одно из обстоятельств, отличающих фононы от обычных макрочастиц. Летящий снаряд, падающий камень, движущийся электрон и т. д. могут обладать различными значениями энергии и скорости, конкретному же фонону соответствует строго определенная энергия. Таким образом, когда вследствие понижения температуры твердого тела тепловое движение становится менее интенсивным, число фононов уменьшается. Повышение температуры тела равнозначно увеличению числа фононов. При абсолютном нуле температуры фононов в теле нет.

Рассматриваемые частицы, которые лучше всего называть квазичастицами, так как они качественно отличаются от обычных частиц, могут исчезать и рождаться. По словам Я. И. Френкеля, «твердое тело, оживленное тепловым движением, можно себе представить как ящик, содержащий фононовый газ, причем плотность этого фононового газа возрастает с повышением температуры».[33]

Из всего сказанного о фононах становится очевидным, что распространение в твердом теле упругих волн с различными частотами равноценно движению различных фононов. Эти фононы обладают разными энергиями, но перемещаются с одной и той же скоростью. С позиций подобных представлений процесс теплопроводности, т. е. перенос тепла из горячей области в менее горячую, — это поток фононов, движущихся в холодную область; рассеяние одной волны на другой — это столкновение одного фонона с другим; рассеяние волны на дефекте решетки — столкновение фонона с дефектом и т. д.

Все выкладки и понятия, с которыми приходится оперировать при описании тепловых свойств твердых тел, приобретают более стройный и логичный вид, если это описание вести на «фононовом

---

[33] Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Физматгиз, М., 1959, стр. 156.

языке». Так, например, более ощутимым становится такое понятие, как длина свободного пробега волны: это — среднее расстояние, которое проходит фонон от одного столкновения до другого.

Введение в теорию твердого тела фононов на первых порах являлось, по существу, остроумным теоретическим приемом. Однако впоследствии оказалось, что фононы действительно существуют и отражают истинную картину, достаточно сложную, но объективную.

§ 15. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Сильные и слабые магнитные поля. В § 9 говорилось об эффекте Холла, входящем в круг гальваномагнитных явлений, т. е. таких вторичных явлений, которые возникают в металлах и полупроводниках под воздействием электрических и магнитных полей.

При выводе основных холловских формул было записано выражение для радиуса кривизны траектории электрона r, движущегося в постоянном магнитном поле. Воспроизведя здесь это выражение в несколько измененном виде, получим

$$r = \frac{mvc}{eH},$$

где c — скорость света. Это выражение нам понадобилось для того, чтобы написать критерии, определяющие границы сильных и слабых магнитных полей, с которыми приходится иметь дело экспериментатору.

Слабыми полями называют такие поля, которые не в состоянии сильно изменить траекторию электрона на протяжении его свободного пробега. Это определение слабого поля равноценно утверждению, что радиус кривизны траектории электрона r значительно превышает длину его свободного пробега, т. е. что $r \gg \lambda$. Из этого неравенства вытекает следствие: под действием магнитного поля путь электрона незначительно искривится. Искривление это можно характеризовать углом φ, на который будет отклонена его траектория по сравнению с первоначальной

$$\varphi = \frac{\lambda}{r}.$$

Подставив вместо r его значение, получим

$$\varphi = \frac{\lambda eH}{mvc}.$$

Ранее было выяснено, что подвижность

$$u = \frac{e\lambda}{mv},$$

тогда

$$\varphi = \frac{uH}{c}.$$

Следовательно, критерий слабого поля $r \gg l$ может быть заменен равноценными ему критериями $\varphi \ll 1$ и

$$\frac{uH}{c} \ll 1.$$

Совершенно очевидно, что *сильными полями* следует считать такие поля, для которых выполняется неравенство

$$\frac{uH}{c} \gg 1.$$

Нетрудно подсчитать, зная величины подвижностей, абсолютные значения напряженностей магнитных полей H, когда они отвечают одному и другому неравенству. Допустим, что подвижность $u=100$ см²/в · сек. Тогда для этого случая сильное поле будет обладать напряженностью $H \gg 10^6$ эрст. Возьмем другой полупроводниковый материал, скажем, германий с $u=3000$ см²/в · сек. Для него сильным полем будет считаться поле с $H \gg 3.10^4$ эрст. Рассмотрим бинарное соединение HgTe, обладающее подвижностью своих носителей $u=10^4$ см²/в · сек. Для этого вещества сильным полем будет поле с $H \gg 10^4$ эрст.

Из анализа этих конкретных примеров вытекает относительность понятий «сильные» или «слабые» поля. Для одного материала данное поле может считаться сильным, в то время как для другого — слабым.

Подвижность подавляющего большинства полупроводников при комнатной температуре не превышает 4000 см²/в · сек. Поэтому все магнитные поля, получаемые при помощи электромагнитов, следует считать слабыми.

Явление Холла. После этих замечаний перейдем теперь к непосредственному описанию гальваномагнитных эффектов. С одним из них — эффектом Холла — читатель уже познакомился в параграфе, посвященном подвижности носителей тока. Поэтому здесь мы лишь несколько дополним описание этого эффекта рассмотрением его проявления у полупроводников со смешанным механизмом проводимости. В § 9 уже было написано для этого случая следующее выражение для постоянной Холла R:

$$R = \frac{A}{e} \cdot \frac{n_- u_-^2 - n_+ u_+^2}{(n_+ u_+ + n_- u_-)^2}.$$

Что же касается механизма проводимости полупроводникового образца, то он скажется в том, что возникающее поперечное хол-

ловское электрическое поле E будет представлять собой алгебраическую сумму двух холловских полей $E_д$ и $E_э$. Так как у электронов и дырок, двигающихся в образце под действием созданной в нем разности потенциалов, скорости направлены в противоположные стороны, они будут в магнитном поле отклоняться в одну и ту же сторону, т. е. одновременно заряжать одну и ту же грань образца как отрицательным, так и положительным электричеством. Именно это обстоятельство и приводит к тому, что между точками C и D (рис. 17) возникает поперечное холловское поле $E=E_д-E_э$. При этом могут наблюдаться следующие явления. Если концентрация электронов n_- отличается от концентрации дырок n_+, а также одна подвижность от другой, то поля $E_д$ и $E_э$ будут взаимно ослаблять друг друга, что и выражено в формуле

$$E=E_д-E_э.$$

Результирующее холловское поле E будет по своей величине меньше, чем порознь $E_д$ и $E_э$, а его абсолютное значение будет равно

$$E=RIH,$$

где I — сила тока, текущего сквозь образец.

Другое явление, наблюдающееся при исследовании холл-эффекта у полупроводниковых образцов со смешанным механизмом проводимости, может возникать тогда, когда $R=0$. Но это возможно, как это ясно следует из выражения для R, если

$$n_+u_+^2=n_-u_-^2.$$

Иначе говоря, R становится равным нулю, когда $n_+=n_-$. Но так как электроны и дырки отклоняются магнитным полем в одну и ту же сторону, то их суммарные заряды взаимно компенсируются, а поэтому между точками C и D образца никакой разности потенциалов обнаружить нельзя.

А. Ф. Иоффе обратил внимание исследователей на то, что при таких обстоятельствах «в той части проводника, куда прибывают электроны и дырки, создается повышенная их концентрация, а у противоположного края — соответственно пониженная концентрация. Образующийся градиент концентрации вызовет диффузию электронов и дырок, выравнивающую до некоторой степени разность концентраций. Кроме того, повышенная концентрация отрицательных электронов и положительных дырок вызовет усиленную их рекомбинацию, тогда как в области пониженной концентрации вероятность рекомбинации будет ослаблена. В результате всех трех эффектов — действия магнитного поля, диффузии и рекомбинации поверхностной и объемной — установится определенная разность концентраций и, следовательно, разность

удельных сопротивлений между противоположными боковыми поверхностями».[34]

Электропроводность и магнитное поле. Если собственный полупроводник с током, для носителей которого оказываются справедливыми равенства $n_-=n_+$ и $u_-=u_+$, поместить в поперечное магнитное поле, то электродвижущая холловская сила $\mathcal{E}$ будет равна нулю. Следовательно, здесь не будет происходить компенсации магнитной силы электрической, а поэтому носители, которые должны направленно двигаться вдоль электрического поля (к образцу приложена внешняя разность потенциалов), на самом деле будут несколько отклоняться от этого направления. Это приведет к уменьшению длины свободного пробега носителя λ, которое, в свою очередь, снижает подвижность u, так как последняя равна

$$u=\frac{e\lambda}{mv}.$$

В результате действия одного лишь фактора — уменьшения λ, произойдет пропорциональное снижение удельной электропроводности $\sigma=neu$.

Теоретический анализ этого явления дает выражение для относительного уменьшения электропроводности собственного полупроводника с током, помещенного в поперечное магнитное поле. Оно равно

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}=-A\left(\frac{uH}{c}\right)^2,$$

где A — коэффициент. Его численное значение определяется механизмом рассеяния. Так, например, для полупроводника с атомной решеткой $A=\frac{9\pi}{16}$; для ионной в зависимости от его температуры A принимает разные значения: ниже температуры Дебая — $A=1$, выше — $A=\frac{27\pi}{64}$.

Аналогичное явление — уменьшение σ полупроводникового образца, помещенного в магнитное поле, — наблюдается также и у примесных полупроводников, но это явление не так ярко проявляется, как в случае собственной проводимости.

Изучение описанного явления в разных материалах позволяет устанавливать значения подвижностей, что, как известно, имеет научный и практический интерес.

Явление Этингсгаузена. Это явление наблюдается в тех же условиях, что и явление Холла, физическая же сущность его заключается в следующем. Когда полупроводниковый образец с током помещается в поперечное магнитное поле,

---

[34] А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников, стр. 307, 308.

между точками C и D (рис. 17) возникает не только холловская разность потенциалов, но и поперечная разность температур: одна грань образца нагревается, в то время как вторая — охлаждается. Это последнее явление и получило название эффекта Эттингсгаузена по имени автора, его открывшего.

Возникновение поперечного градиента температур объясняется следующим образом. Когда в § 9 производился вывод формул Холла, было записано соотношение $eE=evH$, выражавшее тот факт, что электрическая сила равна магнитной. Однако это соотношение справедливо лишь для средней скорости электронов. Между тем электроны определенным образом распределены по скоростям. Вот это-то обстоятельство и не принималось в расчет при написании этого равенства. В действительности же электроны со скоростями, превышающими среднюю скорость, будут отклоняться на одну грань образца, в то время как электроны со скоростями меньше средней будут отклоняться на противоположную грань. Такая своего рода сепарация электронов происходит потому, что в первом случае магнитная сила превышает электрическую, а во втором — наоборот.

Когда быстрые электроны придут в область одной грани образца, они отдадут ей свою избыточную энергию и эта область нагреется. Придя на вторую грань, медленные электроны начнут увеличивать свою энергию за счет ее атомов, и она охладится. Таким образом, одновременно с возникновением эффекта Холла в полупроводниковом образце возникает и эффект Эттингсгаузена.

Описанием перечисленных явлений не исчерпываются явления, объединенные единым названием «гальваномагнитные». Так, в образце с током, помещенном в поперечное магнитное поле, возникает температурный перепад вдоль тока. Это явление открыл Нернст, и поэтому оно носит его имя.

Тепловой поток, идущий вдоль образца, находящегося в магнитном поле, создает поперечные температурные градиенты. Это явление называется явлением Риги—Ледюка.

Существует еще ряд других гальваномагнитных эффектов. Их исследованию посвящен ряд работ советских и зарубежных физиков.

§ 16. ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ

В 1873 г. английский электротехник У. Смит открыл фоточувствительность селена.

Изучение электрических свойств твердых тел показало, что обнаруженное Смитом явление наблюдается у целого ряда полупроводников и диэлектриков, в то время как в металлах оно отсутствует.

Явление уменьшения электрического сопротивления вещества под действием излучения получило название внутреннего фото-

эффекта, а возникающая при этом дополнительная электропроводность — фотопроводимости.

Каков механизм возникновения внутреннего фотоэффекта? Прежде чем ответить на этот вопрос, заметим, что внутренний фотоэффект наблюдается как в собственных полупроводниках, так и в примесных. При этом механизм фотоэффекта в том и в другом случае совершенно идентичен.

Представим себе, что на поверхность фотоактивной полупроводниковой пластинки, изготовленной из чистого беспримесного вещества, падает монохроматический (строго определенной частоты) световой поток, в состав которого входят фотоны с энергией $h\nu$, где h — постоянная Планка; ν — частота падающего света.[35] Некоторая часть этого светового потока поглощается в тонком поверхностном слое пластинки. Внутри этого слоя разыгрываются следующие физические процессы. Часть поглощенных фотонов рассеивает свою энергию в кристаллической решетке, в результате чего тепловое движение образующих ее частиц становится более интенсивным. Некоторые же фотоны отдают свою энергию валентным электронам. Что при этом происходит?

Если энергия фотона $h\nu$ равна ширине запрещенной зоны ΔE данного полупроводника или даже превышает ее, то поглощенный фотон отдает целиком свою энергию валентному электрону, который переходит в свободную зону и становится, таким образом, электроном проводимости. Одновременно с переходом электрона из заполненной зоны в свободную возникает одна дырка. Получается, следовательно, что один поглощенный фотон с энергией $h\nu \geqslant \Delta E$ освобождает пару электрон—дырка. Но подобных фотонов в падающем на полупроводниковую пластинку световом потоке очень много, и каждый из них освобождает пару. Поэтому внутри полупроводника возникает столь же много пар.

Можно было бы предположить, что возникшие под действием излучения пары обусловливают дополнительную электропроводность вещества. Однако это предположение верно лишь наполовину. На опыте было установлено, что у большинства собственных полупроводников фотоносителями являются не электроны и дырки одновременно, а те заряды, у которых в данных условиях больше время жизни. В одних случаях это — электроны, в других — дырки.

Итак, отдавая свою энергию валентным электронам, фотоны тем самым увеличивают в полупроводнике число носителей тока, и поэтому электропроводность полупроводника заметно возрастает.

При некоторой постоянной температуре в затемненном собственном полупроводнике какое-то число электронов n находится

---

[35] Монохроматическое излучение введено лишь для упрощения последующих рассуждений.

в свободной зоне и такое же число дырок — в заполненной. Эти носители заряда обусловливают обычную электропроводность вещества (иначе называемую темновой), которая равна

$$\sigma = nеu + nеu_1,$$

где u — подвижность электронов; u_1 — подвижность дырок.

После того как полупроводник освещен фотонами соответствующей энергии, в его толще возникают пары. Допустим, что время жизни электронов будет значительно больше времени жизни дырок. Это означает, что в свободной зоне освещаемого полупроводника, помимо уже существовавших там ранее темновых электронов, появится новое число $n_{св}$ световых электронов и общее число электронов в зоне будет теперь уже не n, а $n+n_{св}$. Электропроводность в связи с этим возрастет и станет равной

$$\sigma_1 = (nеu + nеu_1) + n_{св}еu,$$

где сумма в скобках отвечает темновой проводимости, а последнее слагаемое — фотопроводимости.

Освобожденные светом носители тока в течение очень короткого промежутка времени находятся в свободном состоянии. В этот момент они блуждают в межатомных промежутках и при наличии разности потенциалов между двумя точками полупроводника перемещаются преимущественно в одном направлении, образуя, таким образом, электрический ток. Затем фотоносители или рекомбинируют, т. е. возвращаются на свои старые места, или же примыкают к каким-нибудь атомам, потерявшим свои электроны. Однако при непрерывном освещении полупроводника появляются все новые и новые фотоносители, и в то же время какое-то их число возвращается назад. В результате устанавливается динамическое равновесие, характерное тем, что число возникающих фотоносителей становится равным числу фотоносителей, возвращающихся обратно.

В свободном состоянии фотоносители находятся чрезвычайно малое время, порядка 10^{-3}—10^{-7} сек. Но за это короткое время жизни они обеспечивают возникновение фотопроводимости в веществе. Следовательно, они ведут себя таким же точно образом, как и обычные свободные носители, возникающие в полупроводнике за счет теплового механизма возбуждения.

Из всего этого следует один очевидный вывод. Внутренний фотоэффект возможен лишь тогда, когда энергия падающего на поверхность полупроводника фотона $h\nu$ столь велика, что соизмерима с шириной запрещенной зоны ΔE. Если $h\nu$ меньше ΔE, то электрон не может быть освобожден и не будет наблюдаться никакого фотоэффекта. Таким образом, для каждого фоточувстви-

тельного вещества существует своя «красная» граница фотоэффекта, отвечающая условию

$$h\nu_0 = \Delta E.$$

Это утверждение становится несправедливым, когда приходится иметь дело со сверхмощными, например лазерными, лучистыми потоками, вызывающими возникновение нелинейных эффектов.

Если частота ν падающего на полупроводник излучения меньше частоты ν_0, то фотоэффекта не наблюдается. Только излучение с частотой $\nu \geqslant \nu_0$ способно создать фотопроводимость.

Тщательное изучение внутреннего фотоэффекта показало, что в разных веществах сопротивление меняется под действием излучения различного спектрального состава: у одних веществ оно наблюдается, когда вещество «освещено» ультрафиолетовыми лучами, у других — при освещении видимыми и даже инфракрасными лучами. Вообще же говоря, концентрация возникающих фотоносителей при заданной интенсивности лучистого потока зависит от его спектрального состава. Поэтому у каждого фоточувствительного полупроводника существует своя спектральная характеристика внутреннего фотоэффекта, о чем в дальнейшем будет рассказано более подробно.

Внутренний фотоэффект возникает далеко не во всех полупроводниках, но, независимо от этого, поглощение веществом падающего на него излучения является непременным условием появления фотопроводимости. Только в этом случае может в принципе возникнуть фотоэффект.

Эмпирически установлено, что фотопроводимость обнаруживается в таких чистых полупроводниковых веществах, у которых диэлектрическая постоянная имеет значение, превышающее 4. Кроме того, если у фоточувствительного полупроводника сопоставить кривую спектрального распределения оптического поглощения со спектральной характеристикой фотопроводимости, то видно, что фотопроводимость наблюдается далеко не во всей спектральной области поглощения данного полупроводника, а лишь в длинноволновой ее части.

Строгого объяснения этого экспериментального факта пока еще нет. Существуют лишь не очень убедительные гипотезы, основанные на том, что фотоны с частотой $\nu < \nu_0$ совершенно не фотоактивны, а фотоны с частотой ν, превышающей граничную частоту ν_0, теряют свою активность по мере того как частота ν все больше и больше превышает частоту ν_0. Одна из этих гипотез объясняет наблюдаемое явление тем, что коэффициент поглощения полупроводникового вещества быстро увеличивается с ростом частоты ν падающего света. А это приводит к тому, что падающее на поверхность полупроводника излучение в основном поглощается

лишь в тонком поверхностном слое. Следовательно, и число возникающих фотоносителей сравнительно невелико и лимитируется небольшой толщиной этого слоя. Понятно, что появление небольшого числа добавочных носителей тока мало меняет общую электропроводность полупроводника в целом. Кроме того, скорость рекомбинации носителей на поверхности больше, чем внутри вещества. Вот почему кривые спектрального распределения поглощения и спектральная характеристика фотопроводимости не совпадают друг с другом.

Так возникает внутренний фотоэффект в полупроводниках с собственной проводимостью. Однако на практике чаще всего приходится иметь дело с примесными полупроводниками. Опыт показывает, что во многих из них, во всяком случае в тех, которые удовлетворяют только что сформулированному условию, возникает такой же интенсивный фотоэффект, как и в чистых веществах. Исследование этого вопроса показало, что в примесных полупроводниках обнаруживаются, если можно так сказать, два вида внутреннего фотоэффекта. Первый и основной из них характерен тем, что падающие фотоны возбуждают собственную проводимость. Иными словами, в этом случае возникает обычный фотоэффект, который имеет место в чистых полупроводниках. Второй вид фотоэффекта заключается в том, что фотоны возбуждают примесные центры полупроводника, и поэтому мы наблюдаем примесную фотопроводимость.

Рассмотрим эти виды фотоэффекта. Заранее оговоримся, что по своему механизму они совершенно идентичны.

Допустим, что мы имеем пластинку, изготовленную из полупроводникового вещества, обладающего электронным механизмом проводимости вследствие того, что в вещество введены донорные примеси. Осветим пластинку. Энергия фотонов видимого света заключена в пределах от 1.6 эв (красный цвет) до 3.1 эв (фиолетовый цвет). Поэтому поглощенные фотоны, отдавая целиком свою энергию валентным электронам, способны «забросить» их из заполненной зоны в зону проводимости, так как для большинства полупроводников ширина запрещенной зоны ΔE меньше 1.6 эв. Необходимо при этом подчеркнуть, что, как это следует из законов квантовой механики, фотон может передавать свою энергию только всю целиком.

После того как фотон поглощается веществом, он перестает существовать, а его энергия целиком передается веществу. Следовательно, даже в примесном полупроводнике фотон с энергией $h\nu$, превышающей ΔE, создает пары электрон—дырка.

Казалось бы, по аналогии с тепловым механизмом возбуждения, что фотону легче вырвать электрон с примесного центра, нежели из заполненной зоны, так как для этого нужна меньшая энергия. Между тем опыт показывает, что фотоны с энергиями

порядка ΔE фактически возбуждают собственную проводимость, а не примесную. Этот факт не нашел еще ясного объяснения.

Итак, фотоны создают пары. Что же с ними будет происходить дальше? В силу определенных физических причин возбужденные излучением электроны и дырки будут обладать резко отличным временем жизни, в результате чего фотоносителями будет являться только один тип зарядов, совпадающий с типом основных носителей тока данного полупроводника. Если фотоэффект наблюдается в примесном электронном полупроводнике с введенными в него донорными примесями, то фотоносителями будут также электроны. Когда фотоэффект обнаруживается в дырочном полупроводнике, характер фотопроводимости будет также дырочным.

Перейдем теперь к описанию второго вида внутреннего фотоэффекта, наблюдаемого в примесных полупроводниках.

Допустим, что мы имеем дело с полупроводником, обладающим электронным механизмом проводимости. Когда такой полупроводник затемнен, некоторое количество электронов проводимости n находится в свободной зоне. Они-то и обусловливают темновую проводимость вещества. Энергия активации подобных электронов ΔE_1 всегда меньше ширины запрещенной зоны ΔE и для большого числа полупроводниковых веществ не превышает 0.1 эв. Если на поверхность такого полупроводника направить световой поток, состоящий из фотонов, энергия которых $h\nu$ порядка ΔE_1, то, поглощаясь, фотоны передают свою энергию примесным электронам, которые вследствие этого перейдут в свободную зону и, следовательно, смогут свободно перемещаться по всей толще вещества. Пусть число фотоносителей будет n_1, тогда общее число электронов в зоне будет теперь уже $n+n_1$. Электропроводность в связи с этим возрастет и станет равной

$$\sigma = neu + n_1 eu,$$

где первое слагаемое отвечает темновой проводимости, а второе — фотопроводимости.

Разумеется, что здесь, так же как и во всех предыдущих случаях, фотоэффект возможен при условии, что энергия фотона $h\nu$ равна или несколько больше энергии активации примесных электронов ΔE_1.

Такова природа возникновения внутреннего фотоэффекта в полупроводниках, у которых основными носителями являются электроны.

Рассмотрим теперь механизм возникновения фотопроводимости у дырочного полупроводника. Принципиально он такой же. Если энергия падающего на поверхность дырочного полупроводника фотона $h\nu$ такого же порядка, как и энергия активации дырок ΔE_2, то концентрация дырок в освещаемом этими фотонами полупроводнике повысится с n до $n+n_2$, где n — концентрация

темновых дырок, а n_2 — концентрация фотодырок. Соответственно возрастет и общая удельная электропроводность полупроводника

$$\sigma = neu + n_2 eu.$$

Само собой разумеется, что, так же как и для электронного полупроводника, для дырочного существует своя красная граница фотоэффекта, отвечающая условию

$$h\nu_0 = \Delta E_2.$$

Надо иметь в виду, что примесная фотопроводимость возникает и в результате воздействия на полупроводник инфракрасного излучения. Легко подсчитать длину волны фотона, возбуждающего примесный электрон с энергией активации $\Delta E_1 = 0.1$ эв, воспользовавшись выражением

$$h\nu = \Delta E_1 \text{ или } \frac{hc}{\lambda} = \Delta E_1,$$

откуда

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_1} = \frac{6.624 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{0.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12}} = 12.42 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 12.42 \text{ мк}.$$

Таким образом, длина волны фотона с энергией 0.1 эв равна 12.42 мк. Подобное излучение лежит в далекой инфракрасной области спектра.

В практическом применении полупроводников примесная фотопроводимость играет немаловажную роль, в частности, ею обусловлена оптическая сенсибилизация фосфоров к инфракрасному свету.

Опытами советских физиков было установлено, что по своему поведению фотоносители, возникающие в результате возбуждения собственной проводимости или примесных центров, ничем не отличаются от основных носителей тока вплоть до практически полного совпадения их подвижностей. Вот почему в написанных выше выражениях для электропроводностей полупроводников, подвергающихся действию света, подвижности тепловых носителей тока и фотоносителей обозначались одной и той же буквой u.

Полупроводниковые вещества значительно повышают свою электропроводность не только под действием излучения. Любая другая частица, попадающая в атом и отдающая при этом электрону всю свою энергию, в принципе способна перевести электрон в свободное состояние. И действительно, многочисленные опыты показали, что проводимость возникает и в том случае, когда поверхность вещества бомбардируется быстрыми электронами, α-частицами, протонами, дейтронами и другими частицами. Понятно, что для этого энергия бомбардирующей частицы должна быть

больше энергии, необходимой для перевода электрона в свободное состояние.

В полупроводниках концентрация электронов проводимости при комнатной температуре значительно меньше, чем у металлов, а число появляющихся под действием света фотоэлектронов относительно велико; так, например, при соответствующем освещении это число в CdS на четыре порядка превышает число темновых электронов проводимости. В менее фоточувствительных веществах число фотоэлектронов даже при не слишком интенсивном освещении достигает 20—30% от общего числа электронов проводимости. Естественно, что уже одно это свойство делает некоторые полупроводники крайне необходимыми материалами.

На использовании внутреннего фотоэффекта основывается устройство фотосопротивлений — чувствительных индикаторов излучения, получивших широкое применение в разнообразных областях науки и техники.

При изучении явлений фотоэффекта всегда важно бывает знать степень его эффективности. Величина, характеризующая эту сторону рассматриваемого явления, называется *квантовым выходом* и определяется отношением числа фотоэлектронов $n_{св}$ к общему числу поглощенных веществом фотонов N. Следовательно, квантовый выход

$$\eta = \frac{n_{св}}{N}.$$

Совершенно очевидно, что если бы каждый поглощенный фотон вызывал появление одного фотоэлектрона, то величина квантового выхода η была бы равна единице. Однако для подавляющего числа полупроводниковых материалов $\eta < 1$. Это объясняется тем, что только часть поглощенного лучистого потока оказывается фотоактивной, т. е. способной генерировать фотоносители, в то время как другая часть, и нередко бо̀льшая, расходуется на какие-то другие физические процессы, протекающие в решетке. В принципе квантовый выход может быть больше единицы в том случае, когда поверхность полупроводника облучается жестким ультрафиолетовым или рентгеновским излучением, а также γ-лучами. Фотоны, образующие эти излучения, обладают столь значительной энергией, что, отдавая ее электрону, они сообщают ему соответственно большую кинетическую энергию, и последний на своем пути приобретает способность ионизовать атомы.

Говоря о фотоэлектрических явлениях, необходимо упомянуть еще об одном понятии, заключенном в термине «неравновесные носители заряда». В отличие от равновесных, тепловых носителей, генерируемых тепловым движением и находящихся в термодинамическом равновесии, носители, возбуждаемые светом, называются *неравновесными*. Уместно заметить, что неравновесные

носители возникают в полупроводнике не только при фотоэффекте, но и при других обстоятельствах, не связанных с фотоэлектрическим действием света. Об условиях возникновения этих обстоятельств читатель узнает позднее.

§ 17. ЭКСИТОНЫ

В предыдущем параграфе указывалось, что появление в толще полупроводникового вещества фотоносителей возможно лишь в том случае, когда падающие фотоны поглощаются им. Если поглощение отсутствует, никакого фотоэффекта быть не может. И это естественно: фотоэффект — это явление, в котором энергия фотона целиком передается электрону, который благодаря этому акту становится свободным и способным передвигаться в пределах кристаллической решетки до тех пор, пока он не рекомбинирует. Таким образом, поглощение излучения веществом есть тот необходимый фактор, который при определенных условиях приводит к появлению в облучаемом полупроводнике фотоэффекта. Однако физики, экспериментально изучавшие законы фотопроводимости, столкнулись с явлением, которое никак не укладывалось в рамки изложенных выше представлений. Оказалось, что в ряде случаев излучение с энергией фотонов $h\nu > \Delta E$ не вызывает возникновения внутреннего фотоэффекта. Как это понять? Ведь многочисленные явления, наблюдаемые в полупроводниках, и чисто теоретические соображения, основанные на анализе механизма взаимодействия излучения с веществом, как будто говорят о другом.

Пытаясь расшифровать это явление, выдающийся советский физик Я. И. Френкель пришел к следующему выводу. В неметаллических кристаллах могут и должны существовать состояния, связанные с особым механизмом возбуждения атомов. Этот механизм характерен тем, что поглощенный фотон с энергией $h\nu > \Delta E$ возбуждает атом, однако последний не создает носителей заряда. По предположению Я. И. Френкеля, это происходит так. Возбуждаясь, электрон покидает заполненную зону. Одновременно же в заполненной зоне образуется дырка. Возбужденный электрон не достигает зоны проводимости, а переходит на уровень, расположенный несколько ниже ее дна. При этом электрон оказывается связанным со своей дыркой, образуя с ней единую и в электрическом смысле нейтральную систему. Эту систему Я. И. Френкель называл *экситоном*.

Возбужденное состояние атома не остается локализованным в каком-либо месте кристалла. Наоборот, оно передается от одного атома к другому. Механизм передачи такого возбуждения можно представить себе так. Колеблющиеся вокруг своих средних положений атомы взаимодействуют друг с другом. В момент столкновения возбужденный электрон переходит на более низкий энерге-

тический уровень, а прежде возбужденный атом — в невозбужденное состояние. Высвободившаяся при этом энергия целиком передается соседнему атому, вследствие чего он возбуждается. Новый возбужденный атом так же возбуждает следующий соприкасающийся с ним атом, переходя при этом в невозбужденное состояние, и т. д. Таким образом, вследствие передачи возбужденного состояния от атома к атому экситон хаотически мигрирует по всему объему кристалла. А поскольку хаотическое движение экситона есть не что иное, как передача от одного атома к другому возбужденного состояния, то мы можем утверждать, что возникновение экситонов в твердом теле свидетельствует о переходе в возбужденное состояние, вообще говоря, всей кристаллической решетки.

Проследим за дальнейшей судьбой экситонов. В течение некоторого времени экситоны свободно и хаотически блуждают в пределах границ кристалла. А так как экситоны — нейтральные образования, то их возникновение и передвижение в кристалле никак не сказывается на увеличении электропроводности кристалла. До тех пор пока они существуют, значение электропроводности остается прежним, а при поглощении света не возникает никакого фотоэффекта. Приложив к такому кристаллу внешнее электрическое поле, мы не изменим хаотического движения экситонов и не создадим условий для преимущественного их перемещения: экситоны по-прежнему участвуют в беспорядочном движении внутри кристалла. Следовательно, наложение электрического поля не вызывает в твердом теле появления электрического тока за счет экситонов. Однако сильное электрическое поле может разорвать экситон. Кроме того, в кристалле могут существовать условия, приводящие к «гибели» экситона. Так, например, при столкновении экситона с каким-нибудь примесным центром экситон может разорваться. Вместо него появятся свободные носители — электрон и дырка. Электрон при этом перейдет с экситонного уровня в свободную зону. Подобное обстоятельство приведет к возникновению фотопроводимости.

Попытаемся несколько уточнить это явление. Как мы выяснили, экситон — это специфическое возбужденное состояние атома, характерное тем, что электрон продолжает оставаться связанным со своей дыркой, оставленной им в атоме. Для того чтобы полностью оторвать этот электрон от атома, т. е. перевести его из экситонного состояния в свободную зону, электрону необходимо сообщить некоторую дополнительную энергию. При столкновении экситона с примесным центром эта энергия доставляется тепловым движением решетки.

Может наблюдаться и другое явление: столкнувшись с примесным центром, экситон не разорвется, а рекомбинирует. Физический смысл рекомбинации заключается в том, что электрон снова войдет в состав иона и превратит его в нейтральный атом,

а дырка по-прежнему будет блуждать. Рекомбинация экситона сопровождается в большинстве случаев передачей тепловой энергии кристаллической решетке или излучением фотона.

Итак, существует два вида поглощения света — фотоэлектрически активное и фотоэлектрически неактивное. В первом случае возникает фотоэффект, во втором — образуются экситоны. До появления теории Я. И. Френкеля факт существования фотоэлектрически неактивного поглощения света неметаллическими кристаллами не находил себе разумного и логичного объяснения. Однако в течение нескольких лет теория Я. И. Френкеля была не более как остроумной, хотя и логично обоснованной, догадкой, не подкрепленной никаким прямым опытом. Позднее экспериментальные исследования советских физиков убедительно показали, что экситоны на самом деле существуют.

В связи с тем что идея Я. И. Френкеля получила и продолжает получать экспериментальные обоснования, некоторые физики высказывают предположение, что даже фотоэлектрически активное поглощение света сопровождается появлением экситонов. С точки зрения этих физиков, излучение сначала создает экситоны, которые некоторое время «живут», а затем разрываются, образуя пары электрон—дырка. Последние и создают дополнительную электропроводность, т. е. обусловливают возникновение фотопроводимости.

§ 18. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В самом начале XVI в. занимавшийся алхимией сапожник из Болоньи Винченчио Касчиарола однажды обжигал какие-то камни, которые он нашел в окрестностях своего города. По-видимому, он надеялся таким образом получить драгоценные металлы. Это ему, разумеется, не удалось. Однако его имя вошло в историю науки. Касчиарола обнаружил, что после обжига в печи найденные им камни приобрели удивительное свойство. После освещения на солнце камни, перенесенные затем в темное помещение, начинали сами светиться. Свечение это продолжалось в течение некоторого времени, а затем постепенно прекращалось.

Прошло сравнительно много лет, прежде чем физики предприняли систематическое изучение свойств и закономерностей свечения, когда-то обнаруженного болонским сапожником.

Выяснилось, что и некоторые полупроводники обладают способностью люминесцировать, т. е. испускать так называемый «холодный» свет. В отличие от температурного свечения испускание света (в видимой области спектра), не требующее нагревания излучающего тела до соответствующих температур, называется *люминесценцией*.[36]

---

[36] От латинского слова lumen — свет.

Люминесценция охватывает собой почти все виды «холодного» свечения, независимо от природы возбуждения этого свечения. Мы говорим „почти“, так как бывают такие холодные свечения, которые нельзя отнести к люминесценции, и по терминологии, впервые введенной С. И. Вавиловым, они принадлежат к классу «вынужденного излучения».

Существует несколько видов люминесценции. Некоторые вещества, например мрамор, смеси ряда солей, алмаз, могут излучать слабое свечение при очень небольшом подогреве. Заранее оговоримся, что этот слабый подогрев никак не связан с тем повышением температуры тела, которое необходимо для видимого теплового излучения. Существуют и такие химические соединения, которые светятся при сильном понижении их температуры, достигающем иногда —180° С, т. е. до температуры жидкого воздуха. Этот вид люминесценции называется *термолюминесценцией*.

Разреженные газы, находящиеся в так называемой газосветной трубке, при прохождении сквозь них электрического тока испускают яркое свечение. В зависимости от вида газа свечение может принимать различные цвета: красный, синий, голубой, желтый и т. д. Такое свечение газа называют *электролюминесценцией*.

При протекании некоторых химических реакций вещества, участвующие в них, излучают свет; это явление называется *хемилюминесценцией*. Сюда относится свечение желтого фосфора, который медленно окисляется на воздухе. Соединение этого элемента с кислородом, как правило, сопровождается довольно интенсивным испусканием света. Существуют и другие вещества, которые, вступая в реакцию соединения с кислородом, излучают яркий свет самых разнообразных окрасок.

Химическими процессами вызывается и свечение многих насекомых. Среди них наибольшей известностью пользуются «Иванов червячок» и жук-светлячок. Кроме светящихся насекомых, существует несколько разновидностей морских рыб и других обитателей морей и океанов, способных светиться. Светятся также некоторые виды морских бактерий. Способность к свечению наблюдается у некоторых сортов грибов и кусочков гнилого дерева, обычно называемых гнилушками. Все эти виды свечения также представляют собой хемилюминесценцию.

Некоторые твердые тела, главным образом кристаллической структуры, светятся, если их деформировать: разламывать, сжимать, раздавливать и т. д. Этот вид испускания света называется *триболюминесценцией*.[37]

Люминесцентное излучение возникает и в том случае, когда некоторые вещества подвергаются действию электронной бомбардировки. Это — так называемая *катодолюминесценция*.

---

[37] От греческого слова tribo — тру.

С таким же успехом холодное свечение возникает и под действием бомбардировки люминесцирующего вещества различными частицами, например α-частицами. Этот вид испускания света принято называть *радиолюминесценцией*.

Вещество может люминесцировать и тогда, когда оно облучается рентгеновскими лучами. В этом случае мы имеем дело с *рентгенолюминесценцией*, нашедшей весьма широкое практическое применение.

Различают еще и другие виды люминесцентного испускания света. Однако к наиболее интересным как с теоретической, так и с практической стороны видам люминесценции относится флуо- и фосфоресценция.

Флуоресценция [38] заключается в том, что некоторые вещества под воздействием падающего на них света сами начинают излучать. Излучение быстро исчезает, практически сразу же после того, как прекращается внешнее световое воздействие. Способностью флуоресцировать обладают полевой шпат (флуорит), раствор сернокислого хинина в воде, керосин, ряд сортов масел, платиноцианистый барий, цинковая обманка, урановое стекло и другие химические соединения.

Явление *фосфоресценции* [39] заключается в следующем. Если фосфоресцирующее вещество в течение некоторого времени подвергать воздействию света, а затем прекратить это воздействие, то вещество само начинает светиться. Свечение постепенно затухает, но продолжается оно в течение более или менее длительного периода. Время собственного свечения у разных фосфоресцирующих веществ бывает различным, от долей секунды до нескольких месяцев.

По чисто внешним признакам фосфоресценция отличается от флуоресценции длительностью свечения.

Люминесцирующие вещества получили название фосфо́ров,[40] или люминофоров. И флуоресценция, и фосфоресценция представляют собой частные случаи люминесценции, вызванной воздействием на люминофор лучистого потока. Поэтому и тот и другой виды высвечивания получили название *фотолюминесценции*.

Среди веществ, которые способны фосфоресцировать и имеют широкое техническое применение, главное место занимают полупроводниковые соединения с введенными в них специальными примесями, называемыми *активаторами*.

Фосфоресценция люминофоров возникает под действием как видимого, так и невидимого излучения. Это свойство люминофоров имеет большое практическое значение.

---

[38] Флуоресценция получила свое название от минерала флуорита.

[39] От двух греческих слов: phos — свет и phoros — несущий.

[40] Не следует путать химический элемент фо́сфор, который способен испускать свечение без какого-либо светового облучения, со сложным химическим веществом фосфо́р.

Обратимся теперь к рассмотрению механизма возникновения фотолюминесценции. Предварительно представим себе процесс испускания света тепловым источником. Всякое тело излучает при любой температуре. Состав излучения зависит от агрегатного состояния излучателя и его температуры. Чтобы рассмотреть последнюю зависимость, познакомимся с понятием «абсолютно черное тело». *Абсолютно черным* называют такое тело, которое полностью поглощает все лучи, падающие на него.

Исходя из определения, абсолютно черное тело, поглощая все падающие на него лучи, ничего не отражает и ничего не пропускает. Конечно, в природе таких тел не существует, ибо любой предмет какую-то часть света, пусть даже совсем ничтожную, все-таки отражает и поэтому не может считаться абсолютно черным телом в полном смысле этого слова. Правда, среди окружающих нас предметов можно найти сколько угодно таких, которые по своим поглощающим свойствам близко подходят к абсолютно черному телу, например сажа, черный бархат или какое-нибудь тело, поверхность которого покрыта слоем платиновой черни. При комнатной температуре тело, близкое по своим свойствам к абсолютно черному, будет казаться черным в обычном смысле этого слова.

Для того чтобы изучить спектры испускания и поглощения абсолютно черного тела, т. е. тела, которого в природе, по существу, нет, его пришлось сконструировать и изготовить.

Из какого-нибудь материала, выдерживающего сильный нагрев, например платины, изготовляется полый цилиндр (или сфера). Внутренние стенки чернятся. Со всех сторон цилиндр закрыт, только в одном дне проделано очень небольшое отверстие.

Лучи света, попадающие внутрь цилиндра через это небольшое отверстие, обратно уже не выйдут. Проникший туда луч испытает многократное отражение, и при каждом отражении от вычерненной поверхности часть луча будет поглощаться стенкой, а так как таких отражений будет много, то в конце концов луч практически полностью поглотится черными стенками. Следовательно, такой полый цилиндр будет себя вести, как абсолютно черное тело.

Ученые, изучавшие состав излучения абсолютно черного тела, установили ряд важных закономерностей, имеющих большое значение не только для науки, но и для техники. Австрийские физики И. Стефан и Л. Больцман установили, что полная энергия, излучаемая абсолютно черным телом, пропорциональна четвертой степени температуры

$$E = aT^4,$$

где T — абсолютная температура; a — коэффициент пропорциональности.

Подробно исследуя распределение энергии в сплошном спектре черного излучения, физики заметили, что в различных частях

спектра энергия не одна и та же и зависит от длины волны. Иными словами, существует какое-то распределение энергии в зависимости от длины волны лучей. Для каждой определенной температуры излучающего тела графическая зависимость энергии от длины волны изображается некоторой кривой линией с одним максимумом, соответствующим строго определенной длине волны $\lambda_{макс}$. Из этой кривой видно, что энергия участка спектра, соответствующего свету с длиной волны $\lambda_{макс}$, больше энергии всех других равновеликих ему спектральных участков. Иначе говоря, энергия, приносимая световыми лучами, зависит от длины волны данного излучения и является ее функцией.

Если снимать такие кривые при различных температурах излучающего тела, то получается ряд похожих кривых. Однако все эти кривые отличаются друг от друга тем, что с повышением температуры максимальная энергия, соответствующая лучу с длиной волны $\lambda_{макс}$, передвигается в сторону более коротких длин волн.

Обратим особое внимание на это заключение. Из него следует, что лучи различных длин волн обладают неодинаковой энергией и что при данной температуре только лучи одной какой-то совершенно определенной длины волны являются носителями максимального количества энергии; все остальные лучи как больших, так и меньших длин волн несут с собой энергию в меньшем количестве.

С повышением температуры излучающего тела длина волны луча, являющегося носителем максимального количества энергии, становится короче — происходит смещение максимума в сторону более коротких длин волн. Этот очень важный закон, открытый Вином, носит название *закона смещения*. Он справедлив для излучения абсолютно черного тела.

Закон смещения гласит: *длина волны $\lambda_{макс}$ луча, обладающего максимумом энергии, обратно пропорциональна абсолютной температуре*. Переводя этот закон на язык математики, получим следующую формулу:

$$\lambda_{макс} T = C,$$

где C — постоянный коэффициент, равный 0.2886 см · град.

Закон Вина позволяет по температуре излучателя вычислять значения $\lambda_{макс}$. Так, например, обычная хорошо натопленная комнатная печь, температура наружной поверхности которой порядка 70° С, испускает излучение с $\lambda_{макс} \cong 8$ мк. Человеческое тело является источником излучения с $\lambda_{макс} \cong 10$ мк.

Итак, все без исключения тела, независимо от их температуры, испускают в окружающее пространство излучение, энергия которого очень быстро растет с ростом температуры, а спектральный состав тоже зависит от нее. При температурах ниже 525° С абсолютно черное тело излучает лишь инфракрасные лучи. По мере

повышения температуры спектральный состав излучения расширяется: к инфракрасным лучам добавляется видимый свет и ультрафиолетовые лучи. Во всех этих случаях тепловое излучение, испускаемое любым источником, представляет собой суммарный эффект — результат свечения большого количества отдельных атомов или молекул излучающего источника.

В процессе излучения возбужденные тепловым движением атомы отдают свою энергию в окружающее пространство вместе с улетающими фотонами. Следовательно, для того чтобы источник имел возможность излучать более или менее длительное время, необходимо пополнять его убывающую энергию. Это и имеет место в условиях температурного излучения. Любой тепловой источник излучает, потому что уносимая фотонами энергия пополняется в результате подведения к нему соответствующего количества тепла. Различны могут быть лишь формы пополнения тепла, но существо явления от этого не меняется.

Таким образом, тепловое, или, как его называют, температурное, излучение — *равновесный* процесс. В процессе излучения при постоянной температуре излучатель испускает в каждую единицу времени столько лучистой энергии, сколько он получает тепловой. Поэтому-то процесс излучения и протекает равновесно.

В отличие от температурного излучения люминесцентное свечение — процесс *неравновесный*. Это бездоказательное утверждение мы постараемся достаточно подробно мотивировать несколько позже.

Вернемся к пониманию механизма возникновения фотолюминесценции.

Когда свет падает на поверхность фотолюминесцирующего вещества и поглощается им, то это, по существу, означает, что некоторые отдельные атомы вещества поглощают небольшие порции световой энергии, тем самым увеличивая свои энергетические возможности — запасы потенциальной энергии. При этом все атомы, поглотившие свет, из нормального состояния переходят в возбужденное, которое характеризуется тем, что возбужденный атом приобретает способность излучать. Возбужденное состояние соответствует неустойчивому равновесию, в этом состоянии атомы не всегда могут находиться длительное время, поэтому одновременно с началом освещения или несколько позже они начинают излучать.

Очевидно, что всякое фотолюминесцирующее вещество, подвергающееся воздействию излучения, состоит из возбужденных и нормальных атомов. Конечно, последних гораздо больше. Поглощая падающее излучение и переходя из нормального состояния в возбужденное, атомы способны излучать сразу же или с некоторым запозданием. После излучения эти прежде возбужденные атомы снова становятся нормальными до тех пор, пока опять не поглотят соответствующую порцию энергии.

Все эти сложные процессы, естественно, происходят в полном соответствии с законом сохранения и превращения энергии.

Фотолюминесценция — явление, отражающее как квантовую природу света, так и квантовый характер процессов, протекающих во внутриатомном мире. Рассмотрим две простейшие энергетические схемы, дающие представление о характере фотолюминесцентных процессов, протекающих в полупроводниковых люминофорах. На рис. 21 показана первая из этих схем.

На поверхность флуоресцирующего вещества падает фотон с энергией $h\nu$. Он поглощается атомом активатора, в результате

Рис. 21. Энергетическая схема флуоресцирующего люминофора.

I — валентная зона; *II* — зона проводимости; *A* — примесные уровни активаторов. *1*, *2* — переходы.

Рис. 22. Энергетическая схема электронных переходов при фосфоресценции.

I — валентная зона; *II* — зона проводимости; *A* — примесные уровни активаторов; *Л* — уровни ловушек. *1—4* — переходы.

чего электрон с уровня *A* переходит в свободную зону II (переход *1*) и становится электроном проводимости — возникает внутренний фотоэффект. Фотоэлектрон свободно блуждает внутри всего кристалла и в присутствии внешнего электрического поля принимает участие в образовании фототока. В процессе своего беспорядочного движения такой электрон может встретиться с каким-нибудь другим ионом активатора — произойдет рекомбинация, а это значит, что электрон из свободной зоны перейдет на примесный уровень *A* (переход *2*). При этом будет излучен один фотон флуоресцентного свечения.

Попадая в зону проводимости, такие электроны очень быстро рекомбинируют с ионами активатора и поэтому так же быстро (за миллиардные доли секунды) падают на примесные уровни активаторов и излучают свечение определенного спектрального состава. Рассмотренный тип переходов электронов *1—2* (рис. 21)

соответствует механизму возникновения кратковременного свечения, т. е. флуоресценции.

Фосфоресценция полупроводниковых люминофоров обусловлена большим количеством электронных переходов и, кроме того, наличием, помимо активаторов, еще и таких центров, которые выполняют роль электронных ловушек, или, как их иначе называют, центров захвата.

Когда на флуоресцирующий полупроводниковый люминофор падают фотоны с энергией $h\nu$, то они возбуждают некоторую часть атомов люминофора и последний начинает высвечиваться. При этом происходят следующие процессы. Атом активатора поглощает фотон и часть его энергии расходует на перенос электрона с примесного уровня активатора в свободную зону (рис. 22, переход *1*). Так же как и в предыдущем случае, попавший в свободную зону электрон становится фотоэлектроном и свободно блуждает внутри кристалла. Его может захватить ловушка *Л* (переход *2*), уровень которой находится несколько ниже дна зоны проводимости. В таком состоянии электрон не может рекомбинировать с ионом активатора. Его освобождение (перевод снова в свободную зону) возможно лишь при затрате соответствующей энергии, которая может быть почерпнута из разных источников. Поглощая, например, инфракрасные лучи или получая энергию за счет теплового движения окружающих его частиц, электрон снова может подняться в свободную зону (переход *3*). Попав в зону проводимости и свободно блуждая в кристалле, электрон может быть опять захвачен ловушкой или же может рекомбинировать с ионом активатора (переход *4*). В последнем случае излучается один фотон с энергией $h\nu_0$.

Рассмотренные нами две простейшие схемы, поясняющие механизм возникновения фотолюминесценции, следует, разумеется, принимать лишь как первое приближение к действительности, не учитывающее всей совокупности сложных процессов, протекающих в полупроводниковых люминофорах.

Изучая закономерности флуоресценции, английский физик Дж. Г. Стокс открыл закон, который теперь носит его имя. Согласно этому закону, *длины волн света, испускаемого флуоресцирующим веществом, равны или чаще всего больше длин волн света, падающего на вещество*. Иными словами, если вещество, способное флуоресцировать, освещается, например, зеленым светом, то оно само при этом может испускать любые лучи (желтые, оранжевые или красные), но с длиной волны, превышающей длину волны первичного возбуждающего свечения (зеленого света).

Закон Стокса почти не имеет исключений и справедлив для большинства веществ. Он является, по существу, одним из частных случаев более общего свойства света — квантовой его природы.

С позиций квантовой теории света становится совершенно понятным закон Стокса. Фотон с энергией

$$W = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

(c — скорость света) поглощается молекулой люминесцирующего вещества, в результате этого молекула возбуждается, и соответствующий электрон, входящий в состав данной молекулы, переходит на более высокий энергетический уровень. Затем тот же электрон, пробыв некоторое время в возбужденном состоянии, снова переходит на свой прежний энергетический уровень. При этом акте молекула излучает один фотон энергии $W_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$. Очевидно, что на основании закона сохранения и превращения энергии W_0 не может быть больше W. Энергия W_0 или равна, или в большинстве случаев меньше W; следовательно, $\frac{hc}{\lambda_0} \leqslant \frac{hc}{\lambda}$, или $\lambda \leqslant \lambda_0$.

Разность энергий поглощенного и испущенного фотонов $\Delta W = h(\nu - \nu_0)$ переходит в теплоту.

Мы уже упоминали, что температурное излучение может быть противопоставлено всем остальным видам излучения. Из этого утверждения следует, что люминесцентное свечение имеет свои особенности, характеризующие именно этот вид излучения.

Основные специфические особенности, о которых уже говорилось и которые стоит еще раз подчеркнуть, сводятся к следующему.

1. В люминесцирующем веществе возбуждается лишь ничтожная часть из общего числа частиц. Поэтому возбужденные молекулы или атомы вещества находятся в окружении огромного количества невозбужденных частиц. Это положение, так же как и все остальные, относится абсолютно ко всем видам люминесцентного свечения.

2. Люминесцентное свечение — неравновесный процесс. Возбуждающий агент переводит некоторое количество молекул люминесцирующего вещества в возбужденное состояние, эти молекулы получают возможность излучать. После прекращения возбуждения число возбужденных молекул начинает с течением времени уменьшаться. Молекулы постепенно переходят из возбужденного состояния в невозбужденное, испуская при этом люминесцентное излучение. Через некоторый промежуток времени излучение прекратится полностью, и в веществе будут находиться одни лишь невозбужденные молекулы. Мы видим, что потеря энергии молекулами люминесцентного вещества в процессе излучения не восполняется энергией окружающей среды. Люминесцентное испускание света приводит к ничем не компенсируемому уменьшению запаса внутренней энергии излучателя.

Все эти достаточно сложные физические вопросы будут более понятны, если рассмотреть следующий мысленный идеализированный опыт. Поместим нагретое до какой угодно температуры тело внутрь абсолютно отражающей сферы. Тогда излучение, испускаемое нагретым телом, не сможет выйти за пределы сферы, так как последняя обладает идеальной отражающей способностью. Следовательно, отраженное излучение будет поглощаться только нагретым телом. Через некоторый промежуток времени вследствие обмена лучистой энергии между стенками сферы и телом установится динамическое равновесие, характерное тем, что количество лучистой энергии, излучаемой телом в единицу времени, будет строго равняться количеству лучистой энергии, поглощаемой телом за то же время. После установления равновесного состояния температура тела не будет изменяться. При этом, что особенно важно понять, подобное равновесное состояние может сохраняться безгранично долго.

Совершенно иные явления будут происходить внутри той же сферы, если вместо нагретого тела туда поместить только что подвергнутое возбуждающему воздействию люминесцентное вещество. И в этом случае отраженное от стенок сферы излучение будет поглощаться веществом, которое поэтому будет несколько нагреваться. Вскоре вещество перестанет излучать люминесцентное свечение, и возбужденные прежде молекулы перейдут в невозбужденное состояние. Очевидно, что в процессе высвечивания вещества ни о каком равновесном состоянии не может быть и речи. Отраженное от стенок сферы излучение не может поддерживать более или менее длительное время фотолюминесценцию вещества, так как, в соответствии с законом Стокса, для этого необходимо излучение с длинами волн более короткими, чем те, которые испускает вещество. Поэтому-то через определенный промежуток времени люминесценция прекратится. Что же в результате получится? Неравновесное люминесцентное свечение будет заменено равновесным тепловым излучением, испускаемым веществом. Это излучение будет иметь спектральный состав, соответствующий температуре вещества T.

3. Для люминесценции характерна ее заметная продолжительность по сравнению с периодами световых колебаний, лежащих в пределах от 10^{-15} до 10^{-13} сек. Люминесцентное свечение может длиться с момента прекращения возбуждения от 10^{-10} сек. до нескольких суток. Иные виды свечения, объединенные названием «вынужденные излучения», прекращаются практически мгновенно после снятия возбуждения. Имеется в виду свечение отражающей поверхности, рассеянный свет, черенковское излучение. Как показал С. И. Вавилов, критерий длительности представляет собой важный фактор, позволяющий точно классифицировать излучения.

4. Спектральный состав излучения, испускаемого фотолюминесцирующим веществом, таков, что длина волн этого излучения,

как правило, больше длин волн возбуждающего излучения. Это утверждение прямо вытекает как логическое следствие из закона сохранения и превращения энергии.

В заключение описания люминесцентных явлений приведем замечательные по своей глубине слова С. И. Вавилова.

«Главный вывод из рассмотрения явлений люминесценции может быть выражен так: если бы вся энергия, поглощаемая любым веществом, полностью распределялась между всеми частицами вещества, поступая в конце концов в бюджет теплового запаса тела, то единственными источниками света могли бы быть только тепловые источники. Абсолютно черное тело было бы пределом совершенства в области источников света. К счастью, это не так. Частицы многих веществ имеют такое строение, что значительная часть поглощаемой ими энергии соответствующего качества (быстрые электроны, ультрафиолетовые лучи и т. д.) не поступает в тепловое распределение, она излучается прямо, в виде света без посредства теплового, крайне неэкономичного звена. Это обстоятельство раскрывает перед техникой новые большие возможности . . .».[41]

§ 19. ВЫПРЯМЛЕНИЕ

Ранее уже было выяснено, что электрон способен при известных обстоятельствах покидать пределы тела. Для этого он должен обладать энергией, превышающей химический потенциал μ на величину φ, которая представляет собой работу выхода электрона для данного проводника. Чем меньше работа выхода φ, тем легче, при всех прочих равных условиях, электрон вылетает в окружающее пространство и тем больше число таких электронов. Однако интенсивная термоэлектронная эмиссия наблюдается лишь при сравнительно высоких температурах. Между тем и при обычных температурах нетрудно создать такие условия, когда выход электронов за пределы тела становится легко осуществимым. Это происходит, например, при тесном контакте двух твердых тел. Рассмотрим сначала круг явлений, происходящих при контакте двух металлов. Допустим при этом, что работа выхода металла I равна φ_1, а работа выхода металла II — φ_2. Предположим далее, что $\varphi_1 < \varphi_2$. Тогда электроны из металла I начнут переходить в металл II, а электроны из металла II — в металл I. Возникнет, таким образом, своеобразный обмен электронов между контактирующими друг с другом металлами. Но в связи с тем что $\varphi_1 < \varphi_2$, электронный поток из металла I в металл II будет больше потока из металла II в металл I. Поток из первого металла во второй $I_1 = Ae^{-\frac{\varphi_1}{kT}}$, в то время как поток из второго металла

[41] С. И. Вавилов. О «теплом» и «холодном» свете. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 42—47.

$I_2 = Ae^{-\frac{\varphi_2}{kT}}$. В начальный период рассматриваемого процесса, измеряемый ничтожным промежутком времени, будет иметь место преимущественный переход электронов из металла I в металл II, и результирующий ток I будет равен разности токов в ту и другую сторону

$$I = I_1 - I_2 = Ae^{-\frac{\varphi_1}{kT}} - Ae^{-\frac{\varphi_2}{kT}}.$$

Таким образом, результирующий поток электронов до момента установления динамического равновесия всегда направлен от проводника с меньшей работой выхода к проводнику с большей работой выхода.

В результате такого превалирующего перехода электронов в металл II его поверхность постепенно заряжается отрицательным зарядом, в то время как поверхность металла I — положительным. Это возрастание электрических зарядов на обоих поверхностях происходит до некоего предела, а затем прекращается, после чего наступает равновесное состояние. Физические причины, приводящие к установлению равновесия, заключаются в том, что одновременно с накоплением зарядов на поверхностях обоих металлов возрастает и электрическое поле между ними. Оно и создается именно этими зарядами. Возникающее и усиливающееся по величине поле все больше и больше препятствует переходу электронов из металла I в металл II. Наконец, поле достигнет такого значения, когда поток электронов из металла I сравняется с обратным потоком, и, следовательно, результирующий ток станет равным нулю. К этому моменту между обоими металлами установится контактная разность потенциалов $V_к$, равная разности работ выхода

$$V_к = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{e},$$

и до тех пор, пока осуществляется контакт металла I с металлом II, будут существовать равные по величине электронные потоки в обе стороны, т. е. будет существовать динамическое равновесие между ними.

Итак, в результате того что два металла приводятся друг с другом в плотное соприкосновение в пограничном слое, образуется двойной электрический заряд, а между металлами возникает контактная разность потенциалов, величина которой оказывается равной разности работ выхода. При этом происходит смещение энергетических зон одного тела относительно другого таким образом, что положение химических потенциалов устанавливается на одном уровне. Это конкретно означает, что в проводнике, поверхность которого приобретает отрицательный заряд, весь энергетический спектр «приподымается», в то время как

у тела, заряжающегося положительно, энергетический спектр «опускается» вниз. Эти взаимные смещения, начинающиеся в момент осуществления контакта одного тела с другим, кончаются в момент полного установления равновесного состояния уже тогда, когда образуется окончательная контактная разность потенциалов. Таким образом, при достижении состояния динамического равновесия, когда результирующий поток электронов в ту или другую сторону оказывается равным нулю, химические потенциалы устанавливаются в обоих телах на одном и том же уровне, т. е. становятся равными друг другу.

Система двух контактирующих друг с другом металлов с различными работами выхода должна обладать нелинейными свойствами. Такая система, исходя из самых общих соображений, должна вести себя как выпрямитель, т. е. пропускать электрический ток в одном направлении и почти не пропускать его в другом. Однако, как показал тщательный анализ выпрямляющих свойств различного рода выпрямляющих систем, хорошее, четкое, ярко выраженное выпрямление может наблюдаться в системе, в которой надежно осуществляется контакт дырочного полупроводника с электронным. Такого рода контакт можно осуществить пока лишь в монокристалле. Однако для выяснения природы явлений, возникающих в такой системе, начнем наше рассмотрение с контакта двух полупроводников.

Если соответствующим образом подобрать два полупроводника — дырочный и электронный, так, чтобы работа выхода электронов из дырочного полупроводника была бы больше работы выхода из электронного, а затем ввести их в плотное соприкосновение друг с другом, эта система в электрическом смысле станет асимметричной. Асимметрия заключается в том, что через эту систему ток в одном направлении фактически проходит свободно, в то время как в другом — плохо. Иными словами, электрическое сопротивление этой системы зависит от направления тока. В одном направлении (пропускном) сопротивление весьма мало, в другом (запирающем) — оно чрезвычайно велико. Таким образом, специально подобранная система из контактирующих друг с другом дырочного и электронного полупроводников является выпрямителем переменного тока.

Включая выпрямляющую систему в цепь переменного напряжения, можно выпрямлять переменные токи: в течение одного полупериода ток будет протекать через выпрямитель, а в течение второго полупериода он будет настолько слаб, что практически его можно не принимать во внимание. Отношение силы тока в пропускном направлении $I_{пр}$ к силе тока в запорном направлении $I_{зап}$ при одной и той же разности потенциалов называется *коэффициентом выпрямления*. Чем больше значение коэффициента выпрямления, а также чем больше плотности токов, идущих в пропускном направлении, и чем меньше в обратном, тем лучше

выполняет свои функции выпрямитель. Конечно, эти величины еще не полностью определяют качество выпрямителя, тем не менее они представляют собой важные параметры в выпрямительной технике.

Перейдем теперь к краткому рассмотрению тех физических процессов, которые происходят в контакте дырочного и электронного полупроводников при условии, что работа выхода электронов из дырочного полупроводника больше работы выхода из электронного. В этом случае на границе этих полупроводников возникает так называемый *p-n* переход.

Как в реальных условиях осуществить *p-n* переход? Казалось бы, что проще всего для этой цели ввести в соприкосновение два полупроводника — дырочный и электронный. Однако при этом не получается достаточно хорошего *p-n* перехода с нужными свойствами хотя бы потому, что поверхности веществ всегда в той или иной степени загрязнены, кристаллическая структура вблизи самой поверхности как-то нарушена и, наконец, невозможно осуществить по-настоящему идеальный контакт между одним и другим полупроводником. Поэтому на практике *p-n* переходы получают иными путями.

Один из них основан на известном свойстве полупроводника изменять механизм своей проводимости в зависимости от типа введенных примесей. Так, например, атомы III группы периодической системы Менделеева, введенные в кристаллическую решетку германия или кремния, сообщают последним дырочную проводимость, примеси V группы — электронную. Избыточные атомы таллия, введенные в сернистый таллий, сообщают ему электронный механизм проводимости, в то время как избыточные атомы серы — дырочную проводимость, и т. д. Это свойство позволяет создать *p-n* переход в самой толще какого-нибудь одного полупроводника и не требует контактирования друг с другом двух полупроводников с различными механизмами проводимости.

Рассмотрим на примере электронного германия методику получения *p-n* перехода. В электронный германий вводят примеси элементов III группы периодической системы, сообщающих германию дырочный механизм проводимости. Вводимые примеси должны проникнуть не на всю толщу германия, а лишь на некоторую глубину. Если примеси войдут в объем всего кристалла, тогда весь кристалл приобретет дырочную проводимость. Если же примеси проникнут лишь на некоторую глубину d, заведомо меньшую, чем размеры кристалла l, то область протяженностью d будет обладать дырочной проводимостью, а остальная часть — электронной. Обычно в германий вплавляют кусочек индия. В процессе вплавления атомы индия диффундируют на некоторую глубину в германиевую пластинку, в результате на этой глубине в германии появляется дырочная проводимость.

Эта методика позволяет получать в одном монокристалле две области с различными механизмами проводимости.

Описанный способ получения *p-n* перехода применяется главным образом при изготовлении плоскостных германиевых диодов. Кроме этого способа, разработаны и другие приемы создания *p-n* переходов. Так, нередко используется метод термической диффузии, при котором на поверхность полупроводниковой пластинки наносится тонкий слой соответствующего элемента. Атомы последнего, проникая в толщу полупроводника, должны обеспечить тот или иной механизм проводимости. Затем пластинка с нанесенным на одну из ее поверхностей слоем помещается в вакуумную печь, где в условиях высокого вакуума прогревается некоторое время, зависящее от температуры печи. При прогреве атомы нанесенного на пластинку элемента диффундируют в глубь полупроводника, обеспечивая нужный механизм проводимости. Время и температура диффузионного прогрева подбираются таким образом, чтобы примесные атомы успели проникнуть на нужную, наперед заданную глубину.

Распространен также способ газовой диффузии. Он заключается в том, что в сосуд, например в кварцевую ампулу, помещают полупроводниковую пластинку, в которой необходимо создать *p-n* переход. В ту же ампулу помещают некоторое количество нужного соединения или химически чистого элемента, примеси атомов которого в данном полупроводнике создают нужный механизм проводимости. Из ампулы тщательно откачивают воздух, запаивают ее и помещают в электрическую печь, нагретую до температуры, обеспечивающей плавление находящегося в ампуле элемента. Ампула заполняется его парами. Полупроводниковая пластинка и элемент находятся на некотором расстоянии друг от друга. Специально разработанный температурный режим обеспечивает диффузию в полупроводник атомов данного элемента непосредственно из газовой фазы. Во время диффузионного прогрева, длящегося несколько часов, атомы элемента проникают на некоторую толщу полупроводника, создавая на протяжении этой толщи вполне определенный механизм проводимости. Затем с одной стороны полупроводниковой пластинки этот слой сошлифовывается, в то время как на другой он остается. В результате одна часть пластинки будет обладать каким-нибудь одним типом проводимости, в то время как вторая часть — другим. На границе между ними будет создан *p-n* переход.

Достаточно распространен также химический способ получения *p-n* перехода, в котором полупроводниковая пластинка или слой полупроводникового вещества, нанесенный на металлическую подложку, в соответствующих условиях начинает реагировать с материалом подложки. В результате этого прежде однородный полупроводниковый слой становится неоднородным. Его часть, непосредственно примыкающая к подложке, образует

двойное соединение с механизмом проводимости, противоположным механизму проводимости основного полупроводника. Само собой разумеется, что материал подложки выбирается с таким расчетом, чтобы возникшее затем бинарное или более сложное соединение приобрело отличный от основного полупроводника механизм проводимости. Существуют и другие способы получения *p-n* переходов.

В *p-n* переходе образуется очень тонкий слой, толщиной 10^{-4}—10^{-6} см, обладающий большим омическим сопротивлением. Этот слой, получивший название *запирающего слоя*, играет решающую роль в эффекте выпрямления. Какие причины обусловливают возникновение запирающего слоя? При контакте *n*- и *p*-областей какого-нибудь монокристалла или при соприкосновении *n*- и *p*-полупроводников с момента установления этого соприкосновения на протяжении очень короткого промежутка времени начинают разыгрываться сложные физические процессы. Для большей ясности мы их расчленим, хотя протекают они совершенно одновременно. Так как работа выхода электронного полупроводника φ_n меньше работы выхода дырочного φ_p, то в момент установления между ними контакта начинается преимущественный переход электронов из *n*-полупроводника в *p*. В тот же момент начинается преимущественный переход дырок из *p*-полупроводника в *n*. В результате совместного действия электронного и дырочного потоков в граничной области электронного полупроводника возникнет слой объемного положительного заряда с ионизированными донорами, а в граничной области дырочного полупроводника — такой же по величине слой объемного отрицательного заряда с занятыми акцепторами. Через некоторый и очень короткий промежуток времени преимущественные потоки электронов из *n*-полупроводника и дырок из *p*-полупроводника прекратятся. Это произойдет потому, что возникающие и все увеличивающиеся положительные и отрицательные объемные заряды достигнут, наконец, такой величины, что образовавшееся в результате этого электрическое поле $E_к$, направленное от электронного полупроводника к дырочному, станет настолько большим, что полностью воспрепятствует дальнейшей преимущественной диффузии носителей заряда. Наступит динамическое равновесие, характерное тем, что уровни Ферми *n*- и *p*-полупроводников, а также электронные и дырочные потоки в ту и другую сторону сравняются. В результате возникнет контактная разность потенциалов

$$V_к = \frac{\varphi_p - \varphi_n}{e}.$$

Контактная разность потенциалов на *p-n* переходе вызывает смещение энергетических уровней: уровни электронного полупроводника опускаются вниз, а дырочного полупроводника под-

нимаются вверх. Если это состояние установившегося равновесия изобразить графически в уже привычных для нас рамках энергетических диаграмм, получим следующие схемы (рис. 23, *а*, *б*). На рис. 23, *а* представлены энергетические диаграммы дырочного и электронного полупроводников до того, как они введены в соприкосновение друг с другом. Видно, что у каждого из них химические потенциалы расположены на различных уровнях и $\mu_n > \mu_p$. На рис. 23, *б* изображена энергетическая диаграмма тех же полупроводников, но уже контактирующих друг с другом. В этом случае равновесие уже установилось, и поэтому химиче-

Рис. 23. Энергетическая схема *p-n* перехода.

а — *n*- и *p*-полупроводники до контакта; *б* — *p-n* переход.

ские потенциалы обоих полупроводников сравнялись, что и изображается точечной горизонтальной прямой. Если концентрации доноров и акцепторов в электронном и дырочном полупроводниках равны, объемные положительные и отрицательные заряды имеют равные толщины d_n и d_p. Протяженность же всего *p-n* перехода d равна сумме $d_n + d_p$. В самой области *p-n* перехода химический потенциал находится на сравнительно удаленном расстоянии как от валентной зоны, так и от зоны проводимости (рис. 23, *б*). Следовательно, внутри этой области концентрации электронов и дырок малы, много меньше соответствующих концентраций в основных толщах электронного и дырочного полупроводников, поэтому электрическое сопротивление *p-n* перехода оказывается большим. К подобному выводу можно прийти и на основе следующих, более наглядных, представлений. Контактное электрическое поле *p-n* перехода, действуя на электроны проводимости той части электронного полупроводника, которая попадает в область *p-n* перехода, удаляет их от границы раздела на некоторое расстояние. С другой стороны, то же самое электрическое

контактное поле, действуя на дырки в соответствующей части дырочного вещества, выталкивает их по направлению от границы раздела в глубь дырочного полупроводника. В результате этого слой, образующий *p-n* переход, оказывается обедненным носителями заряда. Несмотря на небольшую толщину, порядка 10^{-4}—10^{-6} см, удельное сопротивление этого слоя значительно выше удельного сопротивления прилегающих к нему с одной и другой стороны *p* и *n*-полупроводников, так что его сопротивление во много раз больше суммы сопротивлений электронного и дырочного полупроводников выпрямляющей системы.

Рассмотрим теперь, как будет вести себя *p-n* переход во внешнем переменном электрическом поле. Если к нашей системе приложена переменная разность потенциалов, то когда внешнее электрическое поле направлено от электронного полупроводника к дырочному, оно усилит ранее существовавшее контактное поле, а поэтому электроны в электронном полупроводнике и дырки в дырочном еще более удалятся от границы их раздела, что приведет к увеличению ширины *p-n* перехода и увеличению скачка потенциала. Если в отсутствие внешнего электрического поля протяженность объемного заряда была d, то теперь она приобретает новое значение $d_1 > d$. В связи с этим возрастает также и сопротивление *p-n* перехода.

Совершенно иное будет наблюдаться тогда, когда знак приложенной разности потенциалов изменится на обратный. В этом случае внешнее электрическое поле, будучи направлено от дырочного полупроводника к электронному, может не только ослабить контактное поле, но перекрыть его, вследствие чего ширина перехода станет значительно меньше, чем раньше, или даже сведется к нулю, и уменьшится скачок потенциала. Новое значение ширины *p-n* перехода $d_2 < d$ приведет к значительному снижению его сопротивления.

Таким образом, *p-n* переход выпрямляющей системы, находясь во внешнем переменном электрическом поле, как бы пульсирует. Пульсация заключается в том, что его толщина то увеличивается, то уменьшается. Подобный механизм действия *p-n* перехода создает все условия, обеспечивающие униполярную (односторонню) проводимость выпрямляющей системы. В этой системе пропускным направлением будет такое, когда внешнее электрическое поле, направленное от дырочного полупроводника к электронному, заставляет электроны и дырки двигаться навстречу друг другу, к границе раздела двух полупроводников, где и происходит их рекомбинация. Запорное направление тока соответствует такому случаю, когда внешнее электрическое поле разгоняет электроны и дырки в противоположные стороны, и последние поэтому движутся от границы раздела в глубь полупроводника. Такова природа выпрямления в системе, состоящей из двух полупроводников.

Высокие выпрямляющие свойства полупроводников нашли широкое практическое применение. На основе этих свойств созданы и выпускаются промышленностью различные типы полупроводниковых выпрямителей, с успехом заменяющие выпрямительные устройства старых систем, а высокий коэффициент полезного действия, малые габариты и невысокая стоимость полупроводниковых выпрямителей делают их приборами первостепенной важности.

§ 20. ВЕНТИЛЬНЫЙ ФОТОЭФФЕКТ

Вентильный фотоэффект был открыт в 1876 г. Адамсом и Деем, наблюдавшими возникновение фотоэлектродвижущей силы при освещении палочки селена. Однако прошло более полувека, прежде чем это открытие нашло практическое применение. Вентильный фотоэффект заключается в том, что в системе, состоящей из двух разных полупроводников или полупроводника и металла, при поглощении световых квантов, главным образом оптического диапазона, возникает электродвижущая сила. С увеличением интенсивности лучистого потока величина этой эдс возрастает, достигая насыщения при больших освещенностях (рис. 24).

Рис. 24. Зависимость фотоэдс от интенсивности лучистого потока.

Появление электродвижущей силы при освещении полупроводника возможно и тогда, когда этот полупроводник не контактирует с другим полупроводником или металлом. Это наблюдается при неравномерной освещенности полупроводникового образца (эффект Дембера) и при наличии в равномерно освещенном полупроводнике магнитного или электрического полей. Последнее может появиться, например, за счет контактного поля внешнего электрода или за счет внутреннего контактного поля, вызванного химической неоднородностью полупроводника. Кроме того, в равномерно освещенном полупроводнике фотоэдс может возникать и при наличии градиента температуры.

В реальном случае каждая из этих возможностей в какой-то мере осуществляется так, что наблюдается суммарный эффект. Однако часто возникающая эдс в основном определяется одной из этих возможностей. Так, кристалл-фотоэффект, открытый и исследованный на естественных кристаллах куприта в разное время Кобленцом, Дембером и А. Ф. Иоффе, объясняется неравномерностью освещенности кристалла, вызванной естественным паде-

нием интенсивности света в направлении от освещенной поверхности в глубь образца. В силу неодинаковой освещенности различных частей кристалла и разной подвижности электронов и дырок в нем образуется фотоэдс.

Фотоэдс, возникающая в вентильных фотоэлементах, как ниже будет показано, связана главным образом с наличием контактного поля в запирающем слое, хотя, конечно, и там освещенность падает от поверхности фотоэлемента в глубь полупроводника. Что же касается собственно вентильного фотоэффекта, то достаточно обстоятельные исследования показали, что он особенно ярко проявляется в системах, состоящих из контактирующих друг с другом электронного и дырочного полупроводников, при этом работа выхода электронов из дырочного полупроводника должна быть больше работы выхода из электронного. В этом случае, как было показано выше, образуется *p-n* переход.

Вентильный фотоэффект возникает при следующих обстоятельствах. На одну из поверхностей контактирующих друг с другом *p*- и *n*-полупроводников направляется световой поток. Поглощенный в толще полупроводника свет освобождает в нем одновременно электроны и дырки, образуя пары электрон—дырка. Освобождение пар сводится к тому, что электроны из заполненной зоны перебрасываются в свободную зону, становясь, таким образом, электронами проводимости, а дырки остаются в заполненной зоне и также получают возможность участвовать в электропроводности.

Если бы свет поглощался в каком-нибудь одном полупроводнике, не контактирующем с другим полупроводником, то возникшие под действием света пáры увеличили бы лишь проводимость данного полупроводника. Правда, в ряде случаев, как уже выше указывалось, наблюдается появление электродвижущих сил в результате освещения полупроводника каким-нибудь светом. Подвергая, например, фоточувствительный полупроводниковый образец неравномерному освещению так, чтобы одни части образца освещались значительно сильнее, а другие значительно слабее, в ряде случаев между светлым и темным участками можно обнаружить некоторую разность потенциалов.

Какими факторами определяется эта разность потенциалов? С момента начала освещения фотоэлектроны и дырки начинают диффундировать из освещенных участков в темные в большем количестве, чем в обратном направлении. Преимущественная диффузия фотоносителей и различие в подвижности дырок и электронов приводят к тому, что темные и освещенные участки образца заряжаются разноименными электрическими зарядами. При этом знак заряда темных участков определяется носителями, обладающими большей подвижностью, а знак заряда светлых участков — носителями с меньшей подвижностью. Вследствие этого внутри полупроводника образуется электрическое поле, в котором в конце концов устанавливается равновесное состояние; в результате

между светлым и темным участками полупроводника возникает некоторая разность потенциалов, доходящая иногда до 0.2 в.

Совсем иное имеет место в рассматриваемой нами системе, состоящей из *p*- и *n*-полупроводников. Контакт *p*- и *n*-полупроводников приводит к образованию между ними контактного электрического поля. Если работа выхода дырочного полупроводника больше работы выхода электронного, что бывает всегда в двух полупроводниках *одного и того же* химического состава, то это контактное электрическое поле направлено от электронного полупроводника к дырочному.

Что же произойдет в этом случае с па́рами? Освобожденные светом неосновные носители тока, т. е. электроны в дырочном полупроводнике или дырки в электронном, свободно перемещаются по всем направлениям. Однако при подходе к *p-n* переходу один вид носителей (электроны или дырки) под действием контактного электрического поля будет переходить через запирающий слой из одного полупроводника в другой. Противоположный вид носителей перейти не сможет и останется в освещаемом полупроводниковом слое.

Предположим, освещается дырочный полупроводник. Возникшие в нем под действием света па́ры при подходе к *p-n* переходу разделятся. Дырки останутся в дырочном полупроводнике, а электроны, подхваченные контактным электрическим полем, перейдут через запирающий слой в полупроводник с электронным механизмом проводимости. Следовательно, из освещаемого полупроводника переходят через запирающий слой в другой полупроводник только неосновные носители, а основные носители продолжают локализоваться в подвергающемся освещению полупроводнике. По мере перехода неосновных носителей тока из одного полупроводника в другой будет увеличиваться их накопление в одной части рассматриваемой системы, в то время как в другой части будет происходить накопление основных носителей тока. Таким образом, образованные светом па́ры начнут разделяться: электроны будут концентрироваться в электронном полупроводнике, а дырки — в дырочном.

До каких пор будет происходить это накопление? Ясно, что оно не может продолжаться беспредельно, так как параллельно с возрастанием концентрации дырок в дырочном полупроводнике и электронов в электронном возрастает создаваемое ими электрическое поле, которое препятствует переходу неосновных носителей из одного полупроводника через запирающий слой в другой полупроводник. Вместе с тем по мере возрастания этого поля возрастает и обратный поток неосновных фотоносителей. В конце концов наступит динамическое равновесие, когда сравняются потоки неосновных носителей через запирающий слой в обоих направлениях. В этот момент между электродами установится некоторая окончательная разность потенциалов $\mathcal{E}$, которая, по

существу, и будет представлять собой фотоэлектродвижущую силу.

Говоря об установлении подобного динамического равновесия, следует иметь в виду, что число неосновных фотоносителей N, перемещающихся за единицу времени из освещаемого полупроводника через запирающий слой в другой полупроводник, зависит от интенсивности светового потока. С его возрастанием увеличивается значение N. Сначала это увеличение идет по линейному закону, а затем возрастание N начинает все больше и больше отставать от возрастания интенсивности светового потока, пока не наступает полное насыщение. Соответственно с изменением N в зависимости от изменения светового потока изменяется и величина фотоэлектродвижущей силы, которая, в конечном счете, и представляет в этом явлении главный интерес.

Разумеется, фотоэлектродвижущая сила возникает лишь в том случае, когда энергия падающих фотонов $h\nu$ больше ширины запрещенной зоны ΔE. В противном случае энергии фотонов не хватит на освобождение носителей.

Если система контактирующих друг с другом электронного и дырочного полупроводников с p-n переходом подключена к некоторой внешней нагрузке R, то при данном уровне освещения этой системы в цепи нагрузки установится некоторый ток I, определяемый разностью потоков носителей, идущих через p-n переход в одном и другом направлении. Напряжение на нагрузке установится таким, чтобы обеспечить прохождение тока I через нагрузку R.

В полупроводниковых системах, образующих один p-n переход, величина вентильной фотоэдс $\mathcal{E}$ при больших освещенностях может достигать значений от сотых и десятых долей до одного вольта и даже выше. Максимальное значение $\mathcal{E}$ определяется, главным образом, шириной запрещенной зоны ΔE того или иного полупроводникового вещества: величина $\mathcal{E}$ тем больше, чем больше ΔE. Максимальное значение $\mathcal{E}$ не может быть больше ΔE. Таким образом, численное значение $\mathcal{E}$, выраженное в вольтах, не может превышать величины ΔE, выраженной в электронвольтах.

Вольтамперная характеристика полупроводниковой системы с p-n переходом может быть представлена аналитической формулой

$$I = I_S\left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1\right) - I_L,$$

где I — ток во внешней цепи; I_S — ток насыщения через неосвещенный p-n переход; e — заряд электрона; V — внешняя разность потенциалов на p-n переходе; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; I_L — ток, созданный возбужденными светом носителями.

Семейство кривых, отражающих эту зависимость, изображено на рис. 25. Каждая из кривых соответствует определенному значению I_L. Для кривой, проходящей через начало координат, $I_L = 0$ (отсутствие освещения). Точки вольтамперных характеристик, лежащих на оси токов, дают значения величин токов короткого замыкания $I_{к.з}$, когда $R = 0$, а точки, лежащие на оси напряжений, отражают те случаи, когда внешняя цепь разомкнута ($R = \infty$), и соответствуют значениям напряжения холостого хода $V_{х.х}$ фотоэлектрической системы. Положив в выражении для вольтамперной зависимости $I = 0$, получим выражение для напряжения холостого хода

$$V_{х.х} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right).$$

Рис. 25. Вольтамперные характеристики p-n перехода.

Для вентильного фотоэффекта характерно, что его чувствительность резко зависит от спектрального состава излучения. В большинстве случаев спектральная характеристика имеет один ярко выраженный максимум.

Вентильный фотоэффект положен в основу устройства вентильных фотоэлементов. К полупроводниковым веществам, образующим системы, в которых может обнаруживаться вентильный фотоэффект, в первую очередь относятся: кремний, германий, селен, Tl_2S, Ag_2S, CdS, CdTe, GaAs, AlSb.

Таков в самых общих чертах механизм возникновения фотоэлектродвижущей силы в системе, состоящей из p- и n-полупроводников и заключенного между ними запирающего слоя.

Вентильный фотоэффект особенно активно протекает в полупроводниковых системах с большой диффузионной длиной неосновных носителей тока и соответственно большим временем их жизни. Это утверждение станет понятным, если мы несколько слов посвятим уточнению понятия «диффузионная длина» неосновных носителей тока. Это тем более необходимо, что в процессе образования вентильной фотоэлектродвижущей силы диффузия неосновных носителей имеет весьма важное значение.

Выше аналогичный вопрос рассматривался сравнительно подробно. Но там говорилось о движении основных носителей тока; здесь же — о диффузии неосновных носителей. В том и другом случае механизм процесса один и тот же. Электрон или дырка

не могут блуждать в кристалле как угодно долго. Появившись в точке K (см. рис. 9), носитель тока по истечении промежутка времени τ попадает в точку M, где и рекомбинирует. С момента «рождения» до рекомбинации он, следовательно, переместится на расстояние KM, которое и называется диффузионной длиной неосновных носителей заряда.

Измеряемая на опыте диффузионная длина представляет собой среднее значение, определяемое диффузионными длинами неосновных носителей. Чем больше диффузионная длина, тем большее количество фотоносителей, созданных светом, достигнет p-n перехода. Если бы можно было создать контакт p- и n-полупроводников таким образом, что тот полупроводниковый слой, который непосредственно подвергается воздействию света, был бы очень тонким и не превышал бы по своей толщине диффузионной длины, тогда все фотоносители, созданные в этом слое, смогли бы достигнуть p-n перехода. По ряду причин очень тонкий слой делать нецелесообразно. Поэтому усилия физиков направлены на создание фотоэлектрических материалов с возможно большей диффузионной длиной.

В большинстве полупроводников диффузионная длина L не превышает тысячных долей сантиметра. Это обстоятельство в ряде случаев накладывает определенные ограничения. Поэтому вполне понятна тенденция исследователей сделать все возможное для получения больших значений L. Здесь же следует заметить, что в результате проведенных работ в кремнии и германии удалось получить диффузионные длины неосновных носителей в десятки и даже сотни раз больше, чем в других полупроводниках. В особо чистых монокристаллах германия они достигают нескольких миллиметров.

Заканчивая этот параграф, сделаем одно замечание терминологического характера. В отличие от термодинамически равновесных носителей заряда, создаваемых тепловым движением, носители, генерируемые излучением и иными внешними агентами, принято называть неравновесными, а их концентрацию — неравновесной. Происхождение этого термина вполне мотивировано тем, что избыточное число носителей, созданных светом, практически сразу же исчезает, как только прекращается освещение, и в полупроводнике остаются лишь тепловые носители с концентрацией, соответствующей данной температуре.

§ 21. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В 1821 г., размышляя над опытами Эрстедта, немецкий физик Зеебек решил, что ему удастся обнаружить магнитные явления в результате простого соприкосновения двух разнородных металлов. Проведенный им опыт не принес желаемых результатов, однако Зеебек все-таки сделал открытие, и не менее

крупное, чем ожидаемое. Он обнаружил существование явления, позднее названного термоэлектрическим. Сущность его заключается в следующем. Если составить электрическую цепь из нескольких разнородных проводников, допустим, трех (рис. 26), и затем места контактов поддерживать при разных температурах, то на их свободных концах появится термоэлектродвижущая сила. Замкнув эту цепь на миллиамперметр, мы обнаружим в ней электрический ток, который будет течь до тех пор, пока температуры спаев будут различны.

Величина термоэлектродвижущей силы $\mathcal{E}$ зависит от разности температур между горячим и холодным спаем и от термоэлектри-

Рис. 26. Термоэлектрическая цепь.

ческих свойств ветвей цепи. Для металлических термопар $\mathcal{E}$ может быть представлена следующей формулой:

$$\mathcal{E} = \alpha (T_2 - T_1),$$

где α — коэффициент термоэлектродвижущей силы, численно равный разности потенциалов, возникающей при разности температур в один градус. Для большинства металлов значения α весьма невелики и в лучшем случае не превышают нескольких десятков микровольт на градус.

В течение более чем ста лет явление Зеебека не находило себе никаких энергетических применений, несмотря на то, что в любой термопаре происходит непосредственный переход тепловой энергии в электрическую. Лишь в одной области — термометрии — это явление широко использовалось.

«Среди больших открытий Эрстеда, Ампера и Фарадея, — пишет академик Иоффе, — термоэлектричество привлекло мало внимания. А в дальнейшем применение его к измерению температур померкло по сравнению с электромагнитами, электрическими машинами и трансформаторами. Так оно и оставалось на задворках физики, рядом с флуоресценцией, пьезоэлектричеством и другими мелкими фактами, украшающими курс физики, эффектными лекционными опытами».[42]

---

[42] А. Ф. Иоффе. Термоэлектричество в полупроводниках, ЖТФ, 1953, 23, 8, стр. 1452.

Перед тем как писать только что процитированную статью, А. Ф. Иоффе взял из Библиотеки Академии наук СССР том Известий Прусской Академии наук за 1822 г., в котором Зеебек опубликовал свою обстоятельную работу. Раскрыв том, Иоффе к своему удивлению обнаружил, что статья Зеебека оказалась неразрезанной, а следовательно, и непрочитанной. Она пролежала где-то на библиотечной полке 130 с лишним лет, прежде чем нашла своего читателя. И это тем более удивительно, что проблема превращения одного вида энергии в другой без каких бы то ни было промежуточных стадий таит в себе заманчивые перспективы. Действительно, в несложном устройстве, состоящем из контактирующих друг с другом различных проводников, мы нагреваем одну систему спаев, т. е. подводим к ним тепловую энергию, а в результате получаем электрическую энергию — одну из самых гибких форм энергии. Нетрудно представить себе, какие заманчивые возможности заложены в этом интереснейшем физическом явлении. Ведь промышленная электроэнергия вырабатывается дорогостоящими машинами, требующими постоянного контроля, периодического ремонта и смены сработавшихся частей. Назначение этих машин — превращение механической энергии в электрическую. В свою очередь эта механическая энергия во многих случаях возникает за счет затраты тепловой энергии.

Было бы большой победой научной и инженерной мысли решение проблемы непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую без участия сложных машин. Если бы мы могли получать электрическую энергию путем простого подвода тепла к термоэлектрическим спаям, это открыло бы нам реальные пути значительного повышения коэффициента полезного действия генераторов электрической энергии, удешевило бы стоимость их производства и увеличило срок их службы.

И по логике вещей, и на основании накопленного человечеством опыта мы вправе ожидать, что устройство, осуществляющее непосредственный переход энергии типа A в энергию типа C, должно обладать максимальным кпд по сравнению с кпд устройств, превращающих A сначала в B, а затем в C. Отсутствие промежуточного звена в предыдущем цикле означает уменьшение потерь, связанных с производством промежуточного перехода A в B.

Из самого смысла определения коэффициента термоэлектродвижущей силы α становится ясно, что он характеризует термоэлектрические свойства термоэлемента, т. е. такую разомкнутую электрическую цепь, которая состоит всего лишь из двух ветвей. Возьмем, к примеру, несколько термоэлементов, у которых одна ветвь сделана из одного и того же материала, допустим меди, а вторая — из разных. Окажется, что коэффициенты термоэлектродвижущей силы для каждого термоэлемента имеют свое значение, и эти значения не равны друг другу. Более того, может оказаться, что они даже различаются по знаку.

При таком определении α необходимо всегда указывать те два материала, из которых сделан тот или иной термоэлемент. Это сопряжено с определенными неудобствами. Поэтому условились α всевозможных материалов измерять по отношению к свинцу. Это означает, что измеряется коэффициент термоэлектродвижущей силы термоэлемента, у которого одна ветвь изготовлена из свинца (табл. 8).

Таблица 8

Численные значения α для некоторых металлов и сплавов

Материал	α, мкв/град.	Материал	α, мкв/град.
Висмут	—68.0	Олово	— 0.2
Константан	—38.0	Магний	0.0
Копель	—38.0	Свинец	0.0
Никель	—20.8	Серебро	+ 2.7
Нихром	—18.0	Золото	+ 2.9
Алюмель	—17.3	Цинк	+ 3.1
Калий	—13.6	Вольфрам	+ 3.6
Палладий	— 8.9	Кадмий	+ 4.6
Натрий	— 6.5	Молибден	+ 7.6
Платина	— 4.4	Железо	+15.0
Ртуть	— 4.4	Хромель	+24
Алюминий	— 0.4	Сурьма	+43

Для большей части полупроводников α является функцией температуры и сильно зависит от их химического состава и количества введенных примесей. Следовательно, для получения возможно больших термоэлектродвижущих сил необходимо подобрать соответствующую пáру так, чтобы при всех прочих равных условиях их суммарный коэффициент термоэлектродвижущей силы $\alpha_{1,2}$ имел бы максимальное значение. Если n таких пар соединить друг с другом последовательно и все «горячие» спаи поддерживать при высокой температуре, а все «холодные» — при низкой, то общая термоэлектродвижущая сила такого термостолбика $\mathcal{E}=n\alpha_{1,2}\,(T_2-T_1)$ будет в n раз больше, чем от одной пары.

Рассмотрим механизм возникновения термоэлектродвижущей силы на примере полупроводника. Для простоты представим себе, что у нас имеется всего лишь одна полупроводниковая проволочка. Если один конец этой проволочки мы будем нагревать, а другой — охлаждать, то носители электричества (электроны или дырки) начнут диффундировать из более горячей области полупроводника, в которой как их концентрация, так и их кинетические энергии имеют бóльшие значения, в области с пониженной температурой, где их концентрация и кинетические энергии меньше. С дру-

гой стороны, происходит перемещение носителей тока и в обратном направлении — от холодного конца к горячему.

В самом начале процесса, до момента установления динамического равновесия, число носителей, перемещающихся от горячего конца к холодному, больше, чем в обратном направлении. Это перемещение зарядов приводит к довольно быстрому возникновению избытка положительных зарядов на одном конце полупроводника и избытка отрицательных — на его другом конце. Но возникновение объемных зарядов противоположного знака на концах проволочки влечет за собой возникновение внутреннего электрического поля. Следовательно, одновременно с увеличением числа зарядов возрастает и разность потенциалов между крайними точками полупроводника. Возрастающее электрическое поле будет замедлять диффузию зарядов от горячего конца к холодному, что в конце концов приведет к равновесному состоянию: потоки зарядов в обоих направлениях сравняются, а возникшая при этом разность потенциалов и будет термоэлектродвижущей силой.

В этом процессе особенно четко проявляется дырочный и электронный механизм проводимости полупроводника. Горячий конец дырочного полупроводника заряжается отрицательно, а холодный — положительно, что соответствует диффузии дырок из горячей области в холодную. В электронном веществе наблюдается обратная картина: горячий конец заряжается положительно, а холодный — отрицательно, что соответствует диффузии электронов от горячего конца к холодному.

Таким образом, знак и величина α зависят от механизма проводимости полупроводника. Если вещество обладает электронным механизмом проводимости, α имеет отрицательный знак, для дырочного вещества α имеет положительный знак. И, наконец, в случае смешанной или собственной проводимости знак и величина α определяются рядом факторов, среди которых главное значение имеют подвижность и концентрация носителей — дырок и электронов. Поэтому для смешанного полупроводника знак α может быть как отрицательным, так и положительным, а величина α, как правило, всегда бывает меньше, чем у полупроводника с одним механизмом проводимости. Иногда она мало отличается от нуля. И это понятно. Ведь в смешанном полупроводниковом образце от горячего конца по направлению к холодному диффундируют одновременно и дырки и электроны. Если образец таков, что концентрации электронов и дырок в нем равны, а также равны их подвижности, то общий заряд дырок компенсирует заряд электронов. При таких обстоятельствах никакого внутреннего поля в образце не создается, а поэтому не образуется и термоэлектродвижущей силы, она оказывается равной нулю. Вот почему в табличных данных, где приводятся численные значения коэффициента термоэлектродвижущей силы α, они даны по отношению к свинцу: свинец именно тот материал, в котором термоэдс равна нулю.

Итак, мы выяснили, что, определив знак термоэлектродвижущей силы у испытуемого образца, можно установить механизм его электропроводности. А измерив величину α, можно судить, правда, лишь чисто качественно, о том, насколько ярко выражена примесность данного образца.

Советский физик Н. Л. Писаренко на основании ряда теоретических предпосылок вывел две основные формулы для коэффициента α. Когда вещество обладает главным образом одним родом носителей,

$$\alpha = \pm \frac{k}{e}\left[B + \ln \frac{2\,(2\pi m_{\pm} kT)^{3/2}}{n_{\pm} h^3}\right],$$

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; B — постоянный коэффициент, равный 2 для атомных решеток и 3 — для ионных; $m_{\pm}$ — масса дырки или электрона; T — абсолютная температура; $n_{\pm}$ — концентрация дырок или электронов; h — постоянная Планка.

Для вещества со смешанной проводимостью формула Н. Л. Писаренко приобретает следующий вид:

$$\alpha = \frac{k}{\sigma}\left\{u_+ n_+ \left[B + \ln \frac{2\,(2\pi m_+ kT)^{3/2}}{n_+ h^3}\right] - n_- u_- \left[B + \ln \frac{2\,(2\pi m_- kT)^{3/2}}{n_- h^3}\right]\right\}.$$

Здесь σ — удельная электропроводность вещества; u_+ и u_- — подвижности дырок и электронов соответственно.

В отличие от металлов коэффициент термоэлектродвижущей силы α у полупроводников значительно больше и может достигать значений, превышающих 1000 мкв/град. Для иллюстрации этого утверждения приводим табл. 9.

Приведенные значения α заимствованы у различных авторов. Каждый из них сам приготовлял вещество для своих исследований. Изучаемые образцы не представляли собой монокристаллов. Во многих случаях это были или поликристаллические сплавы, или спрессованные из порошка образцы. Поэтому указанные цифры, за некоторыми исключениями, нельзя считать совершенно точными.

Сравнивая значения табл. 8 и 9, видно, что коэффициент термоэдс α у полупроводников значительно выше, чем у металлов. В рамках высказанных в этой главе представлений о природе возникновения термоэлектродвижущих сил это обстоятельство становится вполне понятным. У металлов энергия свободных электронов весьма слабо зависит от температуры, а их концентрация постоянна при всех условиях, т. е. имеет такое же численное значение при низких температурах, как и при высоких. Слабо зависит у металлов и положение уровня химического потенциала. Поэтому когда на концах металлической термопары создается разность температур, то возникающая термоэлектродвижущая сила имеет небольшую величину. Иная картина наблюдается

у полупроводников. У них все перечисленные только что параметры имеют сильную температурную зависимость: и концентра-

Таблица 9

Термоэлектрические свойства некоторых полупроводников

Вещество	α, мкв/град.	Вещество	α, мкв/град.
Tl_2S	—780	CuS	— 7
MoS	—770	FeS	+ 26
V_2O_5	—750	CdO	+ 30
WO_3	—740	Bi_2S_3	+ 80
CuO	—700	Sb_2Te_3	+ 100
Fe_2O_3	—613	$FeTiO_3$	+ 140
FeO	—500	Bi—Sb—Te	+ 160
Fe_3O_4	—430	Bi_2Te_3	+ 170
SiC (зеленый)	—300	Bi_2Se_3	+ 200
FeS_2	—200	SbZn	+ 200
MgO_3H_2	—200	NiO	+ 240
$CoSb_3$	—200	MoS_2	+ 300
Bi—Te—Se	—170	Mn_2O_3	+ 385
Pb—Te—Se	—160	CoO	+ 450
PbS	—160	SiC (черный)	+ 800
PbSe	—160	Tl_2S	+ 800
PbTe	—160	Se	+1000
SnO	—140	CuO	+1120
CdO	— 40	Cu_2O	+1200

ция носителей, и их кинетическая энергия, и уровень химического потенциала. Все это вместе взятое и обусловливает высокие термоэлектрические свойства полупроводников.

Итак, в самых общих чертах мы рассмотрели явление Зеебека. Однако, помимо него, существует еще несколько явлений, также называемых термоэлектрическими. Познакомимся пока с одним из них. Его существование теоретически предсказал в 1856 г. В. Томсон (лорд Кельвин), а экспериментально обнаружил в 1867 г. Леру. Поэтому это явление носит имя Томсона. Вот в чем оно заключается. Если создать температурный перепад вдоль исследуемого образца с текущим сквозь него постоянным электрическим током определенного направления, то в образце, помимо джоулева тепла, дополнительно будет выделяться еще некоторое количество тепла q. При изменении направления тока в образце будет поглощаться такое же количество тепла q. Томсон показал, что это количество тепла q равно

$$q = \tau I (T_2 - T_1) t,$$

где I — сила тока; $(T_2 - T_1)$ — разность температур; t — время; τ — коэффициент Томсона.

§ 22. ЯВЛЕНИЕ ПЕЛЬТЬЕ

В 1834 г. французский физик Ж. Ч. А. Пельтье сделал замечательное открытие, которое только теперь начало находить широкое применение в ряде технических областей. Экспериментируя с электрической цепью, куда входили, помимо соединительных проводов и источника тока, еще два стержня — висмутовый и медный, он обратил внимание на следующее явление. При прохождении в этой цепи электрического тока в месте стыка одного стержня с другим изменялась температура. При этом оказалось, что когда ток был направлен от висмута к меди, температура в спае повышалась на несколько градусов относительно окружающей. При пропускании тока в обратном направлении наблюдалось понижение температуры. Этот эффект особенно ярко проявлялся, когда Пельтье составлял цепь из висмутового стержня и стержня, изготовленного из сурьмы.

Заинтересовавшись этим явлением, петербургский физик Э. Х. Ленц начал обстоятельно его изучать. Он пропускал электрический ток через систему из разнородных металлических проводников, при этом температура одного спая настолько понижалась, что находившаяся на спае капля воды замерзала.

Явление Пельтье может быть легко понято из рассмотрения электрической цепи, составленной из трех проводников ABA, соединительных проводов и источника постоянного напряжения (рис. 27). Проводники AA, изготовленные из одного и того же материала, образуют крайние ветви цепи, а проводник B, сделанный из другого материала, — ее средний участок. Протекающий в цепи постоянный электрический ток вызывает возникновение в ней нескольких термических явлений. Одно из них — выделение в проводниках джоулева тепла. Другое, открытое Пельтье, заключается в том, что в месте стыка проводника A с проводником B дополнительно к джоулеву теплу выделяется некоторое количество тепловой энергии Q, а в месте стыка проводника B с проводником A оно поглощается. В результате в областях контактов проводников друг с другом устанавливаются температуры T_1 и T_2, причем $T_1 > T_2$.

Дальнейшие исследования привели к открытию ряда важных количественных закономерностей. Удалось, например, установить, что количество тепла Q, выделяемое на спае или, наоборот, при обратном направлении тока поглощаемое спаем, пропорционально силе тока I и времени его протекания t

$$Q = \Pi I t,$$

где Π — коэффициент Пельтье, численно равный тому количеству тепловой энергии, которое выделяется или поглощается в спае при протекании через него единицы количества электричества.

Анализируя эффект Пельтье и применяя к нему термодинамические соотношения, английский физик Вильям Томсон установил в 1857 г., что между коэффициентом термоэлектродвижущей силы α и коэффициентом Пельтье П существует следующее соотношение:

$$\Pi = \alpha T,$$

где T — абсолютная температура.

Все термоэлектрические явления, в том числе и явление Пельтье, особенно ярко проявляются в системах, состоящих из электронных и дырочных полупроводников. Действительно, между П и α существует взаимосвязь: эти величины пропорциональ-

Рис. 27. Цепь Пельтье.

ных друг другу. Поэтому эффективная термоэлектрическая цепь должна быть составлена не из металлических ветвей, а полупроводниковых, причем так, чтобы одна ветвь была бы сделана из полупроводника с резко выраженным электронным механизмом проводимости, а другая — с дырочным.

Какова природа явления Пельтье? Попытаемся ответить на этот вопрос, рассмотрев сначала термоэлектрическую цепь, которая составлена из разнородных полупроводников, обладающих каким-нибудь одним типом проводимости, допустим электронным. Главный фактор, играющий доминирующую роль в рассматриваемом процессе, заключается в том, что в различных веществах, из которых изготовлены ветви термоэлектрической цепи, носители заряда обладают различной энергией. Поэтому когда направление электрического тока таково, что электроны, обладающие большей энергией, переходят в полупроводник, где энергия его электронов меньше, то первые электроны при переходе через контакт в другой полупроводник отдают свою избыточную энергию атомам, образующим этот полупроводник. Это приводит к выделению тепла на контакте. И наоборот, когда ток течет в таком направлении, что электроны, обладающие меньшей энергией, переходят через контакт в другой полупроводник, где энергия электронов больше, перешедшие электроны увеличивают свою энергию за счет атомов этого полупроводника, и на контакте происходит поглощение тепла.

В этих рассуждениях фигурировали полупроводники с электронным типом проводимости. Наблюдается совершенно аналогичное явление, когда цепь составлена из полупроводниковых термоэлементов с дырочным механизмом проводимости. Однако, как отмечалось выше, термоэлектрические явления особенно эффективно протекают в цепях, составленных из электронных и дырочных полупроводников.

Рассмотрим одну из подобных цепей. Допустим, что она составлена из полупроводникового стержня, имеющего дырочный механизм проводимости, второго полупроводникового стержня, изготовленного из вещества с электронной проводимостью, и источника постоянного напряжения, например аккумуляторной батареи. Предположим (рис. 28), что ток направлен слева на-

Рис. 28. При таком направлении тока в контакте выделяется тепло.

право. При таком направлении тока дырки в дырочном стержне, а электроны в электронном движутся друг другу навстречу. В месте контакта происходит их рекомбинация. Электрон, ранее находившийся в свободной зоне электронного полупроводника, попав в дырочный полупроводник, сразу же переходит в заполненную зону на место дырки. При этом вся прежняя энергия электрона и дырки переходит в тепло, которое и выделяется в области контакта. До момента рекомбинации электрона с дыркой их энергия складывалась из энергии, необходимой для перевода электрона в электронном полупроводнике из заполненной зоны в свободную; энергии, которая пошла на образование дырки в дырочном полупроводнике, и кинетической энергии дырки и электрона.

Вся эта энергия и переходит в тепловую энергию в контакте при движении электронов и дырок навстречу друг другу.

Совершенно иной процесс происходит, когда направление внешнего электрического поля таково, что дырки и электроны двигаются в противоположные стороны (рис. 29). В этом случае электроны, находящиеся в заполненной зоне дырочного полупроводника, переходят в свободную зону электронного. В результате одновременно возникающие электрон и дырка под действием внешнего электрического поля движутся в противоположные стороны. На образование пáры электрон—дырка затрачивается некоторое количество энергии, которое заимствуется из запасов тепла контакта, что приводит к понижению его температуры.

Рассмотрев механизм возникновения явления Пельтье, легко вывести мнемоническое правило, позволяющее безошибочно устанавливать, в каком контакте происходит выделение или, наоборот, поглощение тепловой энергии. Если электрический ток направлен от дырочного полупроводника к электронному, то тепловая энергия в контакте выделяется. Когда ток направлен от электронного полупроводника к дырочному, тепловая энергия в контакте поглощается.

Так же как и термоэлектричество, которое раньше не играло никакой роли в энергетике, явление Пельтье долгое время рассматривалось скорее как курьез, нежели как серьезное явление природы, способное приносить практическую пользу.

Рис. 29. При таком направлении тока температура контакта понижается.

Оценив возможности полупроводниковых термоэлементов, А. Ф. Иоффе в 1949 г. выдвинул идею использования явления Пельтье для создания охлаждающих установок. Вскоре он же разработал подробную теорию термоэлектрических охлаждающих устройств, которая вошла в его книгу «Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников», изданную в 1950 г. С этого момента физики направили свои усилия на разработку проблемы «получения холода» термоэлектрическим способом. В результате этих усилий появились первые лабораторные образцы охлаждающих устройств, успешно прошедшие эксплуатационные испытания. Последние показали, что по сравнению с существующими методами термоэлектрический способ охлаждения обладает рядом неоценимых преимуществ. Более того, оказалось, что в ряде случаев только с помощью полупроводниковых холодильных батарей можно решить такие задачи, которые не разрешаются легко и просто прежними методами.

§ 23. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Долгое время считалось, что магнитными свойствами могут обладать лишь некоторые металлы и сплавы. В ходе исследовательских работ, однако, выяснилось, что и некоторые полупроводниковые соединения, названные ферритами, являются прекрасными ферромагнетиками. Ферриты очень быстро получили довольно широкое распространение, главным образом в радиотехнике. По мере того как радиотехника все интенсивнее на-

чинает прибегать к услугам коротких волн, ферриты становятся все более и более необходимыми материалами. Достаточно сказать, что в сверхвысокочастотной аппаратуре ферриты не могут быть заменены никаким металлическим ферромагнетиком.

Какова природа ферромагнетизма? В свое время был высказан ряд теорий, пытавшихся объяснить ферромагнитные свойства веществ. Наиболее состоятельная из них, созданная французским физиком П. Вейсом, заключается в следующем. В ферромагнетике существуют макроскопические области спонтанного намагничивания, иначе называемые доменами. Каждый домен составлен из большого количества атомов, электроны которых обладают магнитными моментами, ориентированными строго в каком-то одном направлении. Это приводит к тому, что каждый домен становится самопроизвольно намагниченным и имеет магнитный момент, определенным образом ориентированный в пространстве. Если бы магнитные моменты всех доменов ферромагнетика строго совпадали друг с другом, т. е. были бы направлены в одну и ту же сторону, то такой ферромагнетик обладал бы всеми свойствами сильного магнита. Однако известно, что в отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнетики не всегда намагничены. Это находит себе объяснение в том, что в обычном, не намагниченном во внешнем поле ферромагнетике домены имеют беспорядочную ориентацию, их магнитные моменты направлены в самые разнообразные стороны, а поэтому полный магнитный момент всего ферромагнетика равен нулю. Таким образом, получается, что каждый домен — это маленький магнитик. Совокупность же большого числа беспорядочно ориентированных доменов внешне никаких магнитных свойств не проявляет.

Вопрос о том, под влиянием каких физических факторов возникают сами домены, почему в их границах магнитные моменты электронов строго ориентированы, мы оставляем открытым, так как разумное его объяснение было найдено не классической, а квантовой механикой и является весьма сложным. Заметим лишь, что в 1928 г. ясность в эту физическую проблему внес Я. И. Френкель. Несколько позднее ее разработкой занимался немецкий физик В. Гейзенберг.

В каждом ферромагнетике домены могут существовать лишь до определенной температуры, получившей название температуры Кюри, выше которой они распадаются, и ферромагнетик превращается в парамагнитное вещество. Попутно отметим, что выше температуры Кюри θ у ферромагнетика наблюдается также и изменение ряда других его свойств: электро- и теплопроводности, теплоемкости и т. д.

Когда ферромагнетик попадает во внешнее магнитное поле, последнее стремится ориентировать магнитные моменты доменов таким образом, чтобы они были направлены вдоль этого поля. По мере увеличения напряженности внешнего магнитного поля

магнитные моменты доменов все более поворачиваются в его сторону. Наконец, наступает такой момент, когда они точно становятся вдоль поля, что соответствует случаю полного насыщения. Дальнейшее повышение напряженности внешнего магнитного поля уже никаких изменений внести не сможет. В процессе намагничивания ферромагнетика определенную роль играет температура. С понижением температуры, когда тепловое движение становится менее интенсивным, для насыщения ферромагнетика нужна меньшая по величине напряженность внешнего магнитного поля. И наоборот, с повышением температуры насыщение наступает при более высокой напряженности намагничивающего поля.

Как известно, у ферромагнетиков наблюдается явление гистерезиса, объясняющееся существованием доменов. Намагничивание всякого ферромагнетика внешним магнитным полем сопровождается своеобразным «трением» доменов. Поэтому при снятии внешнего магнитного поля ферромагнетик остается слабо намагниченным за счет остаточного магнетизма. Наличие этого внутреннего «трения» и определяет появление гистерезиса. Существование «трения» приводит также к тому, что когда ферромагнитный материал помещается во внешнее переменное магнитное поле, происходит его нагревание, что сопровождается бесполезной потерей энергии.

Заключая этот небольшой параграф, заметим, что *ферромагнетизм* наблюдается в веществах, *находящихся лишь в твердой фазе*. Магнитные моменты свободных атомов ферромагнитных элементов в ряде случаев по своей величине почти не отличаются от магнитных моментов ряда атомов парамагнитных элементов. О магнитных полупроводниковых материалах — ферритах мы подробнее расскажем в главе V.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесцентных кристаллов. Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1951.
2. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. Физматгиз, М.—Л., 1962.
3. Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Изд. ЛГУ, Л., 1952.
4. Буш Г. и У. Винклер. Определение характеристических параметров полупроводников. ИЛ, М., 1959.
5. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, М., 1962.
6. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники. Физматгиз, М., 1963.
7. Вайскопф В. Наука и удивительное. Изд. «Наука», М., 1965.
8. Влияние ядерных излучений на материалы. Под ред. Дж. Хэрвуда, Гос. изд. судостр. пром., Л., 1961.
9. Глесстон С. Атом, атомное ядро, атомная энергия. ИЛ, М., 1961.
10. Гольданский В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. Атомиздат, М., 1964.
11. Сб. «Действие излучений на полупроводники». ИЛ, М., 1954.

12. Динс Дж. и Дж. Винйард. Радиационные эффекты в твердых телах. ИЛ, М., 1960.
13. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. Изд. «Высшая школа», М., 1965.
14. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. Изд. «Мир», М., 1966.
15. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
16. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
17. Иоффе А. Ф., Л. С. Стильбанс, Е. К. Иорданишвили, Т. С. Ставицкая. Термоэлектрическое охлаждение. Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
18. Калашников С. Г. Электричество. Изд. «Наука», М., 1964.
19. Кикоин И. К. и А. К. Кикоин. Молекулярная физика. Физматгиз, М., 1963.
20. Киттель Г. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, М., 1963.
21. Костов И. Кристаллография. Изд. «Мир», М., 1965.
22. Ландау Л. Д., А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. Курс общей физики. Изд. «Наука», М., 1965.
23. Лендьел Б. Лазеры. Изд. «Мир», М., 1964.
24. Мухин К. Н. Введение в ядерную физику. Атомиздат, М., 1965.
25. Нанавати Р. П. Введение в полупроводниковую электронику. Изд. «Связь», М., 1965.
26. Пикус Г. Е. Основы теории полупроводниковых приборов. Изд. «Наука», М., 1965.
27. Полинг Л. Общая химия. Изд. «Мир», М., 1964.
28. Попов Г. М., И. И. Шафрановский. Кристаллография. Госгеолтехиздат, М., 1955.
29. Сб. «Полупроводники в науке и технике», под ред. акад. А. Ф. Иоффе, т. I. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
30. Сб. «Полупроводники в науке и технике», под ред. акад. А. Ф. Иоффе, т. II. Изд. АН СССР, М.—Л., 1958.
31. Пушкарев В. А. Краткое руководство к практическим занятиям по кристаллографии. ЛПИ, Л., 1965.
32. Россель Жан. Общая физика. Изд. «Мир», М., 1964.
33. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М., 1963.
34. Семат Г., Г. Уайт. Физика атомного века. Госатомиздат, М., 1961.
35. Смит Р. Полупроводники. ИЛ, М., 1962.
36. Спроул Р. Современная физика. Физматгиз, М., 1961.
37. Стильбанс Л. С. Основные представления физики полупроводников. В кн. «Органические полупроводники». Изд. АН СССР, М., 1963.
38. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников. Изд. Советское Радио, М., 1967.
39. Уэр М. Р. и Д. А. Ричардс. Физика атома. Госатомиздат, М., 1961.
40. Уэрт Ч., Р. Томсон. Физика твердого тела. Изд. «Мир», М., 1966.
41. Федотов Я. А. Основы физики полупроводниковых приборов. Изд. Советское Радио, М., 1963.
42. Фейнман Р., Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике, т. I. Изд. «Мир», М., 1965.
43. Флинт Е. Е. Начала кристаллографии. Госгеолиздат, М., 1952.
44. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, М.—Л., 1950.
45. Шавлов А., С. Фогель, Л. Далберджер. Оптические квантовые генераторы. ИЛ, М., 1962.
46. Шалыт С. С. Электрические свойства полупроводников, в. I, 2. Изд. ЛДНТП, Л., 1957.
47. Шойхет Д. Н. Курс общей химии, ч. I. Л., 1964.
48. Эванс Р. К. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, М.—Л., 1948.
49. Юм-Розери Вильям. Атомная теория для металлургов. Гос. научно-техн. изд. лит. по черной и цветной металлургии, М., 1955.

Глава вторая

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Необычайная популярность полупроводников объясняется тем, что на их основе создано множество важных приборов, необходимых для научного и технического прогресса. В некоторых из них используются элементарные полупроводниковые вещества, в других — сложные полупроводниковые соединения. Полупроводник в этих приборах — главный элемент, без которого прибор вообще не может работать и который ничем не может быть заменен.

В настоящее время для изготовления полупроводниковых приборов применяется сравнительно большое количество как простых, так и достаточно сложных веществ. Технология некоторых из них трудоемка и требует специального оборудования. Ряд полупроводниковых материалов изготовляется довольно простым способом.

Исключительная актуальность полупроводниковых приборов обусловливает никогда не прекращающуюся работу над их усовершенствованием, главным образом над созданием более совершенных полупроводниковых материалов и значительным улучшением их параметров и характеристик. Это достигается кропотливой работой, ценой затрат больших усилий многочисленных коллективов ученых.

К описанию полупроводниковых веществ можно подходить с разных позиций и классифицировать их по разным признакам. Мы начнем знакомство с описания элементарных полупроводников в порядке расположения их в периодической системе элементов.

§ 1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Начиная краткое описание элементарных полупроводников, сделаем предварительно несколько замечаний.

Двойные, тройные и более сложные полупроводниковые соединения обычно синтезируются в лабораториях. В отношении элементарных полупроводников имеет место обратный процесс. Как правило, их обнаруживают в земной коре в виде соединения с каким-нибудь другим элементом, очень часто с кислородом. Поэтому получение полупроводника-элемента в чистом виде свя-

зано с выделением его из какого-либо соединения и последующей его очисткой, представляющей собой сравнительно сложную задачу, требующую к тому же специфического оборудования.

В настоящее время установлено, что некоторые химические элементы (B, C, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, J) обладают четко выраженными полупроводниковыми свойствами. Не все из этих элементов-полупроводников играют одинаково важную и самостоятельную роль в технике, однако, фактически все они в большей или меньшей степени используются или как полупроводниковые материалы, или как компоненты сложных полупроводниковых соединений, идущих для изготовления всевозможных приборов.

Бор (B). Этот элемент открыт в 1808 г. Гей-Люссаком и Тенаром, относится к III группе периодической системы; порядковый номер 5, атомный вес 10.82, плотность 2.34 г/см^3. В одном кубическом сантиметре бора имеется $1.3 \cdot 10^{23}$ атомов. Каждый из них содержит пять электронов, из них два находятся в оболочке K и три — в оболочке L ($1s^2 2s^2 2p^1$). Температура плавления бора 2300° С, а температура кипения 2550° С. Его удельная теплоемкость при комнатной температуре составляет 0.24 кал./град. · г. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.58$ эв. Температурная зависимость ΔE определяется температурным коэффициентом, равным $-3.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Уровни акцепторных примесей расположены на расстоянии 0.25 эв от потолка валентной зоны. Коэффициент термоэдс α у низкоомного бора меняется как по величине, так и по знаку. При комнатной температуре $\alpha = -300$ мкв/град. При температуре 250° С происходит инверсия знака α и при $t = 600°$ С $\alpha = +500$ мкв/град.

Распространенность бора в природе сравнительно велика, его содержание в земной коре около $5 \cdot 10^{-4}$ %. Обычно бор встречается в виде соединений. Наиболее известные среди них: борная кислота (H_3BO_3), бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), ашарит ($MgHBO_3$). Соединения бора с металлами называются боридами этих металлов. Удельное сопротивление ρ бора сильно зависит от температуры; при комнатной температуре $\rho_{20} = 10^6$ ом · см, а при температуре 1000° С $\rho_{1000} = 0.1$ ом · см.

Подвижность[1] носителей заряда у бора невелика: подвижность дырок u_p лежит в пределах $0.2 \div 50$ см^2/в.сек, в то время как подвижность электронов u_n не превышает 1 см^2/в · сек. Таким образом, в отличие от подавляющего большинства других полупроводниковых веществ подвижность дырок у бора выше подвижности электронов.

В кристаллической решетке связь атомов бора друг с другом гомеополярная. Кристаллы бора по твердости почти не уступают алмазу.

---

[1] В этой и других главах численные значения подвижностей даны при комнатных температурах.

В полупроводниковой технологической практике самостоятельного значения бор не имеет, однако он является существенным компонентом при изготовлении ряда важных полупроводниковых веществ. Среди них карбид бора (B_4C), представляющий собой тугоплавкий материал (температура плавления 2550° С), обладающий к тому же высокой твердостью и химической стойкостью. Бориды некоторых металлов также имеют высокую температуру плавления, поэтому представляют определенный практический интерес.

Кремний (Si). В настоящее время кремний наряду с германием является важнейшим полупроводниковым материалом. Он был открыт в 1824 г. Берцелиусом и Штромейером.

Кремний — элемент IV группы периодической системы; его порядковый номер 14, атомный вес 28.06. В электронных оболочках атома кремния имеются 14 электронов, из них два расположены в оболочке K, восемь — в оболочке L и четыре — в оболочке M. Его электронная формула имеет следующий вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.12$ эв, а ее температурная зависимость описывается законом $\Delta E = 1.21 - 3.6 \times \times 10^{-4}\ T$.

Кремний — второй среди элементов по распространенности в природе (после кислорода), содержание его в земной коре составляет 25.7%. Так же как и углерод, который является основным элементом, входящим в состав органических соединений, кремний представляет собой тот главный материал, из которого построена земная кора.

Существуют две модификации кремния: кристаллическая и аморфная. Аморфный кремний — изолятор. В полупроводниковой технике он не применяется. Очень большой интерес представляет кремний, находящийся в кристаллическом состоянии. Все сведения, помещенные ниже, относятся только к нему.

Атомы кремния кристаллизуются в кубическую кристаллическую решетку типа алмаза (см. рис. 3) и связаны друг с другом гомеополярными силами. Постоянная решетки 5.431 Å. Число атомов в одном кубическом сантиметре элемента $5 \cdot 10^{22}$. Плотность кремния 2.328 г/см^3, температура плавления 1415° С, а температура кипения 2360° С.

Подвижность носителей заряда у кремния, а также и время их жизни имеют сравнительно высокие значения, что представляет особенно большой практический интерес. Подвижность электронов $u_n \cong 1200$ см^2/в·сек, подвижность дырок $u_p = 500$ см^2/в · сек. Время жизни носителей тока порядка 200 мксек. Диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 12.5$.

Механизм электропроводности чистого кремния может быть легко изменен путем введения в его кристаллическую решетку атомов примеси различных элементов, причем характер этого изменения определяется сортом примесей: атомы элементов

III группы периодической системы, введенные в кристаллическую решетку кремния, сообщают последнему ясно выраженную дырочную проводимость, а атомы элементов V группы — электронную. Подобное свойство дает возможность экспериментатору приготовлять кремний с наперед заданными свойствами.

Удельная электропроводность кремния при комнатной температуре (20° С) в зависимости от количества введенных примесей лежит в довольно широком интервале от $2 \cdot 10^{-5}$ до десятков $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Первое число отвечает собственной электропроводности кремния.

В природе кремний обнаруживается в виде соединений, из которых наиболее характерным является двуокись кремния (SiO_2), представляющая собой исходный продукт для изготовления чистого кремния.

Химические соединения кремния с металлами получили название силицидов.

Двуокись кремния чаще встречается в виде минерала кварца. Загрязненный разными примесями кварц представляет собой обычный песок — великолепный строительный материал, ежегодное мировое потребление которого составляет приблизительно 300 млн т.

В полупроводниковой технике употребляется как чистый кремний, так и некоторые его соединения, например карбид кремния (SiC). На основе SiC изготовляются нагревательные элементы специальных так называемых силитовых печей. На основе того же карбида кремния изготовляются важные для техники приборы, получившие название нелинейных сопротивлений, или варисторов. Однако наибольшее значение для техники имеет чистый кремний, из которого изготовляются кристаллические диоды, триоды, мощные выпрямители, фотоэлементы с высоким значением коэффициента полезного действия и атомные батареи. Следует заметить, что для указанных целей кремний используется в виде монокристалла чрезвычайно высокой очистки. Получение очень чистого кремния сопряжено со значительными трудностями. В настоящее время физики, химики и инженеры создали аппаратуру, позволяющую получать монокристаллы кремния нужной степени чистоты и размеров.

Германий (Ge). Примерно 20 лет назад в полупроводниковой технике начали использовать вещество, замечательные свойства которого даже среди физиков вызвали искреннее восхищение. Это вещество — элемент германий, открытый Винклером в 1886 г. Кстати, его существование было предсказано Д. И. Менделеевым, назвавшим этот элемент экакремнием.

Германий, так же как и кремний, расположен в IV группе периодической системы; его порядковый номер 32; атомный вес 72.6; плотность 5.35 г/см^3. По своим химическим свойствам он близок к углероду, кремнию и серому олову. Температура его плавления

958° С, а температура кипения 2700° С. Атомы германия кристаллизуются в решетку типа алмаза (см. рис. 3) и связаны друг с другом гомеополярными силами. В 1 см^3 монокристалла германия содержится $4.52 \cdot 10^{22}$ атомов. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 0.75$ эв, а ее температурная зависимость выражается законом: $\Delta E = 0.78 - 3.5 \cdot 10^{-4} \cdot T$. Таким образом, так же как и у кремния, с повышением температуры ΔE уменьшается.

В состав атома германия входит 32 электрона, из них два находятся на оболочке K, восемь — на оболочке L, восемнадцать — на оболочке M и четыре — на оболочке N. Следовательно, оболочка N не замкнута и поэтому валентность германия 4. Во всевозможных химических реакциях участвуют только эти четыре наружных электрона. Остальные 28 электронов крепко связаны со своим ядром и образуют прочный атомный остов. Электронная структура: Ge $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$.

Удельная электропроводность германия при комнатной температуре σ_{20} лежит в широких пределах, объединяющих по крайней мере пять порядков, от 1000 до 10^{-2} ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Такой широкий диапазон значений σ объясняется, как и для всех полупроводников, концентрацией и типом введенных в его кристаллическую решетку примесей посторонних атомов. В германии особенно ярко и сильно проявляется влияние примесей. Достаточно ввести один атом примеси на 10^8—10^9 атомов германия, как заметно увеличивается его электропроводность. Подобная роль примесей имеет и негативную сторону. Дело заключается в том, что для производства всех германиевых приборов необходим германий высокой чистоты, его удельное сопротивление должно быть больше 10 ом · см. Получение такого германия — задача отнюдь не простая. Тигли и вообще любые другие сосуды, в которых находится очищаемый германий, должны сами быть очень чистыми и отвечать ряду других строгих условий, которые заключаются в том, что во время плавления германия в этих тиглях и сосудах материал их не должен являться источником даже незначительного количества примесей, попадающих в расплав. Разумеется, выполнение этих условий сопряжено с определенными трудностями.

Так же как у кремния, примеси элементов III группы периодической системы (например, бор, алюминий, галлий, индий, таллий) сообщают германию дырочную проводимость, а примеси элементов, находящихся в V группе (ванадий, сурьма, висмут и др.), сообщают германию электронную проводимость. Таким образом, с помощью незначительных количеств введенных в решетку атомов примеси можно получить германий с наперед заданными электрическими свойствами, что имеет первостепенное значение для изготовления всех без исключения германиевых приборов.

Для создания высокоэффективных полупроводниковых триодов необходимо вещество, у которого электроны и дырки обла-

дают возможно большими значениями подвижностей и временем жизни. Очень чистый монокристаллический германий как раз и отвечает этим требованиям. У него подвижность электронов u_n=3900 см²/в · сек, подвижность дырок u_p=1900 см²/в · сек. Время жизни носителей заряда достигает 1000 мксек., что для полупроводников является рекордной величиной.

Германий — весьма рассеянный элемент. Его содержание в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-4}$%. Добывается он из двуокиси германия (GeO_2), которая представляет собой побочный продукт, получающийся при переработке специальных руд. Некоторые золы каменных и бурых углей также содержат германий (до 1%), небольшие количества его содержатся в нефти и даже в морской воде.

Германий идет на изготовление высококачественных кристаллических диодов и триодов, мощных выпрямителей и фотодиодов, обладающих большими коэффициентами полезного действия. Достаточно указать, что кпд германиевых диодов и выпрямителей достигает внушительной цифры — 99%, а триодов — 50%. Столь высокие параметры указанных приборов обусловливаются замечательными свойствами германия, главные из которых заключаются в высоких подвижностях носителей тока, а также в большом времени их жизни. Кроме того, германий обладает высокими фотоэлектрическими свойствами.

Селен (Se). Среди известных в настоящее время полупроводниковых веществ селену принадлежит важная роль. До обнаружения у германия и кремния замечательных полупроводниковых свойств он по своей значимости среди полупроводников бесспорно занимал первое место.

Селен был открыт в 1817 г. Берцелиусом. Содержание селена в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$%. Обнаруживается он главным образом совместно с некоторыми металлами (Pb, Cu, Hg, Ag, Au). Количество селена, вырабатываемого во всем мире, невелико и исчисляется сотнями тонн в год.

Селен расположен в VI группе периодической системы; его порядковый номер 34; атомный вес 78.96, плотность 4.8 г/см³. В состав атома селена входят 34 электрона, из них два находятся в оболочке K, восемь — в оболочке L, восемнадцать — в оболочке M и шесть — в незаполненной оболочке N.

По своим химическим свойствам селен похож на теллур и серу.

Селен бывает в аморфной и в двух кристаллических модификациях. По своим электрическим свойствам аморфный селен фактически является изолятором. Его удельное сопротивление превышает 10^8 ом · см.

Температура плавления кристаллического селена 220° С, температура кипения 680° С. Соединившись со многими металлами, селен образует соединения, называемые селенидами.

Селен и его соединения ядовиты. При работе с ними необходимо предпринимать все возможные меры предосторожности.

Атомы селена, конденсируясь, образуют гексагональную кристаллическую решетку. Подобный кристалл состоит из длинных спиральных цепочек, образованных атомами. В такой цепочке атомы селена связаны друг с другом прочными гомеополярными силами, в то время как сами цепочки связаны друг с другом значительно более слабыми вандерваальсовыми силами.

Удельная электропроводность чистого селена при комнатной температуре $\sigma_{20}=10^{-5}$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Его механизм электропроводности — дырочный, подвижность дырок $u_p=5$ см^2/в · сек. Ширина запрещенной зоны $\Delta E=1.2$ эв, а ее температурный коэффициент равен $-7.5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Многочисленные попытки получить путем непосредственного введения примесей селен с электронным механизмом проводимости не увенчались успехом. Сама величина удельной электропроводности резко изменяется в зависимости от количества введенных примесей, что и используется при производстве полупроводниковых приборов.

Из селена изготовляются фотосопротивления, фотоэлементы и различные типы выпрямителей переменного тока, заслуженно получившие широкое признание. Кроме того, селен идет для приготовления специальных полупроводниковых двойных и тройных соединений, обладающих высокими фото- и термоэлектрическими свойствами.

Серое олово (α-Sn). Обычное белое олово — металл, расположенный в IV группе периодической системы; его порядковый номер 50; атомный вес 118.7. Олово, так же как и свинец,— элементы, известные человечеству с давних времен. За 3000 лет до н. э. некоторые древние народы умели выплавлять эти металлы из руд. Изучение физико-химических свойств олова показало, что оно может существовать в трех полиморфных модификациях: α-Sn, β-Sn и γ-Sn. В температурном интервале от 13.2 до 161° С олово существует в своей второй модификации β-Sn. Это обычное белое олово с плотностью 7.3 гр/см^3 и тетрагональной кристаллической решеткой. При температуре свыше 161° С олово переходит в свою третью, ромбическую, модификацию с плотностью 6.6 гр/см^3. При температурах же ниже 13.2° С олово переходит в модификацию α-Sn — так называемое серое олово. Вот что о нем сообщает Б. В. Некрасов: «Ниже +13° устойчивой является серая порошкообразная форма уд. веса 5.8. Скорость перехода в нее обычного олова при температурах немногим ниже +13° ничтожно мала. Поэтому такой переход, сопровождающийся превращением оловянного предмета в серый порошок, обычно и не происходит. Однако он наблюдается на старинных музейных сосудах и медалях из олова.

«Скорость перехода в серую модификацию сильно повышается с понижением температуры, достигая максимума при —33° . . . Превращение гораздо легче наступает при соприкосновении обычного олова с уже превращенным. Поэтому возможно „заражение“

оловянных предметов друг от друга и распространение таким образом „болезни“, очень метко названной „оловянной чумой“. Последняя нередко наблюдалась в средние века, когда домашняя посуда зажиточных слоев населения изготовлялась преимущественно из различных сплавов на основе олова. Чаще всего страдали делавшиеся из чистого олова органные трубы. В 1912 г. вследствие разрушения паянных оловом сосудов с жидким топливом погибла экспедиция Скотта к Южному полюсу. С оловянной чумой приходится особенно считаться при хранении запасов олова».[2]

Долгое время никто не понимал, почему происходит «заболевание» белого олова с характерными для него признаками — появлением серых опухолей на оловянном предмете и дальнейшим его разрушением. В действительности же изделия, изготовленные из олова, никакая «оловянная чума» не поражала, а происходил лишь переход его из модификации β в модификацию α; при этом плотность олова с 7.3 гр/см^3 снижалась до 5.846 гр/см^3, а следовательно, заметно возрастал его объем, что, конечно, резко сказывалось на внешнем виде и форме оловянного предмета. Люди не знали, что изделия из олова могли бы прекрасно сохраняться сколь угодно продолжительное время, если бы они все это время находились при температуре, превышающей 13.2° С. Незнание этого важного факта и привело к гибели экспедиции известного полярного исследователя.

Модификация олова α-Sn кристаллизуется в решетку типа алмазной и обладает четко выраженными полупроводниковыми свойствами. Подвижность его носителей довольно велика: u_n=2300 см^2/в · сек., а u_p=1780 см^2/в · сек. Впрочем, измерения подвижностей заряда, выполненные разными исследователями, приводят к несколько отличным цифрам, но близким к ним. Ширина запрещенной зоны ΔE=0.082 эв, а ее температурная зависимость определяется по закону: $\Delta E = 0.082 - 5 \cdot 10^{-5}\ T$ эв.

Серое олово может обладать как электронным механизмом электропроводности, так и дырочным. Как и во всех остальных полупроводниках, это определяется типом введенных в решетку олова примесей. Так, например, примесные атомы Al, Zn, Ga, Cd, In, Au вызывают возникновение в α-Sn дырочной проводимости, в то время как атомы As, Sb, Bi приводят к электронной проводимости.

В связи с тем, что у α-Sn ширина запрещенной зоны ΔE весьма невелика и равна 0.082 эв, в то время как подвижность носителей имеет, наоборот, большое значение, удельная электропроводность серого олова достигает 2—2.5 · 10^3 ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Эта величина для полупроводников считается высокой.

---

[2] Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М.—Л., 1953, стр. 519.

Самостоятельного применения в полупроводниковой электронике α-Sn не имеет и представляет пока лишь чисто научный интерес.

Теллур (Te). Этот элемент открыт в 1782 г. Мюллером фон Рейхенштейном. На его химическое и кристаллофизическое сходство с селеном указывалось выше. Он менее распространен, чем селен. Содержание его в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}\%$. Температура плавления теллура 452° С, а температура кипения 1390° С. Соединяясь со многими металлами, он образует теллуриды.

Теллур расположен в VI группе периодической системы; его порядковый номер 52; атомный вес 127.61, плотность 6.2 г/см^3. Атом теллура содержит 52 электрона. Из них два находятся в оболочке K, восемь — в оболочке L, восемнадцать — в оболочке M, восемнадцать — в оболочке N и, наконец, шесть электронов — на оболочке O.

Атомы теллура кристаллизуются, создавая гексагональную кристаллическую решетку. Так же как и у селена, атомы теллура образуют длинные цепочки при посредстве гомеополярной связи друг с другом. Сами цепочки связаны слабыми вандерваальсовыми силами.

Теллур обладает сравнительно высокой электропроводностью, которая, кстати, зависит от кристаллографического направления монокристалла: σ_{20} меняется в этих условиях от 2 до 4 ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Подвижность электронов $u_n = 1700$ см^2/в · сек, подвижность дырок $u_p = 1200$ см^2/в · сек.

При всех обстоятельствах механизм электропроводности теллура или собственный, или дырочный. Все попытки получить путем введения примесей теллур с электронным механизмом проводимости окончились неудачей.

Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 0.35$ эв и увеличивается с температурой по закону: $\Delta E = 0.35 + 1.9 \cdot 10^{-4}\ T$ эв.

В полупроводниковой практике теллур самостоятельного значения не имеет, однако с его участием создаются чрезвычайно важные для практики двойные и тройные соединения, обладающие высокими фото- и термоэлектрическими свойствами.

§ 2. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

На практике используются многие полупроводниковые соединения с различными физико-химическими свойствами. Среди них — двойные, тройные и более сложные системы. Из числа этих соединений некоторые изучены достаточно подробно и обстоятельно. Относительно других мы имеем более скудные сведения.

Параллельно с изучением полупроводниковых систем, выявлением их свойств и установлением закономерностей, вскрывающих и обобщающих связи этих свойств с кристаллохимическим

строением, характером сил между частицами и другими физическими параметрами, создаются и новые, более совершенные полупроводниковые соединения. В результате интенсивной работы физиков и химиков в настоящее время получено сравнительно большое количество сложных полупроводниковых веществ, описать которые здесь, разумеется, невозможно. Мы рассмотрим лишь небольшое число полупроводниковых соединений, нашедших широкое применение на практике.

Закись меди (Cu_2O). Это — классический полупроводник, исследованный многими физиками. Ряд существенных открытий, выяснивших природу электрических свойств полупроводников, был сделан при детальном изучении поликристаллических образцов Cu_2O.

Уже на раннем этапе развития физики полупроводников закись меди получила практическое значение. Способ ее изготовления достаточно прост и сводится к следующему. Из чистой электролитической листовой меди нарезаются пластины нужной формы и размеров. У края пластины просверливается отверстие небольшого диаметра. Эти пластины тщательно промываются горячей водой со щеткой и мылом или, лучше всего, 30%-ным раствором едкого натра, затем окончательно промываются проточной водой. После сушки в просверленные отверстия пластин продеваются металлические проволочки с петлями. Проволочки должны быть железные или из какого-нибудь тугоплавкого металла.

Пластины подвешиваются к металлическому стержню, который кладется на верхние края вертикальной трубчатой электрической печи. Внутри нее температура должна быть доведена до 1020—1040° С. Пластины располагаются примерно посередине печки на равном расстоянии от ее верхнего и нижнего краев, чтобы обеспечить более постоянную температуру оксидирования меди. Вместе с пластинами внутрь печи вводится термопара для контроля температуры, верхнее отверстие печи закрывается какой-нибудь огнеупорной крышкой.

При указанной температуре медь оксидируется, т. е. медленно переходит в закись меди, слой которой с течением времени утолщается и покрывает со всех сторон пластинку. Время нахождения пластинок в печи зависит от их толщины. Например, медная пластинка толщиной в 2 мм полностью превращается в Cu_2O, если продержать ее в печи немногим более суток.

При оксидировании меди необходимо очень внимательно следить за температурой печи. Небольшое ее повышение может привести к расплавлению меди — температура плавления меди 1083° С, т. е. всего лишь на несколько десятков градусов выше температуры, при которой идет ее оксидирование.

После того как процесс оксидирования можно считать законченным, выключается накал печи. Пластинки вынимают или

сразу, или же через несколько часов после полного остывания печи. В первом случае удельное сопротивление закиси меди будет больше, чем во втором. Если применяется второй способ, то при температуре ниже 1020° С на поверхности Cu_2O образуется тонкий слой окиси меди CuO, имеющий характерный черный цвет. Ее удаляют или механически, например наждачной бумагой, или погружают пластинку на 2—3 мин. в 30%-ный раствор азотной кислоты — этого достаточно для растворения тонкой пленки CuO. Затем пластинку тщательно промывают проточной водой.

В процессе оксидирования образуется поликристаллическая закись меди темно-красного цвета. Тонкие отполированные пластинки Cu_2O полупрозрачны. Кристаллы Cu_2O растут с двух сторон медной пластинки вглубь от ее поверхностей. Поэтому, когда оксидирование полностью заканчивается, в образовавшейся пластинке Cu_2O ясно видна граница, у которой сходятся две системы кристаллов.

Закись меди Cu_2O — кристалл, имеющий кубическую решетку. В центре и вершинах элементарной ячейки располагаются атомы кислорода, в то время как медь занимает места в центрах октантов. Вокруг каждого атома меди находятся два атома кислорода, а вокруг атома кислорода — четыре атома меди. Плотность Cu_2O равна 6.1 гр/см^3.

Закись меди — типичный дырочный полупроводник. До сих пор не удалось путем введения примесей изменить механизм электропроводности Cu_2O. Тем не менее некоторые данные дают возможность предполагать, что слой Cu_2O, непосредственно примыкающий к меди, насыщается ее атомами и приобретает электронный механизм проводимости. Вводимые в кристаллическую решетку Cu_2O примеси, нисколько не изменяя типа проводимости, меняют ее величину. Поэтому при комнатной температуре удельная электропроводность Cu_2O колеблется от 10^{-2} до 10^{-8} ом$^{-1}$ · см^1.

При кристаллизации закиси меди образуется ионная решетка с координационным числом 4. Температура плавления закиси меди $T=1232°$ С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=1.5$ эв; подвижность дырок $u_p \cong 1000$ см^2/в · сек.; диэлектрическая постоянная $\varepsilon=8.75$.

В образцах Cu_2O зависимость силы тока I от напряженности электрического поля E описывается законом Ома вплоть до полей порядка 10^4 в/см. При $E > 10^4$ в/см наблюдаются отступления от закона Ома, и далее электропроводность растет с увеличением E по экспоненциальному закону. Этот рост вызывается увеличением концентрации носителей тока при неизменном значении их подвижности.

Закись меди имеет хорошие фото- и термоэлектрические свойства. При комнатной температуре коэффициент термоэлектродвижущей силы α достигает значения свыше 1000 мкв/град.

В свое время изучение физических свойств закиси меди позволило открыть закономерности электро- и фотопроводимости, свойственные вообще всем полупроводникам. Исследование ее оптических свойств позволило доказать существование предсказанных Я. И. Френкелем экситонов. Измерение у образцов Cu_2O термоэлектродвижущих сил очень ярко и очень убедительно показало, какие большие возможности заложены в полупроводниках.

Точно так же и практическое применение полупроводников фактически началось с закиси меди. Первый использованный на практике вентильный фотоэлемент, а также первые полупроводниковые выпрямители были сделаны из этого материала.

В настоящее время закись меди — чрезвычайно популярное в технике полупроводниковое вещество. Из него изготовляют десятки типов полупроводниковых выпрямителей (от таблеточных до мощных агрегатов) с широким диапазоном параметров. И пройдет еще немало времени, пока это вещество будет вытеснено другим полупроводником.

Сурьмянистый цинк (SbZn). Несмотря на то что полупроводниковые свойства у интерметаллических соединений были изучены сравнительно недавно, сурмянистый цинк — полупроводник с далеким прошлым. О его высоких термоэлектрических свойствах знал еще Зеебек, открывший в 1821 г. явление термоэлектричества.

Сурьмянистый цинк приготовляют путем сплавления его компонентов. Для этого применяют по возможности самые чистые компоненты. Удовлетворительный по качеству сплав получается из сурьмы марки «СУО» и цинка «ЦО».

Сплав приготавливают следующим образом. Возможно точнее отвешивают порции сурьмы и цинка. Их весовые количества должны соответствовать стехиометрическому соотношению, которое выдерживается весьма легко, если осуществляется точное взвешивание компонентов и если сплав имеет большой вес. Затем сурьма и цинк загружаются в графитовый тигель (желательно из чистого графита). Важно, чтобы в процессе сплавления сплав не окислялся. Для этого прибегают к одному из двух способов: или проводят плавку в условиях высокого вакуума, что, однако, требует специальных вакуумных установок, или же плавка проводится на открытом воздухе, но расплав предохраняется от окисления защитным слоем или флюса, или древесного угля и графита. Последний способ, конечно, значительно проще.

Для плавки можно использовать разные печи, проще всего электрическую печь — муфельную, тигельную или трубчатую. Для получения качественного сплава необходимо довести температуру расплава до 750° С и поддерживать ее до тех пор, пока не кончится процесс сплавления. Для получения однородного

по всему объему сплава время от времени расплав рекомендуется перемешивать графитовой или железной палочкой.

После окончания процесса готовый расплав выливают из тигля в разъемную графитовую изложницу, где он затвердевает и откуда он довольно легко извлекается.

Температура плавления SbZn 546° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.6$ эв; подвижность электронов $u_n=60$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p=100$ см²/в · сек.

Сурьмянистый цинк — великолепный материал, используемый для изготовления полупроводниковых термобатарей, о которых будет подробно рассказано в гл. V. Для приготовления эффективных термоэлементов необходимо, чтобы вещество обладало возможно более высоким значением $z=\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$. Для этого в сурьмянистый цинк вводят соответствующие примеси, и тогда его параметры при комнатной температуре таковы: коэффициент термоэлектродвижущей силы $\alpha=+200$ мкв/град., удельная электропроводность $\sigma=350$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, коэффициент теплопроводности $\varkappa=40$ вт/град. · см.

Примечательно, что до сих пор исследователям не удалось путем введения примесей или производства каких-либо иных технологических приемов получить сурьмянистый цинк с электронным механизмом проводимости. Положительное решение этой задачи значительно упростило бы технологию изготовления термоэлементов для термоэлектрогенераторов ТГК-2-2.

Антимонид кобальта ($CoSb_3$). Это соединение представляет некоторый практический интерес. В принципе способ приготовления $CoSb_3$ достаточно прост. Приготовляются с возможно большей точностью навески Co и Sb. Затем ими загружается корундизовый тигель, поверх которого помещается флюс. Плавка производится в электрической печи. Процесс плавления должен продолжаться достаточно долго, чтобы сплав был однородным. После окончания плавки расплав выливается в стальную форму, откуда его извлекают после застывания.

Существует и другой способ. Измельченные компоненты сплава помещаются в кварцевую ампулу, из которой откачивается воздух. Ампула запаивается и помещается в электрическую печь. После окончания плавления, когда ампула остынет, ее разбивают и извлекают приготовленное соединение.

Температура плавления $CoSb_3=858°$ С; плотность 7.95 г/см³; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.5$ эв; подвижность электронов $u_n=300$ см²/в · сек. Коэффициент термоэлектродвижущей силы α довольно сложным образом зависит от температуры и достигает значений порядка 250 мкв/град. Введение в $CoSb_3$ соответствующих примесей, в частности никеля, понижает коэффициент теплопроводности $\varkappa$ и повышает электропроводность, что благоприятно сказывается на величине $z=\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$.

В электронике $CoSb_3$ используется как материал для отрицательной ветви термоэлементов.

Теллуристый свинец (PbTe). Это соединение представляет значительный практический интерес вследствие своих высоких термоэлектрических свойств. Оно кристаллизуется в кубическую кристаллическую решетку типа NaCl. Температура его плавления $T=922°$ С. В зависимости от сорта введенных в его решетку примесей оно может обладать как электронным, так и дырочным механизмом проводимости. Подвижность дырок $u_p=800$ см²/в · сек.; подвижность электронов $u_n=2100$ см²/в · сек.; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.32$ эв, а ее температурная зависимость описывается выражением $\Delta E=0.3+2 \cdot 10^{-4}\ T$ эв.

В рассматриваемом соединении атомы Pb и Te связаны друг с другом ковалентными связями с незначительной долей ионности. К примесям, сообщающим материалу дырочную проводимость, относятся Ag, Te, K, Na, Li.

На характер механизма электропроводности теллуристого свинца оказывают влияние не только атомы посторонних примесей, но и избыточное по отношению к стехиометрическому составу, т. е. составу, в точности определяемому его химической формулой, число атомов свинца или теллура: избыток свинца сообщает электронную проводимость, а избыток теллура — дырочную. В зависимости от количества и сорта примесей удельная электропроводность теллуристого свинца σ может колебаться от нескольких десятков до нескольких тысяч обратных омов ($ом^{-1} \cdot см^{-1}$).

Как уже указывалось выше, теллуристый свинец обладает высокими термоэлектрическими свойствами. Коэффициент термоэлектродвижущей силы α при определенных условиях достигает у него 300 мкв/град. Варьируя количество и сорт вводимых примесей, можно получать оптимальные значения α, σ, $\varkappa$.

Технология изготовления теллуристого свинца несложна и сводится к следующим операциям. Приготовляются навески теллура и свинца, причем нужно использовать возможно более чистые компоненты. Рекомендуется, например, свинец марки «СВ» и теллур первого сорта. Желательно теллур дважды перегнать в вакууме и один раз переплавить.

Подготовленные навески загружаются в кварцевую ампулу, из которой затем откачивается воздух до давлений 10^{-2}—10^{-3} мм рт. ст. Откачанная ампула запаивается и помещается в холодную электрическую печь, после чего печь включается. Токовый режим печи должен обеспечивать сравнительно медленное повышение ее температуры. При температуре 500° С ампула выдерживается в течение 20 мин.

К моменту окончания операции должна быть подготовлена вторая электрическая печь с температурой в 1050—1100° С. После двадцатиминутной выдержки в первой печи ампула быстро

переносится во вторую печь, где, собственно, и происходит плавка. Ее следует проводить от 5 до 20 мин. Время плавки определяется весовым количеством расплава: чем оно больше, тем продолжительнее плавка. В процессе плавки полезно перемешивать расплав, встряхивая ампулу.

Когда плавка закончена, напряжение выключается и печь медленно остывает. При подобном режиме слиток получается крупнокристаллическим. Если необходимо получить слиток с мелкокристаллической структурой, ампула вынимается из печи и быстро охлаждается. Это достигается разными способами, в том числе и охлаждением водой (ампулу бросают в воду).

Теллуристый свинец используется для изготовления фотоэлектрических приборов, а также как материал для отрицательной ветви термоэлементов.

Селенистый свинец (PbSe). Селенистый свинец — материал, обладающий высокими термоэлектрическими свойствами и некоторыми общими чертами с теллуристым свинцом. PbSe кристаллизуется в кубическую кристаллическую решетку типа NaCl. Температура плавления этого соединения $T=1088°$ C, плотность 8.1 гр/см^3. В зависимости от рода введенных в решетку PbSe примесей механизм его электропроводности может быть как электронным, так и дырочным. Ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.29$ эв, а ее температурный ход подчиняется закону $\Delta E=0.26+1\cdot10^{-4}T$ эв.

Селенистый свинец приготовляется методом сплавления компонентов. В кварцевую ампулу засыпаются компоненты, весовые количества которых должны соответствовать строго стехиометрическому составу соединения. Затем ампула откачивается и запаивается, после чего производится плавка.

PbSe нашел практическое применение в термоэлектрической практике. Из него изготовляют ветви среднетемпературных термоэлементов.

Кремний—германий (Si—Ge). Это соединение можно приготовлять из различных весовых частей Si и Ge, так как оно способно образовывать систему с непрерывным рядом твердых растворов. Кремний и германий расположены в IV группе периодической системы. В связи с тем, что описываемое соединение обычно приготовляется не стехиометрического состава, его химическую формулу следует писать: Si—Ge с указанием процентного состава одного и другого компонента.

Система кремний—германий обладает высокими термоэлектрическими свойствами. Из нее изготовляются ветви высокотемпературных термоэлементов.

С изменением состава системы Si—Ge меняются и ее электрические свойства: ширина запрещенной зоны, удельная электропроводность, коэффициент термоэдс и т. д. Так, например, ΔE меняет свое значение от 0.75 эв у Ge до 1.12 эв у Si. Темпера-

турный коэффициент для ΔE отрицателен и равен — $4 \cdot 10^{-4}$ эв/град.

Система Si—Ge может обладать как электронным, так и дырочным механизмом проводимости. Это определяется сортом легирующих примесей. Примеси, создающие электронную проводимость, — это элементы, принадлежащие к V группе: P, As, Sb, Bi. Элементы, входящие в III группу: B, Al, Ga, In, вызывают появление в Si—Ge дырочной проводимости.

Приготовление однородного сплава Si—Ge заданного состава представляет собой технологическую задачу, требующую специального оборудования.

Сернистый свинец (PbS). Высокие термо- и фотоэлектрические свойства сернистого свинца уже сравнительно давно привлекли к нему внимание исследователей. В зависимости от преобладания серы или свинца над стехиометрическим составом сернистый свинец может иметь или дырочный, или электронный механизм электропроводности. Избыток серы приводит к дырочной проводимости, избыток свинца — к электронной. Кроме того, на механизм его проводимости активное воздействие оказывают и примеси других элементов. Введение в PbS атомов O, S, Se, As, Ag, Te сообщает ему дырочную проводимость, в то время как примеси Mg, Cl, Ti, Fe, Co, Ge, Br, Sn, I, Bi обусловливают в нем возникновение электронной проводимости. Мобильное и эффективное влияние примесей на характер электропроводности PbS представляет собой важное обстоятельство и позволяет экспериментатору приготовлять вещество с заранее заданными свойствами.

Сернистый свинец плавится при сравнительно высокой температуре 1088° С. Структура его кристаллической решетки идентична структуре поваренной соли. Ширина запрещенной зоны у чистого сернистого свинца $\Delta E = 0.29$ эв и зависит от температуры по закону: $\Delta E = 0.29 + 1 \cdot 10^{-4} T$ эв, т. е. увеличивается с ростом температуры. Диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 17.9$; подвижность носителей заряда имеет сравнительно высокое значение: $u_p = 800$ см²/в · сек., $u_n = 640$ см²/в · сек.

Сернистый свинец обладает рядом ценных свойств, позволяющих изготовлять из него высококачественные фотосопротивления и ветви для термоэлементов. Так, например, приготовленный специальным образом PbS с избытком свинца, приобретая электронный механизм электропроводности, может явиться исходным материалом для изготовления отрицательной ветви термоэлемента. Из сернистого свинца изготовляются высококачественные фотосопротивления, выпускаемые нашей промышленностью.

Теллурид висмута (Bi_2Te_3). Среди полупроводниковых материалов, обладающих высокими термоэлектрическими свойствами, теллурид висмута занимает одно из первых мест. Этот материал замечателен, помимо всего прочего, еще и тем, что

введением в его решетку различных примесей можно изменять как величину, так и знак его электропроводности.

Теллурид висмута приготовляется путем сплавления возможно чистых компонентов в предварительно эвакуированной, а затем запаянной кварцевой ампуле. Плавление ведется при температуре 700° С.

Температура плавления Bi_2Te_3 585° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.16$ эв, и к тому же она имеет следующую температурную зависимость: $\Delta E=0.20-1 \cdot 10^{-4}T$ эв; подвижность электронов $u_n=600$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p=150$ см²/в · сек. Введение избыточных атомов теллура приводит к электронной проводимости, в то время как избыточные атомы висмута сообщают Bi_2Te_3 дырочную проводимость. Введением соответствующих примесей можно довести удельную электропроводность теллурида висмута до $\sigma=5000$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Значения коэффициента термоэлектродвижущей силы достигают величины в 200 мкв/град.

Теллурид висмута употребляется для изготовления термоэлементов, предназначенных для термоэлектрогенераторов и охлаждающих устройств.

Теллурид кадмия (CdTe). Это соединение обладает высокими фотоэлектрическими свойствами. Уже одно это делает его весьма перспективным полупроводниковым материалом.

Приготовляется он следующим способом. Из возможно более чистых кадмия и теллура делаются навески. Как и во всех остальных соединениях, здесь компоненты сплава должны быть взвешены с максимальной точностью. Полезно предварительно кадмий и теллур по отдельности переплавить по одному разу в токе водорода. Подготовленный материал помещается в кварцевую ампулу, из которой откачивается воздух, после чего она запаивается. Затем ампула помещается в печь, температура которой доводится до 500° С. При этой температуре ампула выдерживается в течение 4—5 час. и периодически встряхивается. Затем температура печи повышается до 900° С, после чего ампула быстро переносится в другую печь, предварительно нагретую до температуры 1250° С. При этой температуре происходит окончательное формирование CdTe. Во второй печи ампула выдерживается от 5 до 30 мин. в зависимости от ее величины. Затем ампула вынимается и охлаждается на воздухе.

Слиток теллуристого кадмия, изготовленный таким способом, имеет четко выраженную кристаллическую структуру. CdTe хрупок и обладает темным, почти черным цветом. Температура его плавления 1045° С. При стехиометрическом составе — это плохо проводящее вещество с удельной электропроводностью $\sigma=10^{-9}$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Ширина запрещенной зоны $\Delta E=1.5$ эв; подвижность электронов $u_n=450$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p=100$ см²/в · сек.

Введение в кристаллическую решетку CdTe соответствующих примесей приводит к резкому увеличению удельной электропроводности, доходящей до нескольких сотен $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а также к изменению механизма электропроводности. Избыточное по сравнению со стехиометрическим соотношением число атомов кадмия приводит к возникновению электронного механизма электропроводности, избыток теллура вызывает дырочную электропроводность.

Из теллуристого кадмия разработаны высокоэффективные вентильные фотоэлементы с коэффициентом полезного действия, превышающим 4%. Надо полагать, что эта цифра в скором времени будет превышена.

Сульфид кадмия (CdS). Это соединение обладает чрезвычайно высокими фотоэлектрическими свойствами. Квантовый выход у CdS может достигать 10^5 фотоэлектронов на поглощенный фотон. Его температура плавления 1750° С. Механизм проводимости всегда электронный. Вводимые примеси способны резко снизить значение его удельной электропроводности σ с 10^{-12} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ буквально на несколько порядков, но не в состоянии изменить характер его проводимости. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 2.4$ эв; подвижность электронов 200 $см^2/в \cdot сек$. Достаточно хорошо разработаны способы получения монокристаллов сульфида кадмия, из которых изготовляют высококачественные фотосопротивления.

Сульфид таллия (Tl_2S). Один из способов приготовления этого вещества заключается в следующем. Возможно более высокой чистоты металлический таллий растворяется в концентрированной серной кислоте. Путем двукратной перекристаллизации, а это делается для очистки, материал осаждается в виде сернокислого таллия. Затем из горячего раствора сернокислого таллия пропусканием чистого сероводорода осаждается сернистый таллий. Последний промывается сероводородной водой, отжимается и высушивается в сушильном шкафу при температуре 100° С. Полученный таким способом сернистый таллий в виде порошка серовато-черного цвета сплавляется в тугоплавкой стеклянной трубке в атмосфере углекислого газа.

Tl_2S обладает высокими фотоэлектрическими свойствами и поэтому представляет определенный практический интерес. Отклонение от стехиометрического соотношения резко влияет на механизм электропроводности Tl_2S: избыток таллия приводит к электронной проводимости, избыток серы — к дырочной. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.4$ эв; в зависимости от преобладания того или иного компонента удельная электропроводность лежит в пределах от 10^{-3} до 10^{-6} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$; коэффициент термоэлектродвижущей силы α в отдельных образцах может достигать больших значений, доходящих до 1000 мкв/град.

Селенид ртути (HgSe). Среди полупроводниковых веществ существуют двойные соединения с высокой подвижностью носителей тока. К ним принадлежит и селенид ртути.

Остановимся прежде всего на способе приготовления этого вещества. Навески ртути и селена тщательно растирают в фарфоровой ступке. Этот процесс длится до тех пор, пока не образуется однородная смесь, легко определяемая по ее внешнему виду. Приготовленная смесь помещается в толстостенную кварцевую ампулу с толщиной стенок порядка 4 мм. Ампула откачивается и запаивается. Объем ампулы должен превышать объем загружаемого вещества по крайней мере в 2 раза. Находясь в печи, ампула может взорваться, поэтому ее сначала заключают в железную бомбу с завинчивающимся фланцем.

Бомба с заключенной в ней ампулой помещается в печь, находящуюся в вытяжном шкафу и нагретую до температуры 200—225° С. При этой температуре ампула выдерживается 50—55 час. Затем температура печи повышается до 950° С, при которой, собственно, и производится плавка, продолжающаяся 2—3 часа, после чего печь выключается. Когда печь охладится до комнатной температуры, из ампулы извлекают слиток.

Следует иметь в виду, что селенистые и ртутные соединения ядовиты. Приготовление этих соединений необходимо производить с соблюдением всех мер предосторожностей.

Селенид ртути — хрупкое вещество. Кристаллизуется оно в кубическую решетку цинковой обманки. Слиток, приготовленный указанным способом, имеет кристаллическую структуру с температурой плавления 690° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.3$ эв; удельная электропроводность имеет сравнительно высокое значение, доходящее до $\sigma=3 \cdot 10^3$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

Селенид ртути имеет электронный механизм проводимости, никакие попытки получить его с дырочным механизмом проводимости до сих пор не увенчались успехом.

Температурный коэффициент удельной электропроводности у селенида ртути отрицателен. При комнатной температуре он приблизительно равен 0.009 град.$^{-1}$

Как уже указывалось, замечательным свойством селенида ртути является большая подвижность электронов, достигающая для отдельных образцов $u_n=15\,000$ см^2/в · сек.

Как известно, в тонких пленках полупроводниковых веществ подвижность носителей тока резко падает. Специально обработанный селенид ртути представляет исключение из этого правила. Подвижность носителей у пленки из HgSe тоже падает, но всего лишь в 2—3 раза, достигая значений в 3000—5000 см^2/в · сек. Это позволяет из селенида ртути изготовлять высокочувствительные пленочные датчики холл-эффекта.

Теллурид ртути (HgTe). Так же как и HgSe, теллурид ртути характерен высокой подвижностью носителей тока.

Способ приготовления теллурида ртути в принципе такой же, как и селенида ртути.

В отличие от HgSe теллурид ртути имеет типичный полупроводниковый температурный ход электропроводности и может обладать как электронным, так и дырочным механизмом электропроводности.

Температура плавления рассматриваемого соединения 670° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.2$ эв; при комнатной температуре удельная электропроводность $\sigma=4-5 \cdot 10^2$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$; подвижность электронов у HgTe имеет еще более высокое значение, чем у HgSe, и для некоторых образцов достигает значений в 17 000 см^2/в · сек.; подвижность дырок мала: $u_p \cong 100$ см^2/в · сек.

Так же как и HgSe, теллурид ртути — прекрасный материал, идущий для изготовления пленочных датчиков холл-эффекта.

Карбид кремния (SiC). Это соединение получается в специальных электрических печах. Кварцевый песок, в основном состоящий из двуокиси кремния SiO_2, смешивается с углем и помещается в электрическую печь, температура которой доводится до 2000° С. Через несколько часов в печи образуется карбид кремния, называемый иначе карборундом. Как известно, карборунд обладает высокой твердостью, не намного уступающей твердости алмаза. В чистом виде кристаллы карборунда бесцветны. Карборунд, с которым обычно приходится иметь дело на практике, имеет темную окраску, вызванную присутствием в ней примесей. Он индифферентен по отношению к кислотам. Стехиометрический состав SiC содержит 70.045% Si и 29.955% С. Температура плавления карборунда высока — 2700° С. Введением в карбид кремния соответствующих примесей можно сообщать ему или электронный, или дырочный механизм проводимости.

Ширина запрещенной зоны у чистого карбида кремния $\Delta E=1.5$ эв; подвижность дырок $u_p=10$ см^2/в · сек.; подвижность электронов $u_n=60$ см^2/в · сек.; плотность $d=3.2$ г/см^3. Карбид кремния нашел широкое применение на практике, из него изготовляют главным образом нелинейные сопротивления (варисторы), находящие себе все более широкие области применения.

Введение в чистый карбид кремния соответствующих примесей приводит к значительному повышению его электропроводности, что позволило широко использовать его в электротехнике. На основе карбида кремния изготовляются стержни для высокотемпературных электропечей накала.

Высокая механическая прочность и температура плавления делают карбид кремния перспективным материалом в качестве основы для термоэлементов. Правда, его электрические свойства в настоящее время мало подходят для этого, однако, известно, что часто удается придавать полупроводниковым материалам именно те свойства, которые нужны.

Соединения типа $A^{III}B^{V}$. Под соединениями $A^{III}B^{V}$ понимают вещества, полученные путем синтеза элементов III и V групп периодической системы элементов. К ним, например, относятся AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, JnP, JnAs, InSb, которые обладают наиболее интересными полупроводниковыми свойствами.

Изучив электрические свойства германия, кремния и серого олова, физики поставили перед собой такой вопрос: существуют ли другие полупроводниковые вещества, пусть даже сложного состава, обладающие подобными же, как у германия, свойствами или даже еще лучшими? Ответ на этот вопрос потребовал серьезных экспериментальных и теоретических изысканий, в ходе которых было обращено внимание на соединения типа $A^{III}B^{V}$. Оказалось, что перечисленные выше девять соединений обладают кристаллической структурой цинковой обманки, которая родственна структуре алмаза. Далее, было установлено, что с известным приближением можно считать, что связь в некоторых соединениях $A^{III}B^{V}$ — гомеополярная. Экспериментальное изучение величин подвижностей носителей тока показало, что они достигают больших значений. У некоторых из рассматриваемых нами соединений больших значений достигает также и ширина запрещенной зоны ΔE.

По аналогии с элементами IV группы вводимые в решетку соединений $A^{III}B^{V}$ примеси определенным образом воздействуют на механизм их электропроводности: некоторые атомы II группы ведут себя как акцепторы, а ряд атомов VI группы — как доноры.

Таким образом, соединения типа $A^{III}B^{V}$ обладают рядом интересных свойств, делающих их в практическом отношении ценными материалами. О некоторых из них мы приведем основные сведения.

Антимонид алюминия (AlSb). Этот полупроводниковый материал получают путем сплавления компонентов в тигле из окиси алюминия и в условиях хорошего вакуума. Производить плавку в кварцевом или графитовом тиглях нельзя, так как и кварц, и графит реагируют с алюминием и с AlSb.

AlSb — относительно тугоплавкое соединение, плавящееся при температуре 1060° С; плотность 4.25 гр/см^3; удельное сопротивление при комнатной температуре зависит от чистоты вещества и находится в пределах $1 \cdot 10^{-2}$—32 ом • см.

Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.5$ эв. В элементарной ячейке AlSb содержится 8 атомов: 4Al и 4Sb. Связь между атомами — гомеополярная. Окраска кристаллов имеет серовато-синий цвет и легко может быть отличена от цвета алюминия и сурьмы. Это соединение неспособно образовывать твердые растворы с заметным количеством Al и Sb.

До последнего времени считалось, что антимонид алюминия — соединение нестойкое, быстро разрушающееся на открытом воздухе. Действительно, находясь в соприкосновении с влажной

атмосферой, AlSb довольно быстро превращается в черный порошок. Как впоследствии удалось выяснить, разрушение соединения происходит лишь в том случае, если оно «загрязнено» примесями чужеродных атомов. Сравнительно недавно было показано, что лишенные примесей монокристаллы AlSb представляют собой вполне устойчивое образование.

Подвижность носителей заряда у AlSb невелика: подвижность электронов $u_n=50$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p=150$ см²/в · сек.

Введение в решетку AlSb соответствующих примесей приводит к образованию или электронного, или дырочного механизма электропроводности.

Подвергая образцы AlSb соответствующей обработке, можно получить у них хороший выпрямляющий эффект. К сожалению, пока не удалось сделать из AlSb хороших выпрямителей, но, надо надеяться, они все-таки будут созданы. Это тем более важно, что у описываемого материала ширина запрещенной зоны велика. Поэтому изготовленные из него выпрямители смогут работать при более высоких температурах. Кроме того, стоимость материала низка, что позволит в будущем выпускать дешевые выпрямители переменного тока.

Фосфид галлия (GaP). Путем простого сплавления компонентов это соединение точного стехиометрического состава получить нелегко, поэтому прибегают к иным методам его синтеза. GaP — вещество сравнительно тугоплавкое. Температура плавления его 1500° С; плотность 4.14 гр/см³; ширина запрещенной зоны $\Delta E=2.25$ эв, а ее температурный коэффициент отрицателен и составляет $5.5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. В связи с большим значением ΔE собственная проводимость не достигается. Подвижности электронов и дырок невелики и находятся около 100 см²/в · сек.

В монокристаллах фосфида галлия при определенных условиях можно вызвать появление электролюминесценции. Поэтому они используются для изготовления практически безынерционных источников света. В зависимости от сорта легирующих примесей цвет возникающего свечения может быть различным: желтым, зеленым, оранжевым, красным.

Арсенид галлия (GaAs). Это — чрезвычайно перспективный материал, обладающий рядом ценных свойств, в том числе и высокими фотоэлектрическими свойствами. Один из наиболее употребительных способов его синтеза — сплавление компонентов. Навески инградиентов, весовые количества которых должны соответствовать стехиометрическому соотношению, засыпаются в кварцевую ампулу, которая откачивается, а затем запаивается. Нагрев ампулы необходимо производить медленно, периодически встряхивая ее, постепенно доводя содержимое ампулы до температуры плавления, т. е. до 1240° С. При этой температуре ампула выдерживается в течение определенного времени.

GaAs — соединение темно-серого цвета, обладающее плотностью 5.4 гр/см^3; ширина запрещенной зоны $\Delta E=1.4$ эв, а ее температурный коэффициент равен $-4.9 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Следовательно, с повышением температуры величина ΔE уменьшается. Введением в кристаллическую решетку GaAs различного рода примесей можно получить арсенид галлия как с электронным, так и с дырочным механизмом проводимости. Так, например, примеси элементов IV группы: Si, Ge, Sn, Pb сообщают веществу n-проводимость, в то время как Cu и Fe — p-проводимость. Удельная электропроводность в зависимости от сорта и количества примесей лежит в пределах от 10^{-6} до 10^3 ом$^{-1}$ · см$^{-1}$. Высокого значения может достигать подвижность электронов: в лучших образцах $u_n=9000$ см^2/в · сек.; $u_p=500$ см^2/в · сек.

Из арсенида галлия изготовляют туннельные и высокотемпературные диоды, а также фотоэлементы, не снижающие своих фотоэлектрических свойств вплоть до температур 250° С. Сравнительно не так давно из GaAs удалось создать первый полупроводниковый лазер.

Антимонид галлия (GaSb). Это соединение получается путем простого сплавления компонентов. Его температура плавления 725° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.67$ эв, температурный коэффициент $-3.5 \cdot 10^{-4}$ эв/град.; подвижность электронов $u_n=5000$ см^2/в · сек.; подвижность дырок $u_p=700$ см^2/в · сек.

Путем введения в монокристаллы GaSb соответствующих примесей удается создать в них p-n переходы и в соответствии с этим наблюдать выпрямление и возникновение фотоэлектродвижущих сил. Дальнейшая задача заключается в доведении материала до такого состояния, которое позволит создавать высокоэффективные выпрямители.

Нитрид индия (InN). Получение InN методом сплавления навесок не удается. Этот материал получают более сложным способом. Температура плавления его 1200° С; плотность 7 гр/см^3; удельная электропроводность 250 ом$^{-1}$ · см$^{-1}$; ширина запрещенной зоны порядка 2.4 эв.

В настоящее время физико-химические свойства нитрида индия еще недостаточно хорошо изучены, и тем не менее уже сейчас можно говорить о его перспективности. Это убеждение вытекает хотя бы из того, что InN имеет большую ширину запрещенной зоны, а следовательно, пластинки из этого материала должны быть прозрачными в видимой области спектра, и их можно будет использовать в качестве светофильтров.

Фосфид индия (InP). Это соединение можно получать методом сплавления инградиентов. Нужное их количество, соответствующее стехиометрическому соотношению фосфида индия, загружается в толстостенную кварцевую ампулу, которая откачивается, а затем запаивается. Нагрев ампулы ведется медленно: в течение 6 час. температура повышается до 600° С. При этой температуре

ампула выдерживается на протяжении 3 час. Следующая технологическая стадия — повышение температуры ампулы до 1200° С, при которой, собственно, при периодическом встряхивании и происходит образование соединения. Вслед за этим следует медленное охлаждение, длящееся примерно 8 час.

Температура плавления InP 1070° С; ширина запрещенной зоны $\Delta E=1.28$ эв; а ее температурный коэффициент равен $-4.6 \cdot 10^{-4}$ эв/град.; подвижность электронов может достигать 5000 см²/в · сек.; подвижность дырок — меньше и лежит в пределах 700 см²/в · сек.

Фосфид индия может быть использован для изготовления диодов, транзисторов, мощных фотоэлементов и, по-видимому, лазеров.

Арсенид индия (InAs). Это полупроводниковое соединение получается синтезированием компонентов, загруженных в откаченную кварцевую ампулу. Температура плавления 943° С; плотность 5.68 гр/см³. В зависимости от типа введенных примесей оно может обладать как электронным, так и дырочным механизмом проводимости; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.36$ эв, а ее температурный коэффициент равен $-4 \cdot 10^{-4}$ эв/град.; подвижность электронов высока и может достигать значения 30.000 см²/в · сек.; подвижность дырок не превышает 1000 см²/в · сек.

Арсенид индия имеет большие перспективы в области технического применения. Из него можно изготовлять диоды, транзисторы, фотоэлементы, датчики холл-эффекта, лазеры.

Антимонид индия (InSb). Сурьмянистый индий получается путем сплавления компонентов. Для практических целей он подвергается монокристаллизации, а затем очистке.Среди соединений типа $A^{III}B^{V}$ сурьмянистый индий в настоящее время играет лидирующую роль из-за необычно высокого значения подвижности электронов, доходящей в отдельных образцах до 80 000 см²/в · сек. Температура плавления этого материала 536° С; плотность 5.78 гр/см³; ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.18$ эв; подвижность электронов $u_n=80\,000$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p=800$ см²/в · сек.; удельная электропроводность $\sigma \cong$ $\cong 143$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

Введением в кристаллическую решетку InSb определенных примесей можно создавать или электронный механизм электропроводности, или дырочный.

Чрезвычайно высокое значение подвижности электронов в рассматриваемом соединении позволяет очень легко наблюдать у него возникновение холловской электродвижущей силы. Это дает возможность применять InSb для изготовления датчиков холл-эффекта.

Возможность легко получать на монокристаллах InSb *p-n* переходы позволяет создавать из этого материала диоды и фото-

Таблица 10

Физические параметры некоторых полупроводников

Вещество	$T_п$, °C	ΔE, эв	u_n, см²/в · сек.	u_p, см²/в · сек.	Вещество	$T_п$, °C	ΔE, эв	u_n, см²/в · сек.	u_p, см²/в · сек.
Элементарные полупроводники									
Sn (серое)	$T_к = 13°$ C	0.08	~2000	~1000	As (возогнанные слои)	$T_к = 300°$ C	1.2	50	—
C (графит)	>4000	<0.1	—	—	I	113.5	~1.3	~25	—
Sb (возогнанные слои)	$T_к = 0°$ C	~0.12	—	—	P (красный)		~1.5	—	—
P (черный)	—	~0.33	200	350	B	~2300	~1.58	~1	~25
Te	452	0.35	1700	1200	P (желтый)	44	~2.1	—	—
Ge	958	0.75	3900	1900	Se (аморфный)	—	~2.3	—	—
Si	1415	1.12	1200	500	S	113	~2.4	—	—
Se (кристаллический)	220	~1.2	—	5	C (алмаз)	—	5.3	1800	1200
Неметаллические кристаллы сложного состава									
Ag_2Te	955	0.17	4000	—	Ca_2Pb	1110	~0.45	—	—
InSb	523	0.18	80000	4000	Cd_3As_2	721	0.5	—	—
HgTe	670	0.2	17000	~100	$CoSb_3$	858	0.5	300	—
Mg_2Sn	778	0.2	300	250	Cs_3Sb	—	~0.55	500	—
Zn_3As_2	1015	1.0			Cs_3Bi	—	0.55	—	350
Fe_2S	689	1.2	100	—	CdSb	456	0.55	—	350
Ga_2Te_3	—	1.2	—	—	SbZn	546	0.6	60	100
InP	1050	1.3	3500	700	Mg_2Ge	1115	~0.65	500	1000
Bi_2Te_3	585	0.25	600	1500	GaSb	725	0.7	5000	70
HgSe	690	0.3	15000	—	Mg_2Si	1102	~0.75	400	80
InAs	942	0.35	30000	200	Mg_3Sb_2	1228	0.8	20	—
PbSe	1065	0.55	1500	1500	K_3Sb	812	0.8	—	—
PbTe	917	0.6	2100	800	KSb	605	0.9	—	—
PbS	1114	0.6	640	800	Ca_2Sn	1122	0.9	—	—

Таблица 10 (*продолжение*)

Вещество	$T_п$, °C	ΔE, эв	u_n, см²/в · сек.	u_p, см²/в · сек.	Вещество	$T_п$, °C	ΔE, эв	u_n, см²/в · сек.	u_p, см²/в · сек.
Ag_2S	842	~1.0	50	—	CdS	1750	~2.4	200	—
GaAs	1280	1.35	4000	400	Al_2O_3	2050	2.5	—	—
CdTe	1045	1.5	450	100	AgI	552	2.8	30	—
AlSb	1060	1.52	50	150	ZnSe	1240	2.8	~100	—
SiC	2700	1.5	60	10	AlP	1500	~3.0	—	—
Cu_2O	1232	~1.5	—	100	ZnO	1975	3.2	200	—
CdSe	1350	1.8	600	—	ZnS	1850	3.7	—	—
Ca_2Si	920	1.9	—	—	CuBr	498	5	30	—
ZnTe	1239	2.2	—	100	KBr	741	6.6	~12	—
AlAs	>1600	2.2	—	—	KCl	770	7.6	—	—
Fe_2O_3	~1500	2.2	—	—	NaCl	800	7.8	25	—

элементы, детекторы инфракрасного излучения, специальные светофильтры.

Надо полагать, что антимонид индия найдет также и другие применения.

Мышьяковистый индий (InAs) — материал, успешно применяемый для изготовления датчиков холл-эффекта; приготовляется методом простого сплавления навесок. Его температура плавления 942° С; подвижность электронов $u_n = 30\,000$ см²/в · сек.; подвижность дырок $u_p = 200$ см²/сек.; ширина запрещенной зоны $\Delta E = 0.35$ эв; величина удельной электропроводности при комнатной температуре $\sigma_{20} \cong 4$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

Введение соответствующих примесей приводит или к электронному механизму проводимости, или к дырочному.

В табл. 10 приводятся значения основных физических параметров,[3] определяющих электрические свойства некоторых полупроводников при комнатной температуре: $T_п$ — температура плавления; $T_к$ — верхний предел той температурной области, в которой данная полупроводниковая модификация стабильна; ΔE — ширина запретной зоны; u_n и u_p — подвижности электронов и дырок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд. ЛГУ, Л., 1963.
2. Жузе В. П. Полупроводниковые материалы. Изд. Ленингр. Дома научно-техн. пропаг. (ЛДНТП), Л., 1957.

[3] С. С. Шалыт. Электропроводность полупроводников. «Полупроводники в науке и технике», т. I. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957, стр. 82.

3. Иорданишвили Е. К. Полупроводниковые термоэлектрические материалы. Изд. ЛДНТП, Л., 1963.
4. Коломиец Б. Т. Стеклообразные полупроводники. Изд. ЛДНТП, Л., 1964.
5. Наследов Д. Н. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^{V}$. Изд. ЛДНТП, Л., 1964.
6. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
7. Полинг Л. Общая химия. Изд. «Мир», М., 1964.
8. Фрицше К. Получение полупроводников. Изд. «Мир», М., 1964.
9. Хилсум К., А. Роуз-Инс. Полупроводники типа $A^{III}B^{V}$. ИЛ, М., 1963.
10. Шмарцев Ю. В., Ю. А. Валов, А. С. Борщевский. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники. Изд. Металлургия, М., 1964.

Глава третья

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ[1]

§ 1. НЕСКОЛЬКО СЛОВ О ВАКУУМЕ

Многие знают, что по-латыни vacuum — это пустота. Несмотря, однако, на привычность, обыденность этого распространенного слова, вырвавшегося далеко за пределы точных естественных наук и проникшего даже в область политической терминологии, целесообразно хотя бы немного внимания уделить раскрытию смысла этого слова, за которым скрываются интересные физические явления. Это тем более необходимо, так как до сих пор в физической литературе под вакуумом понимают не одно и то же. Известно, что во многих областях науки, особенно в физике, получили права гражданства такие слова, как «высокий вакуум», «низкий вакуум», «средний», «хороший», «плохой» вакуум. Если вакуум — это пустота, то что же в таком случае следует понимать под низким или, скажем, средним вакуумом? Вопрос этот справедлив и вполне логичен, хотя бы еще и потому, что современная техника не располагает средствами и методами, позволяющими удалять из заданного объема все до единой молекулы газа.

Заметим попутно, что появление на страницах настоящей книги параграфа о вакууме продиктовано скорее не соображениями терминологического порядка, а необходимостью выявления существа тех процессов, которые протекают при вакуумировании какого-нибудь объема.

Из курса молекулярной физики известно, что при постоянной температуре средняя длина свободного пробега молекул газа λ обратно пропорциональна их числу n в единице объема

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 n},$$

где d — диаметр молекулы. Отсюда с очевидностью следует, что средняя длина свободного пробега молекул газа обратно пропорциональна давлению газа p

$$\lambda = \frac{A}{p},$$

[1] Описываемые приемы не являются универсальными и не выходят за рамки практики небольших физических лабораторий.

где A — некий коэффициент, численное значение которого определяется лишь родом газа и температурой. Это простая зависимость между λ и p позволяет сделать некоторые существенные выводы.

Представим себе сосуд, скажем, полый стеклянный шар, диаметром D. В сосуде имеется отверстие. К нему припаяна стеклянная трубка, соединенная с откачной системой, способной выкачивать из сосуда газ до такой степени, что ее давление не превышает нескольких единиц на 10^{-8} торр.[2] При таких обстоятельствах длина свободного пробега молекул воздуха λ будет равна $\sim 5 \cdot 10^5$ см. Иными словами, какой бы большой сосуд мы ни откачивали, оставшиеся в нем после откачки молекулы не сталкиваются друг с другом, они пролетают от стенки до стенки сосуда, не испытывая при этом никаких столкновений. Так будет всегда, если выполняется условие $\lambda \gg D$.

Таблица 11

Соотношение между средней длиной свободного пробега молекул воздуха и давлением

Давление воздуха, торр	$\lambda_{ср}$ при комнатной температуре, см
760	$6.2 \cdot 10^{-6}$
1	$4.72 \cdot 10^{-3}$
10^{-1}	$4.72 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$4.72 \cdot 10^{-1}$
10^{-3}	4.72
10^{-4}	$4.72 \cdot 10^{1}$
10^{-5}	$4.72 \cdot 10^{2}$
10^{-6}	$4.72 \cdot 10^{3}$
10^{-7}	$4.72 \cdot 10^{4}$
10^{-8}	$4.72 \cdot 10^{5}$
10^{-9}	$4.72 \cdot 10^{6}$
10^{-10}	$4.72 \cdot 10^{7}$

Представим себе теперь другой случай, так же часто встречающийся на практике, как и первый. Тот же полый стеклянный шар откачивается до давления 10^{-2} торр. В этом конкретном случае длина свободного пробега молекул воздуха окажется равной ~ 0.5 см. Если диаметр D стеклянного сосуда оценивается в несколько десятков сантиметров, то имеет место неравенство: $\lambda \ll D$. При таком соотношении между длиной свободного пробега λ молекул или атомов газа и геометрическими размерами сосуда, в котором заключен этот газ, его молекулы испытывают в единицу времени большое число столкновений, и ни одна из них, за исключением тех, которые находятся на расстоянии $< \lambda$ от стенок сосуда, не может достигнуть их беспрепятственно.

Итак, мы видим, что имеется весьма существенная разница между тем случаем, когда $\lambda \gg D$, и случаем, характерным тем, что $\lambda \ll D$. Чтобы убедиться в том, что оба случая довольно часто встречаются в лабораторной или заводской практике, достаточно взглянуть на табл. 11.

[2] Торр — внесистемная единица давления, названная в честь итальянского ученого Э. Торричелли и равная давлению, создаваемому 1 мм рт. ст. Следовательно, 1 торр=1/760 атм.

Что же из всего этого следует? Первое и главное обстоятельство заключается в том, что некоторые физические процессы, протекающие в газе, зависят от соотношений между средней длиной свободного пробега молекул газа λ и линейными размерами сосуда, в котором этот газ находится. К таким физическим процессам относятся, например, процессы диффузии, теплопроводности, вязкости. Совершенно очевидно, что когда $\lambda \ll D$, диффузия или самодиффузия газов протекает медленно, в то время как при $\lambda \gg D$, она происходит практически мгновенно. Когда $\lambda \ll D$, коэффициенты теплопроводности $\varkappa$ и внутреннего трения η газа не зависят от его давления p, между тем при $\lambda \gg D$ эти же коэффициенты линейно зависят от p: уменьшаются с понижением давления и увеличиваются с его увеличением. Вот почему при изготовлении высококачественных сосудов Дьюара их как можно лучше откачивают: при высокой степени разрежения газа его теплопроводность весьма мала.

Итак, мы видим, что характер течения некоторых процессов в газе действительно определяется соотношением между λ и D. Это обстоятельство явилось поводом для принятия группой физиков следующей классификации вакуума.

1. Состояние газа, характеризующееся тем, что средняя длина свободного пробега его молекул λ много больше линейных размеров сосуда $\lambda \gg D$, отвечает высокому вакууму.

2. Состояние газа с $\lambda \ll D$ характеризует низкий вакуум.

3. Критерий среднего вакуума: $\lambda \lesssim D$, т. е. малое отличие λ от D.

4. Под вакуумом же вообще понимают лишь такое состояние газа, при котором $\lambda > D$.

Подобная классификация вакуума и само определение этого термина делает его понятием, зависящим от соотношения между λ и D. С точки зрения лиц, признающих эту классификацию, в микропоре какого-нибудь тела, имеющей размеры порядка 10^{-6} см и заполненной воздухом, существует высокий вакуум даже при атмосферном давлении. Формально это верно, однако, такого рода представления затушевывают основной, физический, фактор процесса вакуумирования, который сводится все-таки к тому, что повышение степени вакуума при всех прочих равных условиях — это не что иное, как повышение степени разреженности газа, находящегося в откачиваемом сосуде. Принятые выше критерии качества вакуума и сама трактовка этого термина носят куда более формальный нежели физический характер. В самом деле, соотношение λ—D можно как угодно изменять, абсолютно ничего не делая с самим газом, т. е. оставляя его давление постоянным, достаточно лишь менять размеры сосуда D: увеличивая их или уменьшая. В первом случае вакуум ухудшается, во втором — улучшается, а между тем манипуляции с размерами сосуда D ни в малейшей степени не влияют на физические свойства

самого газа. Понятно, поэтому, что сформулированная выше терминология и классификация вакуума не лишены существенных изъянов и противоречий.

Существует, однако, и другая, все увеличивающаяся группа физиков, которая, по-видимому, более правильно, более «физично» подходит ко всем этим вопросам. Их точка зрения встречает все большее одобрение и признание. Разработанные ими классификация и терминология состоят в следующем.

1. Вакуум — состояние газа при давлении ниже атмосферного. В соответствии с этой терминологией в сосуде, содержащем газ с давлением, скажем, 750 торр, имеется вакуум. Конечно, подобное определение термина «вакуум» находит себе совершенно разумное и логичное обоснование.

2. Низкий вакуум — состояние газа с давлением от 760 до 1 торр.

3. Средний вакуум (форвакуум) характеризуется давлениями от 1 до $1 \cdot 10^{-3}$ торр.

4. Высокий вакуум определяется давлениями от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ торр.

5. Сверхвысокий вакуум характеризуется давлениями ниже чем $1 \cdot 10^{-8}$ торр.

Все эти границы: 760, 1, $1 \cdot 10^{-3}$, 10^{-8} торр, бесспорно, условны, хотя и оправданы вполне. Такая система оценок качества вакуума и трактовка этого термина зиждятся на разумной и вполне последовательной основе, на признании того, что главным в рассматриваемых процессах является сам газ. Конечно, никакая классификация и терминология, вводимые кем угодно, не могут изменить физических законов и процессов. Безусловно, соотношение между средней длиной свободного пробега молекул газа λ и линейными размерами сосуда D резко сказывается на протекании этих процессов, но ведь вовсе не это соотношение характеризует вакуумные свойства самого газа, т. е. степень его разреженности. Такой характеристикой, совершенно однозначно определяющей эти свойства, служит концентрация молекул газа n, т. е. их число в единице объема. Это число может быть очень большим или сравнительно малым, и от этого-то, в конечном счете, и зависит степень разреженности газа. Но концентрация молекул n и давление газа p связаны чрезвычайно простым соотношением, они пропорциональны друг другу. В общем случае давление p определяется числом молекул в единице объема, массой молекулы m и средней кинетической энергией ее поступательного движения

$$p = \frac{2}{3} n \frac{mv^2}{2}.$$

В повседневной лабораторной практике, когда температура помещения практически постоянна, можно считать, что давление

газа в сосуде p однозначно определяется концентрацией молекул n. Давление p поддается непосредственному измерению, для чего существуют вакуумметры различных типов, следовательно, поддается измерению и число молекул в единице объема, т. е. именно та величина, которая и определяет состояние вакуума в откачиваемом объеме.

Поэтому-то за количественную меру вакуума и принято давление газа в откачиваемом объеме, т. е. величина, во-первых, прямопропорциональная n, а во-вторых, легко поддающаяся непосредственному измерению достаточно точными приборами.

Получение высокого вакуума в откачиваемом объеме достигается путем одновременной работы ротационных и диффузионных насосов и применения вакуумных ловушек. Последовательно к ротационному насосу подсоединяются диффузионный, вакуумная ловушка и затем откачиваемый объем. Процесс откачки требует неукоснительного выполнения строгого регламента. Основные его положения сводятся к следующему.

1. Перед началом работы тщательно проверяется откачиваемая система. Она должна быть совершенно чистой — вакуум требует исключительной чистоты, так называемой вакуумной гигиены. В системе не должно быть никаких мест, дающих течь.

2. Включается ротационный насос, иначе называемый форвакуумным. Через некоторое время, если в системе нет крупной течи, он должен понизить давление в ней до 10^{-3}—10^{-4} торр. По достижении этого давления система еще раз проверяется на герметичность.

3. Когда есть уверенность в том, что герметичность не нарушена, включается циркуляция воды для охлаждения диффузионного насоса. Вода циркулирует в водяной рубашке и охлаждает стенки насоса. Вода поступает по одной трубке, а выходит через другую, расположенную над ней. Для того чтобы было возможно более полное омывание, необходимо подавать воду через нижнюю трубку.

4. Когда давление в откачиваемом объеме упадет до 10^{-3}—10^{-4} торр, приводится в действие диффузионный насос, т. е. включается подогреватель, разогревающий рабочую жидкость насоса, например масло. Ни в коем случае не допускается включение диффузионного насоса, если не циркулирует охлаждающая его вода и если не достигнуто разрежение по крайней мере в 10^{-3} торр.

5. Измеряя вакуум современными вакуумметрами, основанными на использовании манометрических ламп, необходимо помнить, что ни в коем случае нельзя измерять давление ионизационной лампой (она предназначена лишь для измерения высокого вакуума), если в системе не достигнуто разрежение порядка 10^{-3}—10^{-4} торр. Измерять давление высокого вакуума, т. е. включать ионизационную лампу, можно лишь после того, как в системе твердо установится давление не выше 10^{-2} торр. Включение иони-

зационной лампы в условиях плохого вакуума приводит к ее порче и даже к полному выведению ее из строя.

6. Если, несмотря на работу обоих насосов, в откачиваемом объеме нельзя получить предельного вакуума, который определяется типом диффузионного насоса, это означает, что в системе имеется течь, которую необходимо устранить.

7. В том случае, когда система в идеальном порядке и насосы работают нормально, через некоторое время в откачиваемом объеме образуется предельный вакуум. Современные диффузионные паромасляные насосы позволяют получать предельное давление порядка 10^{-6}—10^{-7} торр.

Еще более снизить давление нельзя, так как предельное давление соответствует тому случаю, когда в вакуумной системе наступает динамическое равновесие, характерное тем, что количество газа, поступающего из откачиваемого объема в насос, становится равным количеству газа, поступающего за то же время из насоса в объем.

Существуют, однако, и более совершенные насосы, откачивающие до более низких предельных давлений. Вакуумная техника располагает также и рядом других средств, позволяющих получать сверхвысокий вакуум, измеряемый давлениями 10^{-13}—10^{-14} торр.

Как уже выше указывалось, для получения высокого вакуума обязательно применяются вакуумные ловушки. Наиболее употребемые среди них — вымораживающие ловушки. Они изготовляются из стекла или металла. Место ловушки в вакуумной системе — между диффузионным насосом и откачиваемым объемом; назначение — препятствовать миграции паров рабочей жидкости насоса в откачиваемый объем. Ловушки лучше всего следует заполнять жидким азотом. Тогда пары рабочей жидкости насоса будут конденсироваться на холодной поверхности ловушки и в откачиваемый объем практически не попадут.

Когда в вакуумной системе используется паромасляный диффузионный насос, ловушку нельзя заливать жидким воздухом или, тем более, жидким кислородом. Этот запрет вызван тем, что в случае аварии жидкий кислород может смешаться с маслом, в результате чего произойдет взрыв. Учитывая это важное обстоятельство, вымораживающую ловушку надо заливать лишь жидким азотом.

Необходимо помнить, что заливать ловушку жидким азотом можно только после того, как в системе твердо установится давление не выше чем 10^{-3}—10^{-4} торр. Невыполнение этого условия — наполнение ловушки при низком вакууме — приводит к тому, что на ее холодной поверхности сконденсируются пары и газы, имевшиеся в системе до того, как ее начали откачивать. Это сильно затруднит дальнейшую откачку, которая теперь будет сопровождаться медленным газовыделением поверхности ловушки.

После того как в объеме достигнут необходимый вакуум и проведены все запланированные работы, установку можно выключать. Так же как и процесс откачки, его остановка осуществляется в точном соответствии со следующими правилами.

1. Из ловушки полностью удаляется жидкий азот.

2. Выключается вакуумметр.

3. Выключается подогреватель рабочей жидкости насоса.

4. После того как температура рабочей жидкости понизится до комнатной, поворотом вакуумного крана, вентиля или заглушки высоковакуумная часть системы разобщается с форвакуумной.

5. Останавливается ротационный насос. Всегда нужно помнить, что нельзя останавливать ротационный насос до тех пор, пока температура рабочей жидкости в диффузионном насосе не понизится до комнатной.

6. Сразу же после выключения ротационного насоса поворотом крана или вентиля отключается от него вакуумная система. Этим же поворотом крана одновременно осуществляется сообщение насоса с атмосферой. Последнее очень важно. Если не сообщить насос с атмосферой, произойдет следующее. Под влиянием атмосферного давления масло начнет проникать в камеру насоса, а затем через впускной патрубок — в вакуумную систему, что приведет к ее загрязнению, иными словами, к выводу ее из строя.

Каждая высоковакуумная система включает в себя насосы, ловушки, манометрические лампы, краны, различные элементы и откачиваемый объем. Все эти части системы соединяются друг с другом. Соединения бывают жесткими, гибкими, фланцевыми, шлифовыми. Жесткие соединения осуществляются путем спайки отдельных элементов друг с другом. Фланцы соединяются так, что между ними прокладывается резиновое, свинцовое, алюминиевое или какое-нибудь другое уплотнение. Существуют конструкции фланцев, позволяющие их сочленять без уплотнений. Вместо них применяются специальные вакуумные смазки. Шлифовые соединения бывают двух родов — сферические и наиболее употребительные конические. Последние состоят из пришлифованных друг к другу конусообразных муфты и полой пробки. Смазанная специальной вакуумной смазкой пробка вводится с муфтой в тесное соприкосновение. Нередко, в соответствии с техническими условиями вакуумной системы, некоторые ее элементы соединяются друг с другом при посредстве резиновых трубок, эластичных металлических шлангов или гибких гофрированных металлических трубок, так называемых сильфонов.

При сборке и эксплуатации вакуумных установок следует придерживаться следующих правил.

1. При спаивании стеклянных трубок нужно брать трубки из одного и того же сорта стекла.

2. При спаивании трубок из разных сортов стекол следует подбирать такие стекла, коэффициенты линейных расширений которых отличались бы друг от друга не более чем на 10%.

3. Не все сорта стекол спаиваются друг с другом. В некоторых случаях применяют специальные переходники.

4. Когда возникает необходимость впаять металлические вводы в стекло, сделать так называемую штампованную ножку, следует использовать такой металл и такое стекло, чтобы коэффициенты их объемного расширения возможно меньше отличались друг от друга. Наиболее распространенные металлы и сплавы, идущие для изготовления вводов в стекло, — молибден, платина, медь со специальным покрытием и заменяющие их сплавы.

5. Как уже отмечалось, вакуум требует исключительной, хирургической, чистоты. Чистота должна соблюдаться не только в самой установке, но и в комнате, где стоит установка. Мытье отдельных элементов установки должно производиться чистыми легколетучими жидкостями, например чистым бензолом, а затем тщательно просушиваться струей воздуха. Для мытья нельзя употреблять вату, нужно пользоваться льняными тряпочками.

6. Если возникает необходимость изготовить комбинированное шлифовое соединение, состоящее из металла и стекла, то пробка должна быть сделана из стекла, а муфта — из металла.

7. В вакуумной технике широко применяются специальные смазки, по возможности с меньшей упругостью пара. Смазки должны храниться в идеально чистой и закрытой таре.

8. На пробку шлифа или крана смазка наносится деревянной палочкой, причем так, чтобы, во-первых, она покрывала примерно верхнюю половину пробки, т. е. ту ее часть, которая соприкасается с наружным воздухом, а во-вторых, ложилась бы на поверхность пробки тонким слоем. Хорошо и правильно промазанный стеклянный шлиф должен быть прозрачным и смазка не видима глазом.

Все что написано о вакууме — далеко не полные, чрезвычайно скупые сведения, представляющие собой не более как элементарное введение в важнейшую область физической лабораторной техники, призванное дать лишь о ней первое представление. Исчерпывающие теоретические знания читатель сможет почерпнуть из книг и монографий, перечисленных в конце настоящей главы.

§ 2. СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ СПЛАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Двойные, тройные и более сложные полупроводниковые соединения могут быть получены разными способами. Наиболее простым и доступным способом является получение нужного соединения путем сплавления компонентов. При этом необходимо создать следующие условия: материал тигля не должен реагировать с расплавом; последний должен быть предохра-

нен от окисления, от попадания примесей посторонних атомов и не должен смачивать стенки тигля.

Исходя из этих условий, наибольшую популярность в лабораторной практике приобрели тигли, изготовленные из прозрачного кварца, графита, корундиза и некоторых сортов стекла. Большинство полупроводниковых соединений не реагирует в процессе плавки ни с одним из перечисленных материалов, и большая часть расплавов не смачивает стенки тиглей. Однако в процессе плавки в расплав могут проникнуть примеси посторонних атомов, глав-

Рис. 30. Разборный графитовый тигель.

ным образом из материала тигля. Во избежание этого предпринимают дополнительные меры предосторожности. Главное, что резко снижает проникновение примесей в расплав, — это высокая степень чистоты материала тигля. Поэтому, например, графитовые тигли должны изготовляться из спектрально чистого графита. Подобный графит не является редкостью, и соответствующие предприятия специально изготовляют его.

При проведении плавок необходимо учитывать, что всякая плавка «загрязняет» тигель. Иными словами, примеси могут проникать как из стенок тигля в расплав, так и из расплава в стенки тигля. Поэтому не рекомендуется в одном и том же тигле плавить различные соединения. Кроме того, весьма желательно после каждой плавки прокаливать тигель, доводя его до максимально возможной температуры. Подобная прокалка должна производиться несколько часов в условиях высокого вакуума. Удобнее всего проводить ее в высокочастотной индукционной печи. Тигли можно прокаливать и в обычных электрических печах. Для этой

цели из прозрачного кварца изготовляется сравнительно длинный цилиндр с запаянным дном. Открытый конец цилиндра заканчивается шлифом, при помощи которого цилиндр соединяется с откачной системой. Тигель предварительно помещается в цилиндр, после чего на него «надевается» цилиндрическая электрическая печь, включаемая по достижении хорошего вакуума. Когда ее температура достигнет нужного значения, отмечается время начала прокалки тигля.

Рис. 31. Кварцевая или стеклянная ампула для плавки вещества.

Тигли изготовляются из различных материалов. Кварцевые тигли могут иметь различную форму, в частности форму «лодочки». То же самое относится к стеклянным, фарфоровым и корундовым тиглям. Все перечисленные тигли, как правило, бывают неразборными. Тигли, изготавливаемые из графита, в большинстве случаев бывают составными, разборными (рис. 30). Они очень удобны в эксплуатации и просты в изготовлении.

Как уже говорилось, во время сплавления компонентов необходимо создать условия, исключающие окисление расплава. Это достигается несколькими способами. Один из них заключается в том, что поверх навесок, загруженных в открытый тигель, засыпается флюс, который, собственно, и преграждает доступ кислорода к шихте.[3] Флюсы бывают разные, их выбор определяется в основном составом шихты.

В лабораторной практике широко применяется способ синтеза материала в атмосфере какого-нибудь инертного газа или, скажем, в токе водорода, который, как известно, обладает активными восстановительными свойствами. Этот способ, несомненно, эффективен, но для своей реализации требует усложнения технологи-

[3] Шихта — материалы, подвергающиеся переработке в металлургическом процессе.

ческого оборудования. Тем не менее в отдельных случаях к нему все же приходится прибегать, особенно тогда, когда по условиям синтеза вещества необходимо, чтобы расплав находился при повышенном давлении или при выполнении каких-либо иных специальных требований.

Третьим и наиболее надежным методом является плавка в условиях вакуума, степень которого определяется тем, какие ин-

Рис. 32. Ампула, соединенная резиновой трубкой с краном форвакуумного насоса.

гредиенты сплавляются: в одних случаях достаточен вакуум порядка 10^{-3} мм рт. ст., а в других случаях нужен более высокий вакуум.

В лабораторной практике применяются главным образом два приема проведения вакуумных плавок. Один из них заключается в следующем. Из прозрачного кварца или соответствующего стекла изготовляется ампула. В нее засыпаются измельченные навески приготовляемого соединения, после чего на верхнем конце ампулы делают перетяжку и две—три «оливки» (рис. 31). Затем на верхний конец ампулы надевается толстостенная резиновая трубка со стеклянным краном (рис. 32), свободный конец которой насаживается непосредственно на всасывающий патрубок форвакуумного насоса, после чего насос приводится в действие.

Форвакуумные насосы позволяют получать разрежение до 10^{-3} мм рт. ст. В некоторых случаях этого бывает достаточно,

однако иногда необходимо проводить плавку при более высоком вакууме. Тогда свободный конец резиновой трубки с ампулой насаживается на всасывающую трубу вакуумной установки, включающей в себя, помимо форвакуумного насоса, еще и высоковакуумный. После того как процесс откачки ампулы закончен, она запаивается.

Откачанная и запаянная ампула помещается в электрическую печь, где и происходит собственно процесс плавления.

Иногда синтез, осуществляемый сплавлением элементов, успешно идет лишь тогда, когда в процессе плавки последние перемешиваются. Для этой цели приходится периодически зажимать ампулу в специальные щипцы с длинными ручками и несколько раз встряхивать, не вынимая ее из печи. Это сопряжено с рядом неудобств. Чтобы их избежать, применяют вибромешалку — устройство, которое осуществляет периодическое встряхивание ампулы на протяжении заданного периода времени.

Когда плавка закончена и ампула остыла, ее разбивают осторожными ударами молотка и таким способом извлекают слиток.

Второй прием вакуумной плавки заключается в том, что всасывающая труба вакуумной установки, состоящей из форвакуумного и высоковакуумного насосов, соединяется при помощи шлифа с длинной цилиндрической кварцевой трубой, запаянной с одного конца.

Перед соединением с вакуумной установкой в цилиндрическую трубу помещается открытый тигель с компонентами сплава. На трубу «надевается» цилиндрическая электрическая печь; включается форвакуумный насос, а через некоторое время — высоковакуумный. После того как в откачиваемом объеме установится хороший вакуум, включается печь. Таким образом, процесс плавки происходит здесь под непрерывной откачкой.

В зависимости от желания экспериментатора конструкцией всей системы предусматривается как горизонтальное, так и вертикальное положение кварцевой трубы. В обоих случаях необходимо предохранить шлифовое соединение кварцевой трубы с всасывающей трубой откачной системы от нагрева. Это достигается различными способами, например воздушным обдувом. Еще проще обернуть шлифовое соединение ватой, смоченной водой. Кроме того, на трубку рекомендуется надевать какие-нибудь отражающие экраны.

Необходимо всегда помнить, что изготовление ряда полупроводниковых соединений сопряжено с опасностью. Многие из них ядовиты, например селенистые, ртутные, мышьяковистые, теллуристые и другие соединения. Поэтому работа с ними требует особых мер предосторожностей. Плавка всех ядовитых соединений должна происходить в условиях, исключающих попадание паров плавящихся веществ в комнату, т. е. в специальных, предназначенных для этой цели, вытяжных шкафах с хорошей вытяж-

кой. Некоторые расплавы обладают высокой упругостью паров и могут даже разорвать кварцевую ампулу. Это также необходимо учитывать и принимать все необходимые меры предосторожности.

§ 3. ОЧИСТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для некоторых научных и практических целей нужны материалы весьма высокой степени чистоты. Поэтому нередко приходится материалы подвергать дополнительной очистке и лишь после этого использовать их. В качестве примера укажем, что германиевые диоды, триоды и фотоэлементы изготовляются из чрезвычайно чистого германия. Для изготовления некоторых полупроводниковых соединений, обладающих высокими электрическими параметрами (особенно это относится к соединениям элементов III и V групп периодической системы), необходимы чрезвычайно чистые компоненты. Очистка материалов от примесей обычно представляет собой совокупность сравнительно трудных технологических операций и требует от исследователя значительных усилий.

«Загрязненные» материалы также используются в полупроводниковой практике, но степень их «загрязнения» не должна превышать установленных для каждого конкретного случая строго определенных нормативов. В загрязненном материале присутствуют примеси чужеродных атомов одного или даже одновременно нескольких элементов. Как правило, все известные в настоящее время полупроводниковые вещества загрязнены наличием в них примесей различных элементов.

В этом параграфе уместно еще раз вспомнить о некоторых свойствах полупроводниковых материалов, которые в свое время отпугивали от них физиков и химиков, а в действительности оказались в ряде случаев незаменимыми. Речь идет о чрезвычайно сильном воздействии ничтожных количеств примесей атомов чужеродных элементов на электрические свойства полупроводников. Именно этим воздействиям обязана полупроводниковая электроника тому, что она имеет в арсенале своих средств ряд важных полупроводниковых приборов.

Вводя в кристаллическую решетку того или иного полупроводникового вещества примеси посторонних атомов нужного сорта и соответствующего количества, физики научились задавать этим веществам вполне конкретные и нужные им свойства. Сильное влияние примесей, резко меняющих как чисто качественную, так и количественную сторону электрических свойств, послужило одной из основ, на которой выросла новая область науки — химия полупроводников. Если иметь в виду лишь практическую сторону полупроводниковой электроники, т. е. разработку полупроводниковых приборов и их использование, то с особой важностью встает вопрос о качествах полупроводникового матери-

ала, определяющего все данные прибора. Материал должен обладать совершенно определенными параметрами. Отклонение от этих параметров резко сказывается на работе прибора, вплоть до того, что прибор перестает выполнять свои функции. Таким образом, придание полупроводниковому материалу нужных ему свойств — главная задача, от успешного решения которой зависит работа прибора.

Для конкретных практических целей абсолютно чистые полупроводниковые вещества не применяются не только потому, что их в природе не существует, но также и потому, что идеально чистые вещества не обладают теми свойствами, которые необходимы для создания прибора, и поэтому для этих целей оказываются совершенно непригодными. Для чего же в таком случае нужна их очистка и как можно более совершенная?

Практически все полупроводниковые приборы изготовляются из материалов, легированных примесями, которые, собственно, и придают им именно те свойства, которые нужны для осуществления определенного принципа действия прибора. Но примеси, вводимые в то или иное вещество, должны быть строго дозированы и вполне определенного сорта. Дополнительные примеси, помимо тех, которые необходимы для получения нужного эффекта, не только не нужны, но даже вредны. Однако для того чтобы в то или иное вещество можно было ввести строго определенный сорт примесей, чаще всего атомы какого-нибудь одного элемента, необходимо, чтобы это вещество было чистым. В противном случае ожидаемый эффект не будет достигнут. Это справедливо для всех полупроводников и для всех областей их практического использования.

Короче говоря, степень чистоты того или иного полупроводника определяется конкретной целью, для которой он предназначается. В технологии получения полупроводников применяются различные способы очистки, от сравнительно простых до сложных, обеспечивающих весьма высокую степень чистоты материала.

В настоящей книге мы не можем даже кратко остановиться на описании всех применяемых на практике способов очистки. Ниже будут рассмотрены лишь главные из них.

Переплавка вещества в вакууме. Многие полупроводниковые материалы содержат примеси, которые сравнительно легко улетучиваются при расплавлении самого материала в вакууме. К ним в первую очередь относятся газы, проникшие в толщу материала.

Загрязненный материал загружается в кварцевую ампулу с широким горлом, которая соединяется с откачной системой. Ампула помещается в цилиндрическую электрическую печь, и включается вакуумная установка. По достижении достаточного вакуума на обмотку печи подается напряжение. Температура печи повышается до тех пор, пока материал не начнет плавиться, —

к этому моменту вакуум должен уже быть хорошим. Процесс плавки, таким образом, протекает под непрерывной откачкой и длится от нескольких минут до нескольких часов. Время плавки в основном зависит от материала, который плавится.

Необходимо подчеркнуть, что описанный способ переплавки в вакууме позволяет избавиться лишь от летучих примесей и в ряде операций по очистке является первым звеном. Тем не менее получаемая при этом степень очистки полупроводника достаточна для некоторых практических целей.

Открытая переплавка. Иногда полупроводниковое вещество поступает в лабораторию в порошкообразном виде, например теллур поставляется заводами в порошке. Вещество в виде порошка значительно легче, чем в слитке, окисляется и вбирает влагу и газы. Одним из простейших способов удаления влаги, газа и окислов является открытая переплавка.

Порошок насыпается в специально предназначенный для этого тигель, который в электрической печи доводится до такой температуры, при которой порошок плавится. Если окисел легче основного вещества, то он всплывает на поверхность, образуя своеобразную корку, которую после охлаждения можно удалить.

Существует и другой прием. Когда корка застынет, в ней проделывают отверстие и через него выливают очищенный от окислов расплав. Это возможно, когда температура плавления окисла выше температуры плавления основного вещества, что, например, имеет место при плавке теллура.

Очистка теллура от окислов открытой переплавкой позволяет избавиться также и от некоторых примесей, которые окисляются и концентрируются в окисной корке. С удалением корки, таким образом, удаляются также и примеси.

Перегонка в вакууме. Для перегонки веществ в вакууме существует различная аппаратура. Мы опишем один из наиболее простых приборов, применяющийся для очистки от примесей небольших количеств теллура. Он представляет собой трубку из стекла сорта «пирекс». Нижний конец трубки запаян, на ней имеются две перетяжки, верхний конец трубки имеет такой же диаметр, как и перетяжки. Таким образом, трубка состоит из трех отсеков.

Самый нижний отсек загружается веществом в измельченном виде. Затем вся трубка, за исключением самого верхнего отсека, помещается в трубчатую печь. Верхний конец трубки соединяется с откачной системой. Включается вакуумная установка. После того как достигнута необходимая степень разрежения, включается накал печи. При некоторой температуре вещество начинает плавиться. Вещество с примесями, имеющими при данной температуре бóльшую упругость пара, осаждается на стенках верхнего отсека. Когда количество осажденного вещества составит примерно 10% всего количества, из печи вытягивают второй от-

сек. С течением времени на стенках второго отсека будет осаждаться все большее количество вещества. Когда оно достигнет приблизительно 80% всего количества, трубка извлекается из печи. На протяжении всего цикла перегонки трубка находится под непрерывной откачкой.

В результате всего процесса в верхнем отсеке собирается фракция с наиболее летучими примесями, в нижнем — фракция с труднолетучими примесями и, наконец, в среднем отсеке — фракция, в какой-то степени лишенная тех и других примесей. Средний отсек разбивается, и из него извлекается вещество. Очевидно, что вещество в среднем отсеке все же содержит примеси. Для того чтобы вещество сделать еще более чистым, его подвергают вторичной перегонке, повторяя описанные выше операции. Средняя фракция, извлеченная из второго отсека, после двукратной перегонки будет, разумеется, содержать меньшее количество примесей. Двукратно перегнанное вещество можно подвергнуть еще третьей перегонке и т. д. Однако следует иметь в виду, что каждый последующий цикл перегонки становится все менее эффективным, поэтому на практике обычно удовлетворяются двумя—тремя циклами перегонки. Если необходим материал очень высокой степени чистоты, то прибегают к методам зонной очистки, описанным ниже.

Очистка возгонкой. При этом методе используется известное физическое явление, называемое возгонкой, или сублимацией. Оно заключается в том, что некоторые твердые вещества могут переходить непосредственно в газовую фазу, минуя жидкую, например, нафталин и камфара — пахучие вещества. Они сравнительно быстро испаряются на открытом воздухе. То же самое можно сказать и про лед. Многие знают, что мокрое белье, повешенное зимой на чердаке, сначала обледеневает, а затем высыхает. Можно назвать довольно большое количество твердых веществ с подобными свойствами.

Наряду с явлением возгонки существует и обратное явление — конденсация пара непосредственно в твердую фазу. Это явление обнаруживается у тех же твердых возгоняющихся веществ.

Некоторые полупроводниковые соединения хорошо возгоняются, что позволяет проводить их очистку методом возгонки. Метод обладает рядом достоинств: простота, производительность и более низкие температуры процесса очистки по сравнению с перегонкой. Последнее очень важно, так как при более низких температурах уменьшается возможность химических реакций между возгоняющимся веществом и тиглем.

При очистке полупроводников возгонкой используется то обстоятельство, что при заданных температурах упругость паров полупроводникового вещества и примесей различна. Многие полупроводники обладают сравнительно высокими давлениями

паров, поэтому они достаточно легко и интенсивно возгоняются при не очень больших температурах и невысоком вакууме. Многие же примеси, главным образом металлы, наоборот, при тех же самых температурах обладают низкими упругостями своих паров и достаточно высокими температурами кипения. Поэтому если в специальном аппарате, установленном в вертикальном положении, возгонять полупроводниковое вещество с указанными свойствами, то главным образом будет возгоняться вещество и легколетучие примеси, а труднолетучие примеси в основном будут концентрироваться в остатке.

Пары возгоняющегося вещества осаждаются на стенках конденсатора, наиболее летучие примеси осаждаются в верхней зоне возгона, значительно менее летучие — в нижней, а труднолетучие — в остатке. Таким образом, примеси в возгоне распределены и количественно и качественно неравномерно. После извлечения возгона из аппарата наиболее чистые его части отделяются от менее чистых. Если есть необходимость, наиболее чистые куски подвергаются затем повторной возгонке.

Метод возгонки в ряде случае позволяет получать очень высокую степень очистки основного вещества.

Зонная очистка. Так называется способ очистки металлических и полупроводниковых материалов, предложенный в 1952 г. американским физиком Пфанном и впервые примененный им к германию. В способе используется различная растворимость примесей в твердой и жидкой фазе материала; обычно растворимость в жидкой фазе больше, чем в твердой.

Важным параметром, характеризующим этот процесс, служит величина, называемая коэффициентом сегрегации. Если концентрацию примесей в твердой фазе основного материала обозначить через $n_т$, а в жидкой — через $n_ж$, то коэффициент сегрегации F определяется равенством

$$F = \frac{n_т}{n_ж}.$$

Коэффициент F имеет смысл вводить только в случае, когда жидкая и твердая фазы одного и того же вещества находятся друг с другом в непосредственном контакте в условиях равновесия.

В зависимости от вида примесей и основного материала коэффициент F может быть и больше и меньше единицы. Когда примесь понижает температуру затвердевания растворителя, т. е. основного материала, то $F < 1$; когда же примесь повышает температуру затвердевания растворителя, то $F > 1$. Ниже будет показано, что в зависимости от величины F и ее знака меняется характер зонной очистки (табл. 12).

Перейдем к описанию зонной очистки. В кварцевую, корундизовую или графитовую лодочку помещается загрязненный

Таблица 12

Значения коэффициентов F некоторых примесей в кремнии и германии

Примесь	F в Si	F в Ge	Примесь	F в Si	F в Ge
Ag	—	$1 \cdot 10^{-6}$	Sb	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Pt	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Zn	—	10^{-2}
Fe	—	$2 \cdot 10^{-6}$	As	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Co	—	$2 \cdot 10^{-6}$	Ga	$4 \cdot 10^{-3}$	0.1
Ni	—	$5 \cdot 10^{-6}$	Al	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.1
Cu	—	$1.5 \cdot 10^{-5}$	P	$4 \cdot 10^{-2}$	0.12
Au	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Ge	—	1
Tl	—	$4 \cdot 10^{-5}$	B	0.68	~ 20
In	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	Si	1	—

полупроводниковый материал. Лодочка вводится в горизонтально расположенную трубку из прозрачного кварца с запаянным дном. Труба заканчивается шлифом, с помощью которого она соединяется с вакуумной установкой. На кварцевую трубу надевается спираль из тугоплавкой проволоки (обычно из нихрома), состоящая всего лишь из двух—трех витков. Спираль при помощи специального механизма может медленно передвигаться вдоль кварцевой трубы.

Вакуумная установка в процессе очистки работает непрерывно. Когда в трубе будет хороший вакуум, подается напряжение на спираль. Узкая спираль расплавляет вещество в сравнительно узкой зоне, в результате чего возникает непосредственный контакт жидкой фазы с твердой.

Если коэффициент сегрегации $F < 1$, т. е. растворимость примесей в жидкой фазе больше, чем в твердой, то расплавленная узкая зона вещества обогащается примесями, которые проникают туда из соседнего нерасплавленного участка вещества. По мере продвижения спирали появляются новые расплавленные зоны, в то время как зоны, расплавленные прежде, уже успевают застыть. Таким образом, вместе с передвижением спирали движется и расплавленная зона вещества, оставляя после себя более чистую твердую фазу. Примеси, концентрация которых больше в жидком участке, нежели в твердом, одновременно с передвижением расплавленной зоны перемещаются к краю лодочки.

В результате однократного прохождения спирали от одного края лодочки к другому некоторое количество примесей соберется в той зоне, которая расположена у самого края лодочки и затвердела в последнюю очередь. Если этот участок слитка сравнить с другими, равными ему участками того же самого слитка, то окажется, что он будет наиболее загрязненным.

При повторении зонной переплавки несколько раз примеси оттеснятся к одному краю слитка. Эту «грязную» часть слитка потом отрезают, а чистую используют по назначению.

На рис. 33 представлены две кривые, иллюстрирующие эффективность зонной очистки германия.

Нижняя кривая показывает, что в слитке германия до зонной очистки примеси распределены практически равномерно, лишь у правого края их несколько больше. Удельное электрическое сопротивление этого германия примерно 2 ом · см. Верхняя кривая, снятая после шестикратной зонной переплавки исходного германия, весьма убедительно подтверждает эффективность описываемого метода. Действительно, на протяжении половины слитка удельное сопротивление германия возросло примерно в 30 раз, достигнув почти собственного значения. Примеси, распределенные ранее равномерно, после очистки собрались только у правого края слитка, который затем отрезается.

Рис. 33. Распределение удельного электрического сопротивления r вдоль слитка.

1 — до зонной очистки; 2 — после нее; l — длина слитка.

Итак, рассмотрена схема очистки для случая $F < 1$. Однако существуют примеси, повышающие температуру затвердевания растворителя, т. е. примеси, лучше растворяющиеся в твердой фазе, нежели в жидкой; в этом случае $F > 1$.

Описываемый метод применим и для подобных примесей, но весь ход процесса будет несколько иным, усложненным и менее эффективным. Не вдаваясь в подробности, отметим лишь, что в этом случае примеси будут перемещаться в направлении, противоположном движению спирали. Например, если последняя движется справа налево, примеси перемещаются слева направо и будут концентрироваться у правого конца слитка. По сравнению со случаем $F < 1$ здесь для достижения высокой степени очистки необходимо сделать большее число проходов спирали. Эффективность очистки тем выше, чем больше коэффициент F.

Рассказывая о зонной очистке, мы привели лишь описание принципиальных основ устройства очистительной установки. Действующие установки в своих конструктивных деталях отличаются друг от друга. Например, вместо одной спирали рацио-

нально расположить в ряд несколько спиралей, отстоящих друг от друга на некоторое расстояние.

При такой конструкции уменьшается число проходов, так как один проход нескольких спиралей равноценен нескольким проходам установки, имеющей всего лишь одну спираль. В некоторых установках сами спирали зафиксированы неподвижно, а движется лодочка с веществом.

Эффективность и конечный результат зонной очистки зависят от нескольких основных факторов. Во-первых, от числа проходов спирали вдоль лодочки, от одного ее края к другому. Во-вторых от величины коэффициента сегрегации F. Для случая, когда $n_т < n_ж$, чем меньше значение F, тем больше эффективность очистки. Иными словами, чем больше различие в растворимости примесей в твердой и жидкой фазах, тем выше при всех прочих равных условиях эффективность метода. В-третьих, от количества исходных примесей, чем меньше их начальная концентрация, тем лучше. Ко всему этому следует еще добавить, что необходимо спираль делать возможно у́же, чтобы ширина расплавленной зоны была меньше.

Методом зонной плавки можно чистить не только полупроводники-элементы, но и полупроводниковые соединения. В последнем случае важно лишь, чтобы в процессе очистки не происходило хотя бы частичного распада соединения на компоненты. Поэтому для зонной очистки нужно выбирать соединения, о которых заведомо известно, что они стойки при плавлении.

Зонная очистка дает замечательные результаты. Нисколько не преувеличивая ее возможностей, заметим, что в металлургии она раскрыла новые перспективы получения ультрачистых металлов.

Как указывалось выше, впервые этот метод был применен для очистки германия. Он позволил в загрязненном германии снизить число атомов примеси до одного на 10^{10} атомов германия. Подобный результат не может быть достигнут путем применения других методов очистки, за исключением лишь сложного масс-спектрографического метода.

Один из исследователей совершенно справедливо писал: «Используя это новое средство, металлурги получают могучий инструмент для приготовления действительно чистых металлов. Уже были отмечены важные и иногда весьма существенные изменения в свойствах металлов при приближении к совершенной чистоте металла. Чем больше материалов будет очищаться до такой степени, тем больше будет как возможностей, так и требований на использование их свойств».[4]

---

[4] Е. Е. Шумахер. Получение ультрачистых металлов методом зонного расплавления. Германий, ИЛ, 1955, стр. 111.

§ 4. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В течение ряда лет физики исследовали в основном поликристаллические полупроводниковые образцы. В этих исследованиях были обнаружены важнейшие физические явления, вскрыта их природа и установлены закономерности, отражающие механизм их протекания. Полупроводниковые приборы также долгое время изготовлялись лишь на основе поликристаллических веществ.

Однако физики прекрасно понимали, что наиболее чистые опыты можно проводить лишь с монокристаллами. Кроме того, выяснилось, что некоторые полупроводниковые приборы, принцип действия которых основан на использовании *p-n* переходов, могут хорошо работать лишь при условии, когда они сделаны из монокристаллов соответствующих веществ. Таким образом, интересы науки и практики настоятельно требовали создания надежных методов, обеспечивающих получение монокристаллов полупроводниковых веществ нужных размеров и свойств.

Еще задолго до появления полупроводниковой электроники были разработаны всевозможные методы выращивания монокристаллов. Однако большинство из них по разным причинам нельзя было использовать. Исключением явились один—два метода, которые после внесения соответствующих усовершенствований оказались пригодными.

Рассмотрим один из них, известный под названием «метода Чохральского» по имени его изобретателя, впервые рассказавшего о своих идеях и сконструированной им установке еще в 1918 г.

Установка Чохральского предназначена для получения монокристаллов путем вытягивания их из расплава. Современные установки представляют собой модернизированные устройства, принцип действия которых был указан Чохральским.

На дно сравнительно широкой кварцевой трубки устанавливается графитовый или даже фарфоровый тигель (рис. 34), который загружается веществом. Через боковой отвод кварцевая труба соединяется с вакуумной установкой. После того как достигнут достаточно хороший вакуум, включается индукционная печь. Индуктор печи надет на кварцевую трубу, и его витки охватывают тигель. Вакуумная установка продолжает работать до тех пор, пока не закончится весь процесс кристаллизации. На конце держателя, соединенного с подъемным механизмом, укрепляется затравка, т. е. небольших размеров монокристалл плавящегося вещества. Очень осторожно опускают держатель, и затравка вводится в соприкосновение с поверхностью расплава. Последний поддерживается при температуре, очень близкой к температуре плавления. При таком положении затравка выдерживается несколько минут. Она вся не расплавляется лишь потому, что существует непрерывный отвод тепла сквозь держатель и

дальше. Однако та часть затравки, которая соприкасается с расплавом, конечно, оплавляется, что обеспечивает достаточно надежную связь затравки с расплавом. Затем при помощи подъемного механизма, связанного с мотором и регулятором скорости, затравка начинает медленно подниматься. Скорость подъема устанавливается с учетом особенностей плавящегося вещества. Так, например, для германия величина этой скорости может колебаться от 0.2 до 2.5 мм/мин. Двигаясь вверх, затравка увлекает за собой расплав, который удерживается силами поверхностного натяжения. Так как через металлический держатель осуществляется непрерывный отвод тепла, в процессе подъема расплав затвердевает. Затвердевание происходит с такой же ориентировкой кристаллографических осей, как у затравки. В первые моменты вытягивания диаметр монокристаллического слитка возрастает до некоторого предела, а затем остается примерно постоянным.

Рис. 34. Установка для вытягивания монокристаллов по Чохральскому.

1 — кварцевая труба; *2* — затравка; *3* — тигель; *4* — индуктор печи; *5* — термопара; *6* — расплав; *7* — монокристалл; *8* — шток.

Нередко вытягивание монокристаллов производится не в условиях высокого вакуума, а в атмосфере какого-либо инертного газа, например водорода. В этих случаях принцип действия установок остается тем же самым, с той лишь разницей, что в кварцевой трубе предусмотрено два ввода. Через один из них поступает чистый водород, а через другой выходит (см. рис. 34).

При помощи описываемой или несколько видоизмененной установки удается выращивать монокристаллы германия, кремния, сурьмянистого алюминия и других полупроводниковых веществ.

Приведенное описание представляет собой не более как схему процесса и знакомит читателя лишь с чисто принципиальной стороной вопроса. Само собой разумеется, что осуществление этого метода в реальных условиях, особенно сам процесс вытягивания монокристаллов, требует учета целого ряда экспериментальных тонкостей. В настоящее время промышленностью налажено серийное производство надежно работающих установок для вытягивания монокристаллов.

Заканчивая краткое описание метода Чохральского, сделаем лишь несколько замечаний. Разогрев тигля с плавящимся веществом может быть осуществлен не только индукционными печами,

но также и обычными электрическими печами сопротивления, выполненными, например, из нихромовой проволоки или графитовыми нагревателями в виде спирали. В последнем случае спираль должна быть помещена внутрь кварцевой трубы, где поддерживается высокий вакуум.

В некоторых установках для лучшего выравнивания температуры, перемешивания расплава и получения монокристаллов более удобной формы применяется вращение тигля, держателя, затравки или даже того и другого одновременно, причем в противоположных направлениях.

Если растворимость примесей в жидкой фазе больше, чем в твердой, или наоборот, т. е. коэффициент сегрегации значительно отличается от единицы, то в методе Чохральского вместе с ростом монокристалла происходит и его очистка. При $F < 1$ все загрязнения концентрируются в нижней части слитка, а электрическое сопротивление остальных частей слитка уменьшается.

§ 5. РЕЗКА КРИСТАЛЛОВ

После того как полупроводниковое вещество изготовлено и слиток извлечен из тигля, в зависимости от назначения его подвергают дальнейшей обработке, которая может сводиться к различным технологическим операциям. В настоящем параграфе мы рассмотрим одну из них — резку кристаллов (монокристаллических или поликристаллических).

Существуют разные способы резки полупроводниковых кристаллов. Описываемые ниже методы целесообразно применять лишь к твердым кристаллам. Резка достаточно «мягкого» и очень хрупкого слитка осуществляется куда более простыми способами, например с помощью лобзика.

Резка металлическим диском. Небольшой электрический мотор мощностью 100—150 вт, развивающий 1000—1500 об./сек., с помощью стопорных болтов прочно устанавливается на металлической плите. На валу мотора при помощи специальной насадки укрепляется диск, изготовленный из тонкого латунного листа толщиной 0.15 мм. Диаметр диска может быть порядка 12—15 см. Перед диском на плите монтируется держатель, в котором укрепляется слиток. При помощи систем винтовых передач держатель может иметь две степени свободы — по направлению к диску и обратно и в поперечном по отношению к диску направлении. Нижняя часть диска заходит в небольшую ванночку, в которой находится мелкий порошок алунда (Al_2O_3), размешанный в воде до консистенции жидкой сметаны. Алундовая сметана смачивает диск, который, вращаясь, при соприкосновении с образцом начинает резать его. Для того чтобы резка кристалла протекала сравнительно быстро, нужно держатель со слитком слегка нажимать в направлении в краю диска. Сила нажатия в те-

чение всего процесса резки должна оставаться постоянной. Нельзя допускать резких толчков, так как это может привести к поломке отрезаемой части кристалла.

Резка алмазным диском. Только что описанный способ имеет ряд недостатков. Одно то, что приходится разводить алундовую сметану, которая к тому же разбрызгивается во время работы, уже свидетельствует о несовершенстве способа. Кроме того, скорость резки таким способом незначительна. Резка алмазным диском устраняет эти недостатки. При этом способе вся механическая система остается прежней, только на вал мотора насаживается алмазный диск. Ванна с алундовой сметаной, разумеется, становится излишней.

Алмазный диск — это изготовленный на заводе диск из красной меди, на острый край и боковые поверхности которого специальным образом впрессовывают алмазную крошку, благодаря чему он приобретает свойство разрезать даже очень твердые слитки.

Резка абразивными дисками. Очень хорошо оправдали себя на практике карборундовые и корундовые диски, специально предназначенные для резки твердых сплавов. Они изготовляются абразивными заводами, сравнительно дешевы и доступны. Нужно лишь иметь в виду, что в отличие от металлических дисков они ломаются, поэтому с ними следует обращаться более осторожно.

Так же как и в предыдущих случаях, абразивный диск при помощи специального приспособления насаживается на вал мотора. Процесс резки кристалла тот же, только при этом полезно смачивать диск водой.

Резка металлическими полотнами. На раму натягивается тонкое металлическое полотно. По своему внешнему виду и размерам оно напоминает ножовку. При помощи мотора и специального устройства раме сообщается возвратно-поступательное движение. Полотно смачивается карборундовой или корундовой жижей. Разрезаемый кристалл, укрепленный в держателе, при помощи винтовых передач подается под острый край полотна.

Резка ультразвуковыми приборами. Описанные методы резки имеют существенные недостатки. Основной из них заключается в том, что хрупкие кристаллы разрезаются очень плохо — крошатся, ломаются. Сам процесс резки иногда отнимает много времени.

Резка ультразвуковыми приборами свободна от указанных недостатков.

Ультразвуковой генератор сообщает специальному ножу высокочастотные колебания с амплитудой порядка 100 мк. Кристалл смачивается абразивной эмульсией, состоящей из мелкого порошка карбида бора или корунда, размешанного в воде или масле. Частота колебаний ножа порядка 25—30 кгц. Подобный нож очень

хорошо и достаточно быстро разрезает любые полупроводниковые кристаллы, даже очень хрупкие, например кристаллы Bi_2Te_3.

В настоящее время промышленность наладила серийное производство ультразвуковых приборов для резки кристаллов.

§ 6. НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ

В научно-исследовательской практике, а также в процессе изготовления самих полупроводниковых приборов часто возникает необходимость покрывать тонким металлическим слоем поверхности полупроводниковых образцов. В большинстве случаев подобный слой выполняет роль электрода, связывающего полупроводник с электрической цепью. Как будет видно дальше, полупроводник всегда включается в ту или иную электрическую цепь независимо от того, является ли он объектом исследования или же основным элементом любого полупроводникового устройства.

Существуют различные способы создания металлических пленок на поверхности твердого тела. Здесь будут рассмотрены лишь два из них — катодное распыление и испарение в вакууме.

Метод нанесения тонких пленок катодным распылением заключается в следующем. В стеклянную плиту *1*, служащую подставкой для вакуумного колокола *5*, вводятся два электрода. Катод *2* через переключатель соединяется с отрицательным зажимом высоковольтного выпрямителя, а анод *3* — с положительным (рис. 35). К катоду подвешивается пластинка из распыляемого металла, верхняя часть анода делается в виде полукольца или же прямоугольной пластинки. Внутри колокола на стеклянной плите устанавливается небольшой столик, на который укладывается исследуемый полупроводниковый образец *4*. Из-под колокола воздух откачивается высоковакуумным насосом. Откачка производится до давления 10^{-4}—10^{-5} мм рт. ст. Затем специальным краном откачная система отключается, и под стеклянный колокол через другой кран вводится некоторая порция аргона, воздуха или какого-нибудь другого газа, повышающая давление до 0.1—0.15 мм рт. ст., после чего на электроды подается от выпрямителя

Рис. 35. Установка для катодного распыления металлов.

напряжение порядка 1500—2000 в. При указанных значениях давления газа и напряжения между катодом и анодом возникает газовый разряд. Тяжелые, положительно заряженные ионы газа бомбардируют поверхность распыляемой катодной пластинки, и от нее отделяются атомы того металла, из которого сделан катод, и осаждаются как на стенках колокола, так и на поверхностях, расположенных на столике образцов. В процессе катодного распыления образец нагревается. Во избежание совершенно нежелательного перегрева распыление ведется не непрерывно, а небольшими периодами, продолжительностью 10—12 сек., с последующими перерывами в 3—5 мин. Подаваемое на катод и анод напряжение регулируется таким образом, чтобы идущий ток не превышал 1 ма на 1 см^2 поверхности катода.

Аналогично построены и установки для нанесения тонких слоев методом испарения в вакууме, которые представляют собой вакуумные установки, состоящие из откачной системы и вакуумной камеры, где и производится испарение того или иного вещества.

В лабораторных условиях вакуумная камера представляет собой стеклянный колокол, установленный на металлическом или стеклянном диске. Сам диск укрепляется на деревянных или металлических ножках. Получается, таким образом, своеобразный столик, на котором и помещается колокол. Вместо стеклянного колокола можно использовать и металлическую камеру со стеклянными окошками для наблюдения за процессом испарения.

Внутрь камеры через диск вводятся два массивных токовых электрода. Между ними укрепляется лодочка, изготовленная из специальной тугоплавкой жести, или вольфрамовая, молибденовая, нихромовая или какая-нибудь иная спираль.

Лодочка чаще всего используется в том случае, когда наносятся не металлические, а полупроводниковые слои, например при производстве некоторых типов фотосопротивлений, фотоэлементов и других полупроводниковых приборов. Для испарения металла употребляются металлические спирали, которые при прохождении через них соответствующего электрического тока накаливаются до необходимой температуры. На спираль навешиваются небольшие проволочные «гусарики», сделанные из испаряемого металла. Можно сделать спираль в виде особой воронки и укрепить внутри нее специальный тигелек. Тогда испаряемый металл в виде небольших кусочков или опилок загружается в тигелек. Однако проще всего пользоваться «гусариками».

На некотором расстоянии от испарителя на специальном столике укрепляются торцами вверх исследуемые полупроводниковые образцы.

Когда в камере будет достигнут достаточно высокий вакуум, можно повышать температуру спирали путем постепенного увеличения силы протекающего через него электрического тока.

В какой-то момент, расплавившись, «гусарики» превратятся в капельки, висящие на спирали. Подходя к этому моменту, нужно следить, чтобы не было быстрого перегрева «гусариков», так как они могут упасть с витков спирали.

Когда «гусарики» превратятся в висящие капельки, начинается их испарение. Регулируя силу тока, можно получить нужные, наперед заданные температуры, обеспечивающие хороший режим испарения металла. Регулируя время испарения, можно наносить слои необходимой толщины.

При изготовлении спирали ее материал нужно подбирать с учетом испаряемого металла. Важно, чтобы «гусарик» смачивал виток, на котором он висит, и не вступал бы с ним в химическую реакцию. Если «гусарик» не смачивает виток спирали, то когда он начинает плавиться и собираться в жидкую каплю, он падает, так и не успев испариться.

В табл. 13 приведены сведения о некоторых металлах, предназначенных для испарения, и тех металлах, из которых делаются испарители в виде спиралей или лодочек. Более подробные сведения читатель может почерпнуть в специальной литературе [7].

Таблица 13

Испаряемые металлы и материалы испарителей

Металл	Температура плавления	Температура испарения при давлении пара 10 мторр	Испарители		
			спирали	лодочки	тигли
Алюминий	660	~1000	W, Ta	—	—
Ванадий	1697	1888	W, Mo	—	—
Висмут	271	698	Хромель, Ta, W, MO, Nb	Fe, Mo, Ta	Al_2O_3
Германий	959	1251	Ta, Mo, W	Mo, Ta	Al_2O_3
Железо	1535	1447	W	—	Al_2O_3, BeO
Золото	1063	1465	W, Mo	Mo	—
Кадмий	321	264	Хромель, Ta	Mo, Ta	Al_2O_3
Медь	1083	1273	Pt, Nb, Mo, Ta	Mo, Ta	Al_2O_3
Никель	1455	1510	W	—	Al_2O_3, BeO
Серебро	961	1047	Ta, Mo, Nb, Fe	Mo, Ta	Al_2O_3
Сурьма	630	678	Хромель, Ta	Mo, Ta	Al_2O_3
Теллур	452	—	W, Ta, Mo, Nb, Ni	—	Al_2O_3
Цинк	419	343	W, Ta, Mo, Nb	—	Al_2O_3

Установки катодного распыления и испарения в вакууме по своей конструкции, конечно, могут отличаться от описанных выше. Так, например, наша промышленность выпускает комбинированные установки, предназначенные для нанесения тонких металлических слоев или методом катодного распыления, или методом испарения в вакууме. Под колпаком такой установки можно

даже испарять сложные полупроводниковые соединения. Это необходимо для получения на какой-нибудь подложке тонкого полупроводникового слоя.

§ 7. ОСТРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОНДОВ

В лаборатории часто бывает необходим металлический зонд с заостренным концом. Он применяется, например, в экспериментальных установках для измерения удельной электропроводности, для изучения выпрямляющих свойств полупроводников и т. д. В зависимости от того, для какой цели предназначен зонд, его толщина бывает различной. Если диаметр зонда сравнительно велик (больше 1 мм), то его острение производится разными механическими способами. Когда зонд изготовлен из тонкой, да к тому же и мягкой проволоки, изготовление его острения механическим способом затруднено, так как для этого нужны специальные устройства с вращающимся шлифовальным камнем, с приспособлением, ориентирующим зонд под определенным углом к поверхности камня, и т. п.

Рис. 36. Прибор для острения металлических зондов.

Значительно проще острение металлических зондов производить электролитическим способом. Для этого изготовляется несложное приспособление (рис. 36): небольшая металлическая рама *4* с центральной стойкой *1*, на которой имеется винтовая система, приводимая во вращение рукой. Вращающаяся стойка в зависимости от направления вращения опускается или подымается. В нижней части вращающейся стойки прикреплена планка с упорным винтом, предназначенным для крепления в вертикальном положении той проволочки *2*, конец которой должен быть заострен.

Из тонкой листовой меди изготовляется небольшая цилиндрическая ванночка *3*, куда наливается электролит, состав которого зависит от материала острящейся проволочки. Ванночка с электролитом помещается под проволочкой таким образом, чтобы ее

кончик при опускании приходился примерно посередине поверхности электролита.

Составляется электрическая цепь из двухвольтового аккумулятора, реостата, включенного в цепь потенциометрически, выключателя, ванночки и острящейся проволочки. В цепи ванночка должна служить катодом, а проволочка — анодом. Перед началом острения реостат устанавливается так, чтобы подаваемое напряжение было порядка 1 в, после чего вращением головки центральной стойки проволочка плавно опускается вниз до тех пор, пока ее кончик не погрузится в электролит на небольшую глубину (примерно, на 1 мм). После этого проволочка также плавно поднимается вверх. Подобные операции проделываются несколько раз, пока на кончике проволочки не образуется острие нужной формы.

Физика процесса здесь чрезвычайно проста. С кончика погруженной в электролит проволочки металл переходит в электролит точно так же, как в обычной электролитической ванне, предназначенной для гальванических покрытий. Острение здесь происходит потому, что погруженные в электролит части проволочки разное время находятся в нем. Наибольшее время в электролите находится самый кончик проволочки, наименьшее — ее верхняя часть. А так как количество металла, переносимого через электролит, пропорционально количеству прошедшего электричества, т. е. в конечном счете, — времени, то и количество металла, снимаемого с различных частей проволочки, будет пропорционально времени нахождения этих частей в электролите.

Электролитический метод острения металлических проволочек чрезвычайно прост и удобен.

Для многих научных, а также и практических целей упругий тонкий металлический зонд можно изготовить из проволоки вольфрама или фосфористой бронзы. Острение их производится с совершенно различными электролитами: для вольфрама используется 25—30%-ный водный раствор едкого калия (KOH), а для фосфористой бронзы — 30%-ный водный раствор ортофосфорной кислоты (H_3PO_4).

Для острения проволочек из других материалов применяются соответственно другие составы электролитов. После острения проволочки промываются водой, а затем высушиваются.

§ 8. СЕРЕБРЕНИЕ СТЕКОЛ

В лабораторной практике нередко возникает необходимость посеребрить стекло. Чаще всего это бывает необходимо при проведении низкотемпературных измерений, требующих применения сосудов Дюара. Последние бывают металлическими и стеклянными. Наиболее употребительные среди них, особенно небольшого объема, изготовляются из стекла. В продажу они поступают обычно цилиндрической или сферической формы. Между

тем в процессе некоторых физических измерений требуются сосуды иной, нестандартной формы. В таких случаях экспериментатор делает эскиз, по которому стеклодув изготовляет сосуд. Перед его откачкой и последующей за этим отпайкой внутренние стенки сосуда необходимо посеребрить.

Существует несколько способов серебрения стекол. Мы приведем описание одного из них, наиболее надежного и зарекомендовавшего себя.

Для серебрения приготовляется специальный состав следующей рецептуры и технологии. Для простоты весь расчет весовых ингредиентов состава будет приведен исходя из 100 г растворителя. Заметим, что окончательный состав приготовляется в несколько стадий.

Состав № 1. К 100 г чистой серной кислоты (H_2SO_4) прибавляют в размельченном состоянии 4 г азотнокислого серебра ($AgNO_3$). Раствор тщательно размешивают стеклянной палочкой. Затем добавляют в него по одной капле аммиака до тех пор, пока раствор не приобретет окраску светлой соломы.

Состав № 2. К 100 г концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) добавляют 9.5 г едкого калия (KOH). Все это тщательно размешивают.

Состав № 3. К 100 г чистой серной кислоты (H_2SO_4) добавляют 9.5 г сахарозы и 1.1 г сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Все тщательно размешивается.

В состав № 1 вливают состав № 2 и после этого добавляют в этот двойной состав по капле аммиака до тех пор, пока эта жидкость не приобретет окраску светлой соломы. Необходимо заметить, что все эти растворы следует держать в темноте и при том непродолжительное время, так как они **взрывоопасны**. Работать с ними необходимо при соблюдении всех мер предосторожности!

Приготовленный указанным способом двойной раствор соединяют с составом № 3, в результате получается окончательный раствор. Однако прежде чем его использовать, необходимо самым тщательным образом вымыть предназначенное для серебрения стекло. Мыть его рекомендуется смесью, состоящей из 100 г чистой серной кислоты и 3 г мелко измельченного хромпика (K_2CrO_7). Затем стекло несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и высушивают.

Для серебрения стекло заливают приготовленным раствором. В течение одного часа раствор должен соприкасаться с той поверхностью стекла, которая серебрится. За это время на ней высаживается ровный слой серебра.

§ 9. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦА

Правильное измерение температуры исследуемого образца — существенный момент в общей программе исследования. Чаще всего температура образца измеряется термопарой,

один спай которой надежно закрепляется на образце, а второй помещается в среду с температурой 0° С, например в воду с тающим льдом.

Очень важно осуществить хороший тепловой контакт спая с образцом. Для достижения этой цели спай иногда даже припаивается к образцу. Однако обычно в образце проделывается тонкое отверстие (см. § 10), в которое и закладывается спай термопары.

Неправильное измерение температуры в тех случаях, когда она играет существенную роль, ведет к искаженным результатам. Поэтому очень важно иметь и хорошо проградуированную термопару и правильно измерять температуру образца. Последнее обусловливается надежным контактом спая термопары с образцом.

§ 10. СВЕРЛЕНИЕ ТОНКИХ ОТВЕРСТИЙ

Вряд ли целесообразно перечислять все те случаи, когда появляется необходимость сделать тонкое отверстие в полупроводниковом моно- или поликристалле. Заметим лишь, что эти случаи встречаются не так уж редко. Опишем здесь один из приемов, позволяющий довольно быстро высверливать высококачественные отверстия малого диаметра. Этот прием нельзя осуществить очень уж простыми средствами. Для его реализации необходим специальный станок, правда, небольших размеров. Один из подобных станков сконструировал и создал сотрудник Ленинградского института полупроводников Академии наук СССР А. Д. Мацукевич. Его действие принципиально сводится к следующему. Тонкая стальная игла, закрепленная в цанге и расположенная горизонтально, вращается со скоростью 6000 об./мин. Толщина кончика иглы соответствует диаметру просверливаемого отверстия. На специальную кулису воском приклеивается полупроводниковый образец, в котором просверливается отверстие. Кулиса устанавливается на каретку, так же как и игла, горизонтально. С помощью особых приспособлений каретка, а следовательно, и кулиса совершают колебания, амплитуда которых может задаваться. Одновременно с колебательными движениями каретка совершает еще и поступательное по направлению к игле, находящейся сбоку. В некоторый момент времени вращающаяся игла соприкасается с полупроводниковым образцом, одновременно колеблющимся и движущимся на острие иглы. С этого момента и начинается сверление. Для продолжения его необходимо кончик иглы непрерывно смачивать «сметаной», представляющей собой смесь мелкого порошка карбида бора с маслом. Такая «сметана» предварительно заливается в капельницу и по металлической трубке, выходное отверстие которой расположено над острием иглы, по капле падает на иглу. На станке А. Д. Мацукевича можно высверливать отверстия в твердых и сверхтвердых материалах диа-

метром от 50 мк до 1 мм и глубиной от 5 до 15 мм. Для регулировки толщины кончика иглы служит специальное приспособление — заточное устройство.

§ 11. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К ИЗМЕРЕНИЯМ

Прежде чем приступить к изучению каких-либо физических процессов или явлений, протекающих в конкретном полупроводниковом материале, допустим, эффекта Холла, температурного хода удельной электропроводности, коэффициента термоэдс или каких-нибудь других явлений, необходимо приготовить образец из исследуемого вещества. В большинстве, если не во всех случаях, образец должен иметь совершенно правильную геометрическую форму. Для измерений ряда величин, например холловской эдс, наилучшей формой служит параллелепипед.

В лабораторной практике применяют два метода исследования полупроводников. С помощью одного изучают поликристаллические образцы, с помощью другого — монокристаллические. Не останавливаясь на преимуществах того или иного метода, заметим лишь, что каждый из них используется в своей определенной области. Например, вряд ли целесообразно изучать монокристаллические образцы материалов, идущих на изготовление термисторов, когда заведомо известно, что термисторы изготовляются из спеченных порошков. Или совершенно неразумно изучать фотоэлектрические свойства кремния на образцах, созданных из мелко дисперсного и спрессованного материала, если это изучение должно решить поставленную задачу, подходят ли параметры данного кремния для создания из него эффективных солнечных фотоэлементов. Таким образом, вопрос о том, на каком материале следует проводить измерения — поликристаллическом или монокристаллическом, должен решаться с учетом тех целей, которые преследуют данным исследованием. Если последнее посвящается выяснению чисто научных проблем и оно непосредственно не связывается с практическим применением результатов этого исследования, то, конечно, правильнее вести его на монокристаллических образцах. В том и другом случае, однако, объект исследования, т. е. образец из конкретного полупроводникового материала, должен быть подготовлен таким образом, чтобы вся намеченная программа исследования была бы выполнена.

Если приходится иметь дело с поликристаллическим материалом, то образец обычно подготовляется одним из следующих способов. Материал необходимо тщательно размельчить, например, в шаровой мельнице или в агатовой ступке. Затем порошок засыпается в стальную прессформу и прессуется. В зависимости от состава материала можно прессовать или холодным, или горячим способом. Последний легко осуществляется подогревом прессформы

электрической печью, выполненной в виде обмотки соответствующей проволоки, намотанной на тело прессформы.

Спрессованный образец, которому во время прессовки придается нужная форма, затем подвергается спеканию или же, если это необходимо, шлифуется и полируется. Заключительная стадия состоит в нанесении на образец специальных металлических электродов одним из методов, описанных в следующем параграфе.

В некоторых случаях поликристаллический образец подготавливается к измерениям значительно проще. Из слитка вырезается соответствующий образец. Если при этом он не гигроскопичен, то его тщательно моют щеткой с мылом в проточной горячей воде и тщательно высушивают. После всех этих операций наносят металлические или графитовые электроды.

В небольшой лаборатории не всегда удается построить установки для нанесения на образец металлических электродов. В таких случаях вместо металлических токовых электродов на торцовые части исследуемого образца можно нанести электроды из аквадага, представляющего взвесь мелко истолченного графитового порошка в чистой воде. Хорошо растолченный в ступке графит смешивают с водой в такой пропорции, чтобы получилась смесь такой же консистенции, как не очень густая сметана. Чистой кисточкой наносят аквадаг на торцовые части образца и выжидают, пока вся вода испарится, после чего останется тонкий слой графита.

Без металлических или графитовых электродов измерения производить не желательно. Металлические электроды наносят на образец для того, чтобы в процессе электрических измерений в цепи не было бы токовых «толчков», возникающих в основном от плохих контактов.

В последние годы исследователям все чаще и чаще приходится изучать физические свойства монокристаллических образцов. Подготовка их к измерениям несложна. Из слитка, представляющего собой, как правило, крупный монокристалл, вырезают одним из описанных способов образец нужной геометрической формы. Затем его моют щеткой с мылом в горячей воде, высушивают, а затем наносят электроды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский С. Ф. Стеклодувное дело. Изд. АН СССР, М., 1952.
2. Германий. Сб. ст. под ред. Д. А. Петрова, ИЛ, М., 1955.
3. Гольцман Б. М. Выращивание полупроводниковых кристаллов. ЛДНТП, Л., 1963.
4. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. Изд. «Мир», М., 1964.
5. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Изд. «Наука» ЛО, Л., 1967.
6. Коль В. Технология материалов для электровакуумных приборов. Госэнергоиздат, М.—Л., 1957.
7. Королев Б. И. Основы вакуумной техники. Госэнергоиздат, М.—Л., 1957.

8. Лебединский М. А. Электровакуумные материалы. Госэнергоиздат, М.—Л., 1956.
9. Лебединский М. А. Электровакуумные материалы. Изд. «Энергия», М.—Л., 1966.
10. Лекк Дж. Измерение давления в вакуумных системах. Изд. «Мир», М., 1966.
11. Пустовалов Г. Е., Е. В. Талалаева. Простейшие физические измерения и их обработка. Изд. МГУ, М., 1967.
12. Пфанн В. Д. Зонная плавка. Металлургиздат, М., 1960.
13. Стронг Д. Техника физического эксперимента. Лениздат, Л., 1948.
14. Техника физического эксперимента. Под ред. акад. А. Ф. Иоффе, Госиздат., М.—Л., 1929.
15. Травление полупроводников. Изд. «Мир», М., 1965.
16. Тренделенбург Э. Сверхвысокий вакуум. Изд. «Мир», М., 1966.
17. Хонигман С. Рост и форма кристаллов. ИЛ, М., 1961.
18. Цейтлин А. Б. Пароструйные вакуумные насосы. Изд. «Энергия», М., 1965.
19. Эспе В. Технология электровакуумных материалов, т. 1. Госэнергоиздат, М.—Л., 1962.
20. Эспе В., М. Кнолль. Технология электровакуумных материалов. Госэнергоиздат, М.—Л., 1939.
21. Эшбах Г. Л. Практические сведения по вакуумной технике. Изд. «Энергия», М.—Л., 1966.
22. Яккель Р. Получение и измерение вакуума. ИЛ, М., 1952.

Глава четвертая

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

§ 1. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Физические свойства полупроводников характеризуются рядом параметров, к основным из них относятся: удельная электропроводность σ, коэффициент термоэлектродвижущей силы α, подвижность носителей тока u и их концентрация n, коэффициент теплопроводности $\varkappa$, ширина запрещенной зоны ΔE, энергия активации $\Delta E_{1,2}$, время жизни носителей τ, диффузионная длина L и другие величины.

Некоторые из перечисленных здесь физических величин могут быть измерены простым и доступным методом, определение других требует тонкой физической методики и сложной аппаратуры. В настоящей главе будут кратко рассмотрены способы измерения ряда физических величин, которые могут быть осуществлены в любой физической лаборатории.

Наиболее просто можно измерить удельную электропроводность вещества. Существует несколько способов измерений. Самый простой, грубооценочный способ заключается в следующем. Приготовляется образец правильной геометрической формы, например в виде цилиндра, диаметром d и длиной l. Этот цилиндр с торцом зажимается между двумя токовыми электродами, и составляется электрическая цепь, включающая в себя: образец, источник постоянного тока, милливольтметр, микроамперметр или гальванометр, соединительные провода. Измерив ток I, текущий сквозь образец, падение напряжения на нем V и зная размеры образца, можно по закону Ома вычислить удельную электропроводность

$$\sigma = \frac{4Il}{V\pi d^2}.$$

Здесь σ выражается в ом$^{-1}$ · см$^{-1}$, если сила тока — в амперах, падение напряжения — в вольтах, а длина и диаметр образца — в сантиметрах.

Описанный способ измерения неточен и поэтому обычно не употребляется в лабораторной практике. Неточность метода объясняется тем, что в нем не учитывается влияние переходных сопротивлений, возникающих в месте соприкосновения образца

с токовыми электродами, которые могут сильно исказить истинное значение σ. Кроме того, измерение V непосредственно вольтметром также вносит определенную и нередко заметную погрешность. Достоинством указанного метода является лишь простота его осуществления — не требуются какие-либо сложные приборы.

Значительно точнее электропроводность, а также и некоторые другие величины измеряются зондовым методом в компенсационной схеме. Так же как и в предыдущем случае, образец приготовляется в виде цилиндрика или лучше всего бруска прямоугольного сечения. Возможно более точно определяют его размеры при помощи штангельциркуля или какого-нибудь точного измерительного инструмента. Затем на торцовые части образца наносятся токовые металлические электроды. Подготовленный таким образом образец укрепляется в специальный держатель-зажим, в котором токовые электроды должны плотно, с некоторым усилием прилегать к торцам образца. Обычно электроды прижимаются к образцу спирально навитыми пружинами.

Всякий зажим, предназначенный для измерения удельной электропроводности полупроводников, конструируется таким образом, что, кроме двух токовых электродов, он имеет еще по крайней мере два зонда, предназначенных для измерения разности потенциалов, возникающей между двумя точками полупроводниковой поверхности, куда упираются острия зондов. Сами зонды выполняются в виде тонких иголок или острых ножей. Роль зонда может также выполнять проволочная петля, обвитая вокруг образца. Когда образец хорошо укреплен в зажиме и его надежно с двух сторон прижимают токовые электроды, к любым двум точкам поверхности образца прижимаются зонды, а расстояние между зондами точно измеряется.

После всех предварительных операций зажим включается в электрическую цепь установки, принципиальная схема которой изображена на рис. 37. При прохождении постоянного тока в цепи на образце и последовательно включенной с ним эталонной катушке сопротивления происходит некоторое падение напряжения. При помощи потенциометра можно очень точно скомпенсировать сначала падение напряжения между теми точками образца, с которыми контактируют зонды, а затем — на эталонной катушке. Момент полной компенсации определяется по показанию гальванометра, выполняющего роль чувствительного нуль-прибора. Поворотом ручек курбелей потенциометра подбирают компенсирующее напряжение (гальванометр устанавливают на «нуль»).

Если падение напряжения между зондовыми точками образца ΔV_1, а на эталонной катушке ΔV_2, то

$$\frac{\Delta V_1}{R_{\text{обр}}} = \frac{\Delta V_2}{R_{\text{кат}}}$$

или

$$R_{обр} = \frac{\Delta V_1 R_{кат}}{\Delta V_2}.$$

Здесь $R_{обр}$ — сопротивление исследуемого образца длиной l (l — расстояние между зондами); $R_{кат}$ — сопротивление эталонной катушки. Зная l, площадь поперечного сечения образца S,

Рис. 37. Принципиальная схема установки для измерения удельной электропроводности полупроводников.

$R_{кат}$ и измерив лишь ΔV_1 и ΔV_2, можно легко вычислить значение удельной электропроводности σ

$$\sigma = \frac{l \Delta V_2}{S R_{кат} \Delta V_1}.$$

Для повышения точности измерений необходимо производить их при разных направлениях тока через образец, чтобы исключить влияние собственной электродвижущей силы образца. Последняя возникает по разным причинам. Например, неравномерный нагрев образца, освещаемого электрической лампой, приводит к образованию термоэлектродвижущей силы. Всякая

подобная эдс обычно слабо меняется с течением времени как по величине, так и по знаку.

Если у образца нет собственной электродвижущей силы, то потенциометр измеряет разность потенциалов, равную ΔV_1. Если же у образца существует собственная эдс $\mathcal{E}$, то показания потенциометра зависят от направления тока. При одном направлении тока потенциометр зарегистрирует величину $\Delta V_1+\mathcal{E}$, а при противоположном $\Delta V_1-\mathcal{E}$; полусумма этих измерений и дает ΔV_1.

Обычно производят не два, а большее (четное) число измерений. Это число зависит от того, с какой точностью хотят получить окончательный результат.

Даже из краткого описания этого метода ясно вырисовываются следующие два важных обстоятельства. Первое, и главное из них, заключается в том, что настоящий метод позволяет измерять σ однородного полупроводникового образца в чистом виде. Применение зондов, которые устанавливаются в точках, расположенных до электродов, полностью исключает влияние приэлектродных сопротивлений. И если сам образец изготовлен из однородного вещества, то результаты измерений отражают истинную электропроводность данного материала. Второе обстоятельство, на которое следует обратить внимание, заключается в том, что само измерение осуществляется в компенсационной схеме, обеспечивающей большую точность измерений.

Существуют различные компенсационные схемы. На рис. 37 мы привели одну из них. Достоинство этой схемы в том, что она позволяет делать точнейшие измерения сопротивления образца без использования нормального элемента, который обычно необходим при работе с потенциометрами, включенными в компенсационные схемы. Действительно, в выражение для σ входит отношение $\Delta V_2/\Delta V_1$, поэтому настройка потенциометра не нужна, и не важно, какое напряжение подключено к потенциометру (4 и 2 в, как это полагается, или меньше). Важно лишь, чтобы была устойчива во время измерений электродвижущая сила аккумулятора, подключаемого к потенциометру.

§ 2. ИЗМЕРЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Экспериментально ширина запрещенной зоны (энергия активации) определяется из температурной зависимости удельной электропроводности σ всякого реального полупроводника, которая описывается формулой (см. § 8 гл. I)

$$\sigma=\sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}+\sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}.$$

При невысоких температурах проявляется в основном лишь примесная проводимость, поэтому первый член написанного выра-

жения фактически равен нулю. При высоких температурах, когда примесные центры полностью ионизованы и уже вступила в силу собственная проводимость, равен нулю второй член, и тогда температурная зависимость удельной электропроводности образца полностью определяется лишь первым членом.

Для экспериментального определения ΔE, ΔE_1 или ΔE_2 снимается температурная зависимость σ. Исследуемый полупроводниковый образец помещается в электрическую печь, температура которой постепенно повышается, и через некоторые интервалы температур измеряется величина электропроводности σ. Если необходимо снять температурный ход σ в сторону низких температур, то образец постепенно охлаждается. По измеренным значениям σ можно построить график зависимости $\lg \sigma$ от величины $10^3/T$ (см. рис. 15), а затем из этого графика определить значение ΔE в электрон-вольтах (см. стр. 106). После этих вводных замечаний перейдем непосредственно к освещению экспериментальной стороны вопроса.

Так как методика определения удельной электропроводности была описана в предыдущем параграфе, остается лишь кратко рассказать о том, как осуществляются измерения σ при разных температурах. Держатель с укрепленным на нем образцом помещают внутрь трубчатой печи накала. Желательно устанавливать держатель примерно на одинаковых расстояниях от дна и верхнего конца печи, чтобы изменение температуры вдоль образца было бы минимальным. Рядом с образцом помещается термопара, шарик термопары должен находиться на уровне середины образца. После этого входное отверстие печи надежно прикрывается асбестовым картоном. Затем постепенно выводится реостат, включенный в цепь печи, и температура в ней плавно повышается. Для удобства обработки результатов удельная электропроводность измеряется через равные интервалы температур.

Важно подчеркнуть, что так как в этих условиях некоторое изменение температуры вдоль образца неизбежно, измерения необходимо производить при противоположных направлениях тока, текущего через образец. Таков один из способов снятия температурного хода σ в интервале температур от комнатной до возможно высокой.

Однако ряд задач требует исследования температурной зависимости σ в сторону низких температур, наинизший предел которых обычно ограничивается температурой жидкого азота. Здесь также существует несколько способов. Расскажем об одном из них. Держатель с образцом и термопарой помещается в металлический цилиндр с дном. Верхний конец цилиндра хорошо закрывается, лучше всего герметически, что, например, достигается с помощью заливки крышки и токовых выводов жидким парафином. Затем этот цилиндр постепенно вводится в сосуд Дюара с жидким азотом. Последний сравнительно быстро выкипает,

поэтому его следует подливать до тех пор, пока образец не перестанет охлаждаться. С этого момента начинают делать измерения, не вынимая цилиндр с образцом из сосуда Дюара. Образец постепенно будет нагреваться, но не быстро, что позволяет спокойно выполнить все необходимые измерения.

Отметим, что все температурные зависимости снимаются обязательно в обе стороны: один раз в направлении от низких температур к высоким, а другой раз — наоборот. Совпадение кривых, полученных в прямом и обратном направлениях, свидетельствует о надежности результатов измерения.

§ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ВДОЛЬ ОБРАЗЦА

Иногда нужно выяснить однородность исследуемого образца по удельному сопротивлению. Эти сведения, например, важны, когда полупроводниковое вещество подвергается очистке методом зонной переплавки.

Исследование распределения потенциала вдоль образца может служить иногда надежным критерием степени однородности полупроводника. Мы употребили слово «иногда» потому, что метод дает верный результат лишь для образца, неоднородного по длине и однородного по сечению.

Методика настоящего исследования совершенно аналогична описанной в § 1. Применяется такая же схема, с теми же приборами. Существенно лишь одно отличие — конструкция держателя, которая здесь более сложна, поскольку один из двух зондов должен плавно передвигаться вдоль образца. Желательно, чтобы он имел даже три степени свободы.

Измерения распределения потенциала вдоль образца начинаются с того, что на его поверхности, расположенной горизонтально, с края устанавливаются рядом два зонда — подвижный и неподвижный. Разумеется, что образец должен иметь правильную геометрическую форму, например брусок прямоугольного сечения, цилиндр.

При первом измерении расстояние между зондами должно быть порядка 1 мм. Оно, так же как и все последующие расстояния, должно быть точно измерено. Затем подвижный зонд плавно передвигается и производятся измерения обычно через каждый миллиметр. Чем меньше расстояние, на которое передвигается зонд между измерениями, тем точнее будет снята кривая.

Записи результатов измерений удобнее всего представить в виде следующей таблицы:

№ образца	l	$\Delta V_{эт}$	$\Delta V_{обр}$	$R_{эт}$	$R_{обр}$	S	$SR_{обр}$	$R_{эт}/V_{эт}$

Здесь приняты следующие обозначения: $\Delta V_{эт}$ — падение напряжения на эталонной катушке; $\Delta V_{обр}$ — падение напряжения между зондами, установленными на образце; l — расстояние между зондами; $R_{эт}$ — сопротивление эталонной катушки; $R_{обр}$ — сопротивление образца длиной l; S — площадь поперечного сечения образца.

Результаты измерений целесообразно представить на графике, откладывая по оси ординат $SR_{обр}$, а по оси абсцисс l.

Форма кривой на графике зависит от однородности образца. Если он однороден по всей длине, то кривая превращается в прямую линию (рис. 38). По наклону прямой можно легко определить удельное сопротивление исследуемого образца в любой области.

Рис. 38. График, иллюстрирующий степень однородности образца.

§ 4. ТЕРМОЗОНД

В физических лабораториях, занимающихся изучением полупроводниковых веществ, часто бывает необходимо знать механизм электропроводности того или иного полупроводника — дырочный он или электронный. Эта нетрудная задача может быть решена разными способами. Наиболее простой из них заключается в применении для этой цели термозонда — несложного прибора, в котором используется термоэлектрический эффект.

Рис. 39. Схема включения термозонда.

В принципе термозонд устроен следующим образом (рис. 39). Сравнительно тонкий металлический стержень *1* с заостренным концом укреплен в вертикальном положении в специальной подставке. В нижнюю часть той же самой подставки вмонтирован металлический электрод в виде диска *2*. Опускающееся острие стержня упирается в центр этого диска. И стержень, и дисковый электрод соединены с гальванометром, который должен быть зашунтирован каким-нибудь магазином сопротивления. На заостренный конец стержня навивается спираль, которая нагревает его до температуры, не превышающей 80—100° С.

На дисковый электрод помещается полупроводник *3* с заранее известным механизмом электропроводности, например закись

меди, всегда обладающая дырочной проводимостью. Затем нагретое острие касается ее поверхности. В точке соприкосновения закись меди нагревается, в то время как ее нижняя часть, лежащая на электроде, фактически имеет температуру электрода. В результате возникает термоэлектродвижущая сила и зеркальце гальванометра поворачивается в определенную сторону. Отмечают сторону, в которую отклоняется указатель гальванометра, когда нагретый зонд касается поверхности дырочного полупроводника. Очевидно, что прикосновение острия зонда к поверхности полупроводника с электронным механизмом вызовет движение указателя гальванометра в противоположную сторону.

При однородных в термоэлектрическом отношении образцах применение термозонда для определения механизма их электропроводности дает правильный результат. В редких случаях, при неоднородных образцах, на термозонд полагаться нельзя.

Рассмотрим, например, образец, у которого в средней части имеется прослойка с механизмом электропроводности, противоположным механизму электропроводности основной массы образца. Пусть коэффициенты термоэлектродвижущей силы верхней части α_1, прослойки α_2 и нижней части α_3 примерно одинаковы по величине. Тогда общая электродвижущая сила образца $\mathcal{E}$ определится выражением

$$\mathcal{E} = \alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2 + \alpha_3 \Delta T_3.$$

Очевидно, что, поскольку зонд имеет форму острия, $\Delta T_1 > \Delta T_2$, а следовательно, электродвижущая сила $\mathcal{E}_1$, возникающая в верхней части образца, по своей величине будет больше электродвижущей силы $\mathcal{E}_2$, возникающей на прослойке. В результате термозонд зарегистрирует механизм электропроводности одной массы образца и «не заметит», что внутри него имеется прослойка.

Повторяем, однако, что случаи подобной неоднородности в практике встречаются чрезвычайно редко.

§ 5. СНЯТИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫПРЯМИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Иногда в лаборатории необходимо снять вольтамперную характеристику выпрямляющего элемента — селеновой, меднозакисной шайбы или германиевого диода, электрические параметры которых по тем или иным причинам неизвестны. Для этого можно воспользоваться простой и надежной схемой (рис. 40), включающей в себя источник постоянного тока, вольтметр, миллиамперметр, реостаты.

На рис. 40,*а* переключатель «паук» поставлен в положение, при котором можно производить измерения лишь в пропускном

направлении; при этом вольтметр непосредственно подключен к электродам выпрямителя. Текущий в цепи электрический ток разветвляется в точке A. Так как сопротивление выпрямителя в пропускном направлении значительно меньше внутреннего сопротивления вольтметра, основной ток пойдет через выпрямитель и лишь малая его часть — через вольтметр. Следовательно, миллиамперметр покажет фактически ту силу тока, которая протекает через выпрямитель (током через вольтметр из-за его малости можно пренебречь).

Рис. 40. Электрическая схема установки для снятия вольтамперных характеристик выпрямительных элементов.

Очевидно, что при таком включении вольтметра делать измерения в запирающем направлении нельзя. Дело в том, что сопротивление выпрямителя в запирающем направлении значительно больше внутреннего сопротивления вольтметра. Следовательно, миллиамперметр регистрирует не тот ток, который протекает сквозь выпрямитель, а ток, текущий через вольтметр. Поэтому, когда снимается характеристика выпрямителя в запирающем направлении, вольтметр должен быть включен так, как это показано на рис. 40,*б*. При этом вольтметр регистрирует падение напряжения на миллиамперметре и выпрямителе. Но падение напряжения на миллиамперметре ничтожно мало по сравнению с падением напряжения на выпрямителе, так как сопротивление последнего во много раз больше внутреннего сопротивления миллиамперметра. Таким образом, вольтметр фактически покажет падение напряжения на выпрямителе, а миллиамперметр — ток, текущий через него, т. е. как раз то, что нужно для снятия вольтамперной характеристики.

Снятие характеристики производится следующим образом. Сначала снимают точки прямой ветви, а затем обратной, или наоборот. При снятии прямой ветви измерения точек начинают при полностью введенных реостатах (они включены потенциометрически), т. е. при условии, когда на схему не подано напряжение. Затем, осторожно двигая ручку реостата, доводят напряжение на выпрямителе до 0.1 в и замеряют значение тока. Постепенно повышая напряжение, производят измерения силы тока через каждые 0.1 в.

Следует помнить, что во избежание пробоя выпрямителя, происходящего в случае, если приложенное к нему напряжение как в прямом, так и в обратном направлении превышает некоторое значение, надо тщательно следить за током и в прямом направлении ограничиваться напряжением порядка 1.5—2 в.

Когда достигнуто максимальное напряжение на выпрямителе, кривую снимают в обратном направлении, уменьшая напряжение. Когда оно достигнет нуля, переключателем изменяют полярность подаваемой разности потенциалов и начинают снимать обратную ветвь характеристики в запирающем направлении. Здесь измерения силы тока можно производить через каждый вольт. Так как у разных типов выпрямителей значения пробивных напряжений различны, нужно осторожно увеличивать обратное напряжение, тщательно следя при этом за поведением миллиамперметра. В предпробойном состоянии ток возрастает при неизменяющемся напряжении. Для предотвращения пробоя нужно быстро снять напряжение.

§ 6. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Здесь мы не будет рассматривать электрическую часть методики измерения коэффициента термоэлектродвижущей силы α и его температурного хода. Заметим лишь, что при этом применяются потенциометрические установки.

Для возникновения термоэлектродвижущей силы необходимо создать разность температур между крайними участками исследуемого образца. С этой целью применяют специальные держатели. В качестве примера рассмотрим одну из его конструкций. На изолирующей пластине укрепляются два массивных электрода в виде металлических кубов, которые могут перемещаться только в одном направлении: или друг к другу, или обратно. К каждому из электродов прикреплена спиральная пружина, предназначенная для зажима образца. В одном из электродов просверливается сквозное отверстие, в котором помещается маленькая электрическая печка. Ее обмотка может быть сделана из тонкого (0.1 мм) нихрома, навитого на кварцевый или фарфоровый стерженек. Снаружи обмотка должна быть изолирована

тонким слюдяным листочком. Печка предназначена для создания разности температур между торцами образца, который зажимается между электродами.

Подобное устройство, включенное в электрическую цепь, позволяет измерять термоэлектродвижущую силу, возникающую на концах полупроводникового образца. Чтобы определить α, нужно измерить термопарами температуру холодного и горячего торцов образца. Шарик одной термопары укрепляется в холодном электроде в том месте, куда примыкает торец образца. Шарик второй термопары укрепляется подобным же образом во втором электроде. Между шариками термопар и электродами должен быть хороший тепловой контакт.

При измерении температуры холодного и горячего торцов образца будет допущена некоторая погрешность. Уменьшение ее во многом зависит от искусства экспериментатора. Разность температур между торцами образца должна быть не меньше 10—15° С.

Рис. 41. Температурная зависимость α для Tl_2S.

Для большинства полупроводников величина коэффициента термоэлектродвижущей силы, а иногда даже его знак зависят от температуры. Поэтому исследование температурного хода α представляет значительный теоретический и практический интерес. Существует несколько способов снятия кривых температурного хода. Например, можно держатель с образцом поместить в трубчатую электрическую печь и постепенно повышать ее температуру. При этом важно осуществить такой режим, чтобы температура печи практически не повышалась бы во время измерений термоэлектродвижущей силы и температуры холодного и горячего концов образца.

По результатам измерений вычисляются значения α. Затем по оси ординат откладываются величины α, а по оси абсцисс — температура. Получается кривая, характерная для каждого полупроводника. На рис. 41 представлена температурная зависимость α для сернистого таллия Tl_2S. Как видно из кривой, α не только зависит от температуры по величине, но и дважды меняет свой знак.

При снятии кривой $\alpha = f(T)$ следует иметь в виду, что для каждого значения α соответствующая температура вычисляется как среднее значение температур горячего и холодного концов образца, т. е.

$$T = \frac{T_{хол} + T_{гор}}{2}.$$

Поэтому при снятии температурного хода α внутрь печи не надо вводить третью термопару.

Как уже указывалось в предыдущих параграфах, снятие кривой температурного хода обязательно проводится в ту и другую сторону.

Богатый материал, накопленный к настоящему времени экспериментаторами, свидетельствует о том, что зависимость $\alpha = f(T)$ не имеет универсального характера даже для большинства полупроводников. Например, существуют полупроводники, у которых в довольно широком температурном интервале α совсем не зависит от температуры.

§ 7. ИЗМЕРЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Подвижность носителей тока u можно определять различными способами, среди которых имеются принципиально отличные друг от друга. Мы вкратце остановимся на способе, физические основы которого были описаны в § 9 гл. I. Этим способом измеряется возникающая в полупроводниковом образце холловская разность потенциалов $\mathscr{E}$ и его удельная электропроводность σ.

Не во всех веществах удается легко и просто измерить холловскую разность потенциалов $\mathscr{E} = R\frac{IH}{d}$, где d — толщина образца; I — ток через образец; H — напряженность магнитного поля и R — постоянная Холла.

Выясним, какие факторы важны при измерении $\mathscr{E}$. Введем величину k, называемую коэффициентом передачи,

$$k = \frac{\mathscr{E}}{V},$$

где V — внешняя разность потенциалов, приложенная к образцу, при некоторой постоянной напряженности магнитного поля. Эта разность потенциалов вызывает в образце появление электрического тока $I = \frac{V}{r}$, где r — сопротивление образца. Сопротивление образца определяется удельным сопротивлением ρ и его геометрическими размерами

$$r = \rho\frac{l}{S},$$

где l — длина образца; S — площадь поперечного сечения. Но в свою очередь $S = ad$, где a — высота образца (см. рис. 17); тогда

$$r = \frac{\rho l}{ad}.$$

Подставив значение r в выражение для коэффициента передачи k, получим

$$k=\frac{\mathscr{E}}{V}=\frac{RIHad}{dI\rho l}=\frac{RH}{\rho}\frac{a}{l}.$$

Удельная электропроводность $\sigma=\frac{1}{\rho}=neu$, где n — концентрация носителей тока; e — заряд электрона; u — подвижность носителей. Тогда $\frac{\mathscr{E}}{V}=R\sigma H\frac{a}{l}$. Но $R=A\frac{1}{ne}$, а произведение $R\sigma=Au$. Следовательно, $\frac{\mathscr{E}}{V}=A\frac{a}{l}Hu$. Обозначив $A\frac{a}{l}=C$, окончательно получим соотношение

$$\mathscr{E}=CHVu.$$

Отсюда видно, что при всех прочих равных условиях эффект Холла измеряется тем лучше, чем выше подвижность носителей заряда u.

Следует иметь в виду, что определение подвижности носителей и их концентрации при помощи эффекта Холла возможно лишь в полупроводниках с ярко выраженным или электронным, или дырочным механизмом проводимости.

Перейдем теперь непосредственно к холловской установке и отметим те особенности, которые встречаются при измерениях.

Исследуемый полупроводниковый образец подготовляется к измерениям точно так же, как и для измерений σ; только вместо двух электродов на него наносятся четыре: два токовых и два холловских. Холловские электроды наносятся в виде тоненьких металлических полосок посредине образца с одной и с другой стороны его боковых поверхностей (рис. 42).

Чем уже электроды, тем более достоверными получатся результаты измерений. Желательно, чтобы образец имел форму бруска прямоугольного сечения. Длина его должна превышать ширину по крайней мере в 2 раза. Для холловских измерений изготовляется специальный держатель с четырьмя пружинящими электродами. Образец осторожно укрепляется в держатель, после чего последний включается в электрическую цепь установки. Здесь, как и в большинстве электрических измерений полупроводников, применяется потенциометрическая схема, в которой измерение холловской электродвижущей силы осуществляется компенсационным методом.

Измерения проводятся так. Держатель с образцом, включенный в электрическую цепь, вводится в пространство между полюсными наконечниками электромагнита. Важно при этом установить образец посередине между наконечниками, тогда он будет находиться в более однородном магнитном поле. Когда установка образца закончена, включается электрический ток, напряжение

на обмотки электромагнита пока не подается. В отсутствие магнитного поля тщательно измеряется ток, текущий сквозь образец.

Если бы холловские электроды на образце были расположены строго симметрично, то при токе сквозь образец между ними не обнаруживалось бы никакой разности потенциалов. Однако расположить таким образом электроды невозможно, поэтому, как правило, они бывают несимметричными. В результате, когда сквозь образец течет электрический ток и магнитное поле еще не включено, между холловскими электродами все же возникает некая разность потенциалов V_1. Поворотом ручек курбелей потенциометра эта разность потенциалов полностью компенсируется, т. е. определяется величина V_1. Затем курбели снова устанавливают в исходное нулевое положение, включается магнитное поле. Между холловскими электродами возникает разность потенциалов V_2. Разность $V_2 - V_1$ и представляет собой холловскую электродвижущую силу E.

Рис. 42. Образец с холловскими электродами.

В самом общем случае между холловскими электродами исследуемого образца с током возникает некая эдс $\mathcal{E}_0$, представляющая собой сумму электродвижущих сил, возникающих от разных причин,

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E} + \mathcal{E}_{\text{Н}} + \mathcal{E}_{\text{Э}} + \mathcal{E}_{\text{Р}} + \mathcal{E}_{\text{о}} + \mathcal{E}_{\text{з}}.$$

Здесь $\mathcal{E}$ — эдс Холла; $\mathcal{E}_{\text{Н}}$ — эдс эффекта Нернста; $\mathcal{E}_{\text{Э}}$ — эдс эффекта Эттингсгаузена; $\mathcal{E}_{\text{Р}}$ — эдс эффекта Риги—Ледюка; $\mathcal{E}_{\text{о}}$ — эдс, появляющаяся вследствие несимметричности холловских электродов; $\mathcal{E}_{\text{з}}$ — эдс электролитического происхождения, возникающая иногда из загрязнения образца. Для выделения холловской эдс $\mathcal{E}$ в чистом виде следует при одном и том же направлении тока сквозь образец дважды померить разность потенциалов между холловскими электродами, вычесть одно из другого и поделить на два. При вычитании измеренных значений разностей потенциалов исключаются все электродвижущие силы, кроме $\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}_{\text{Э}}$. Последняя, однако, часто имеет малое значение, которым можно пренебречь.

Так как $\mathcal{E}$ обычно измеряется в вольтах, сила тока I — в амперах, напряженность электрического поля H — в эрстедах и толщина образца d — в сантиметрах, то постоянная Холла R вычисляется по формуле

$$R = \frac{\mathcal{E}d}{HI} 10^8 \text{ см}^3/\text{к}.$$

Из значения R можно легко вычислить концентрацию носителей заряда

$$R = A \frac{1}{ne},$$

где A — численный коэффициент, зависящий от типа полупроводника (см. § 9 гл. I), откуда

$$n = \frac{A}{Re}.$$

Если известна удельная электропроводность σ исследуемого образца, то можно вычислить значение подвижности u из равенства

$$\sigma R = neu \frac{A}{ne},$$

откуда

$$u = \sigma R \frac{1}{A}.$$

§ 8. ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В предыдущем параграфе описан способ определения концентрации и подвижности носителей тока с помощью эффекта Холла. Для получения возможно более точных значений интересующих нас величин необходимо измерить с максимальной точностью все промежуточные величины, в том числе и напряженность магнитного поля H. Существует много принципиально отличающихся способов измерения H. Некоторые из них позволяют получать большую точность, но сложны при выполнении. Мы опишем один из простейших приемов, дающий сравнительно точные результаты измерения. В этом способе используется небольшая проволочная катушка и флюксметр [1] — прибор, измеряющий магнитный поток постоянных магнитов.

Флюксметр представляет собой стрелочный прибор магнитоэлектрической системы с зеркальной шкалой, которая отградуирована в максвеллах (максвелл — единица магнитного потока).

Другая необходимая принадлежность описываемого метода — измерительная проволочная катушка, которую легко изготовить и в лаборатории. Из прочного материала, например эбонита, делают цилиндрический каркас, важно точно выдержать диаметр каркаса. Ширина каркаса должна быть меньше, чем расстояние между полюсами электромагнита. На каркас наматывается тонкая медная изолированная проволока в один ряд. К каркасу приделывается ручка из любого неферромагнитного материала, например из дерева.

Определяя площадь катушки, следует учитывать и диаметр намотанной проволоки. Если D — диаметр каркаса, а d — диаметр проволоки, то площадь одного витка катушки

$$S_1 = \frac{\pi (D + d)^2}{4}.$$

[1] От латинского слова flux — поток.

Общая площадь катушки из n витков

$$S = nS_1 = \frac{n\pi (D+d)^2}{4}.$$

Площадь катушки S является важным параметром, который обычно указывается на каркасе катушки.

Напомним, что если магнитный поток N, пронизывающий контур, изменяется, то в контуре возникает электродвижущая сила индукции $\mathcal{E}$, пропорциональная скорости изменения потока

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta N}{\Delta t},$$

где ΔN — изменение потока; Δt — промежуток времени, в течение которого произошло это изменение. Если контур замкнут, в нем появится электрический ток. Таким образом, при изменении магнитного потока, охватываемого катушкой, в ней пройдет заряд Q, который пропорционален ΔN. В свою очередь магнитный поток $N = HS$.

Процесс измерения напряженности магнитного поля H протекает следующим образом. Выводы от измерительной катушки подсоединяют к зажимам флюксметра. Катушку вводят в пространство между полюсными наконечниками так, чтобы ее плоскость была перпендикулярна к магнитному полю. В этом положении через катушку проходит максимальный магнитный поток $N_{макс}$. Катушку фиксируют в неподвижном положении. Электромагнитным корректором приводят стрелку флюксметра на нулевую отметку. Затем быстро удаляют катушку из магнитного поля, при этом магнитный поток изменяется от $N_{макс}$ до нуля. Изменение магнитного потока от N до нуля вызывает появление в цепи катушки пропорционального N токового импульса, который отклонит стрелку флюксметра.

Измерив таким образом магнитный поток N, получим величину напряженности магнитного поля

$$H = \frac{N}{S}.$$

Так как всякое измерение сопряжено с погрешностями, то рекомендуется все эти операции проделать несколько раз и вычислить среднее значение H, которое и будет ближе всего подходить к истинному.

Описанный способ измерения напряженности магнитного поля очень распространен в лабораторной практике. Он непригоден лишь там, где приходится иметь дело с очень узкими зазорами, когда размеры катушки не позволяют ввести ее в зазор. В таких случаях прибегают к датчикам холл-эффекта, о которых рассказывается в гл. V.

§ 9. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Точное измерение коэффициента теплопроводности $\varkappa$ какого-нибудь твердого тела — сравнительно трудная задача. Трудность эта возникает из-за того, что не всегда удается точно измерить тепловой поток Q, протекающий сквозь исследуемый полупроводниковый образец. Знание же последнего необходимо, так как $Q = \varkappa \frac{\Delta T}{\Delta x} St$, где ΔT — разность температур между крайними точками образца длиной Δx; S — площадь его поперечного сечения; t — время. Однако существуют методы, позволяющие сравнительно точно определять значения коэффициентов теплопроводности без измерения тепловых потоков. Рассмотрим принципиальные основы одного из них.

Рис. 43. Схема прибора для измерения $\varkappa$.

1 — эталон; *2* — измеряемый образец; *3* — нагреватель; *4* — холодильник; *5* — термопары.

Держатель, в котором укрепляется исследуемый образец, представляет собой следующее несложное устройство. Два медных куба, выполняющих роль зажимов образцов, с помощью пружин зажимают два совершенно идентичных по форме образца — эталонный, коэффициент теплопроводности которого $\varkappa_э$ заранее хорошо известен, и исследуемый. В каждом из кубов высверлены отверстия. В отверстие одного из зажимов вкладывается маленькая электрическая печь, через отверстие другого зажима прогоняется проточная водопроводная вода. Таким образом, в рассматриваемом методе за время t один и тот же тепловой поток Q, если пренебречь потерями тепла боковыми поверхностями обоих образцов во внешнюю среду, последовательно проходит как сквозь эталонный образец, так и сквозь испытуемый. Измеряя термопарами температуру в нескольких строго определенных точках того и другого образца и зная расстояние между ними (рис. 43), можно вычислить коэффициент теплопроводности исследуемого образца $\varkappa_{обр}$. Действительно, для эталона имеет место соотношение

$$Q = \varkappa_э \frac{\Delta T_э}{\Delta x_э} St.$$

Аналогичное же соотношение справедливо и для исследуемого образца

$$Q = \varkappa_{обр} \frac{\Delta T_{обр}}{\Delta x_{обр}} St.$$

В этих выражениях $\Delta x_э$ и $\Delta x_{обр}$ — расстояния между точками соответствующих образцов, в которых измеряется температура.

Так как последовательно сквозь оба образца проходит один и тот же тепловой поток, а поперечные сечения образцов равны, получаем

$$\varkappa_{обр} = \varkappa_э \frac{\frac{\Delta T_э}{\Delta x_э}}{\frac{\Delta T_{обр}}{\Delta x_{обр}}}.$$

Таким образом, в этом методе основная задача сводится к измерениям температурных градиентов в эталонном и исследуемом образцах.

При выводе окончательного выражения для $\varkappa_{обр}$ мы предполагали, что потерями тепла в окружающее пространство через боковые поверхности образцов можно пренебречь. Для того чтобы это допущение было оправданным, держатель с образцами помещают в цилиндр и создают в нем вакуум.

Измерение температурных градиентов на образцах следует начинать лишь после установления стационарного равновесия, характерного тем, что распределение температуры вдоль образцов с течением времени не меняется. Такое состояние устанавливается не сразу после включения печки в нагревательном зажиме и пуска воды в холодильном, а спустя некоторое время, которое в определенных опытах может исчисляться часами.

Помимо описанного метода, существует ряд других, более тонких методов измерения коэффициентов теплопроводности твердых тел, позволяющих достичь при измерениях сравнительно большой точности и исследовать температурную зависимость $\varkappa$ в сравнительно широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вострокнутов Н. Г. Техника измерений электрических и магнитных величин. Госэнергоиздат, М.—Л., 1956.
2. Кротова В. И. Потенциометры. ВНИИМ, Л., 1940.
3. Техника физического эксперимента. Под ред. акад. А. Ф. Иоффе, Госиздат., М.—Л., 1929.
4. Фремке А. В. Электрические измерения. Госэнергоиздат, М.—Л., 1954.

Глава пятая

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРИБОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

§ 1. НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В лабораторной и заводской практике широкое распространение получили так называемые силитовые печи, позволяющие получать температуру до 1500° С. По своей конструкции эти печи мало отличаются от обычных электрических печей накала. Существенная, но не принципиальная разница заключается лишь в том, что вместо обмотки из металлических сплавов в силитовых печах применяются нагревательные элементы в виде стержней из тугоплавких полупроводниковых соединений на основе карбида кремния, стойких на воздухе.

Естественно задать вопрос: целесообразно ли применять для этого полупроводники, если существуют оправдавшие себя металлы и металлические сплавы? На этот вопрос можно дать только положительный ответ. Большинство тугоплавких металлов не употребляется для обмоток печей главным образом из-за их дороговизны. А такие, например, металлы, как молибден и вольфрам, при нагревании на воздухе претерпевают химические изменения. Молибден сравнительно быстро сгорает, превращаясь в молибденовый ангидрид MoO_3, а вольфрам окисляется. Поэтому, когда все же применяют эти металлы в печах накала, то с молибденовой обмоткой работают в парах спирта, а с вольфрамовой — в вакууме.

Силитовые печи получили довольно широкое распространение. Они выпускаются разных типов, отличающихся друг от друга в основном своей мощностью и объемом рабочего пространства. Силитовые печи допускают в определенных пределах регулировку температуры. Срок службы силитовых стержней достигает нескольких тысяч часов.

Заметим, что выпускаемая нашей промышленностью трубчатая поворотная электропечь ТПК-40/300 имеет в качестве нагревателя карборундовую трубу, длина которой 310 мм, а внутренний диаметр 40 мм. Труба и образует рабочее пространство печи. В трубчатой электропечи ТК-30/200 нагревателями являются два карборундовых стержня, расположенных параллельно фарфоровой трубе, образующей рабочее пространство печи. В этих печах максимальная рабочая температура не превышает 1300° С.

§ 2. ТЕНЗОДАТЧИКИ

Ранее было уже выяснено, что электрическое сопротивление полупроводников может легко изменять свое численное значение под влиянием многих внешних факторов: температуры, освещения, электрического и магнитного полей, корпускулярной бомбардировки и т. д. Оказалось, что сопротивление полупроводника меняется также и при его деформации. Это явление — изменение удельного сопротивления материала, возникающего при его механической деформации, получило название тензорезистивного эффекта. Это явление обнаруживается у сравнительно большого числа веществ, в том числе и у металлов. В полупроводниках оно впервые было открыто Смитом в 1954 г., изучавшим германий и кремний.

Характерной особенностью проявления тензорезистивного эффекта в некоторых полупроводниках следует считать его большую величину, характеризуемую коэффициентом тензочувствительности. Если однородный образец, приготовленный из какого-нибудь материала, подвергнуть действию одноосного напряжения, например растяжения, то его сопротивление изменится на величину ΔR. Относительное изменение сопротивления образца $\frac{\Delta R}{R}$ при этом будет равно

$$\frac{\Delta R}{R}=\frac{\Delta L}{L}-\frac{\Delta S}{S}+\frac{\Delta\rho}{\rho},$$

где L — длина образца; S — площадь его поперечного сечения; ρ — его удельное сопротивление.

Коэффициент тензочувствительности представляет собой отношение двух величин $\frac{\Delta R}{R}$ к $\frac{\Delta L}{L}$, т. е. отношение относительного изменения сопротивления к относительной деформации. У некоторых полупроводников коэффициент тензочувствительности столь велик, что превышает коэффициент тензочувствительности металлов более чем в сто раз. Это обстоятельство позволяет использовать некоторые полупроводниковые материалы, такие, например, как Ge, Si, GaSb, InSb, PbTe, Bi_2Te_3, для изготовления из них чувствительных тензодатчиков, т. е. приборов, преобразующих механические деформации в электрические величины. А так как между величиной деформации и изменением электропроводности тензодатчика существует определенная связь, то по изменению его электропроводности можно с большой степенью точности судить о тех внешних силах, которые вызывают деформации тензодатчика. Таким образом, тензоэффект положен в основу устройства тензометра — прибора, предназначенного для измерения величин деформаций. Более широкие функции имеет тензодатчик, используемый в самых разнообразных устрой-

ствах. В качестве примера можно указать на хорошо зарекомендовавшие себя акселерометры, микрофоны, измерители давлений и другие приборы, в которых главным элементом служит полупроводниковый тензодатчик.

§ 3. ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Температурный коэффициент сопротивления чистых металлов не превышает 0.004 на 1°. Для ряда полупроводниковых соединений он может превосходить эту величину раз в двадцать и имеет обратный знак. Это свойство полупроводников используется в приборах, названных термосопротивлениями, или термисторами.[1] Сейчас их принято называть терморезисторами.

Термисторы представляют собой объемные полупроводниковые сопротивления с большим температурным коэффициентом сопротивления и нелинейной вольтамперной характеристикой. Они могут быть изготовлены из полупроводников как с электронным, так и с дырочным механизмом проводимости. Примесное или беспримесное вещество используется лишь для получения необходимой величины омического сопротивления самого термистора. Основные требования, предъявляемые к веществу термисторов: высокая химическая стабильность, высокая температура плавления и возможно большее значение температурного коэффициента сопротивления. Первые два требования определяются эксплуатационными условиями: необходимо возможно шире раздвинуть пределы температурного диапазона, в которых могли бы успешно работать термосопротивления.

Температурная зависимость сопротивления R термистора описывается формулой

$$R = Ae^{\frac{B}{T}},$$

где A и B — постоянные величины, численное значение которых определяется физико-химическими свойствами полупроводникового материала. В частности, $B = \frac{\Delta E}{2k}$.

Температурный коэффициент α термистора численно равен относительному изменению сопротивления R при нагревании на 1° С и изменяется в зависимости от температуры по закону

$$\alpha = -\frac{B}{T^2}.$$

По роду своего практического использования разные типы термисторов должны обладать различной тепловой инерцион-

[1] Слово «термистор» берет свое начало в американской технической терминологии, давшей описываемым приборам название: thermally sensitive resistors (термочувствительные сопротивления).

ностью, которая характеризует скорость приобретения термистором температуры окружающей среды. Численное выражение тепловой инерционности осуществляется путем указания постоянной времени τ. Для различных типов термисторов, кроме бусинковых, под постоянной времени понимают то время в секундах, в течение которого температура термистора, нагретого до 120° С, уменьшится в e раз при перенесении его в воздушную среду с температурой в 20° С. Отсюда следует, что чем меньше постоянная времени τ термистора, тем меньше и его тепловая инерционность.

Рис. 44 Конструкция термосопротивлений типа ММТ.

1 — тело термосопротивления; *2* — контактные колпачки; *3* — слой эмали; *4* — защитный металлический чехол; *5* — стеклянный изолятор; *6* — металлическая фольга; *7* — слой олова. Размеры указаны в миллиметрах.

Среди полупроводниковых соединений наибольшее распространение в качестве материалов для термисторов получили окислы некоторых металлов, представляющие собой те исходные материалы, из которых приготовляют вещества для термисторов путем смешения окислов друг с другом или с другими полупроводниковыми соединениями. Так, например, двуокись титана смешивается с окисью магния, закись никеля — с окислом лития, окисел марганца и окисел никеля — с окислом кобальта и т. д. Употребляются и более сложные комбинации.

Большинство существующих типов термисторов не предназначено для работы в условиях высоких температур, они работают лишь до температуры не свыше 300° С.

Конструкция термисторов и технология их изготовления не сложны. Полупроводниковое вещество размельчается в мелкий порошок и замешивается на специальной органической связке и растворителе. Получается тестообразная масса, из которой прессуются заготовки термисторов в виде цилиндрика, бруска, нити, шарика, прямоугольной пластинки, лепешки и т. д. Затем

специальными технологическими приемами удаляется органическая связка, после чего для придания механической прочности заготовки подвергаются обжигу. Следующая технологическая стадия — создание токовых металлических электродов. Для этого в соответствующие места заготовки с помощью специальной пасты вжигают медные, железные, золотые, серебряные или платиновые электроды. К электродам прикрепляются металлические колпачки или припаиваются проволочные выводы. Затем заготовка покрывается защитной эмалью или же помещается в корпус.

Рис. 45. Термосопротивление $ТОС_м$.

Термисторам приходится работать в самых разнообразных условиях: на воздухе, в воде, в вакууме, в атмосфере, химически действующей на вещество термистора, и т. д. Поэтому в тех случаях, когда тело термистора необходимо предохранить от вредного влияния окружающей среды, оно иногда помещается в баллон, наполненный инертным газом.

Рис. 46. Термосопротивление ММТ-8.

1 — полупроводниковые шайбы; *2* — соединительный болт; *3* — компаунд; *4* — корпус; *5* — проходной изолятор; *6* — выводы.

Наша промышленность выпускает более ста различных типов термосопротивлений. Конструкция некоторых из них показана на рис. 44—46.

Термосопротивление типа ТП-2 внешне похоже на электронную радиотехническую лампу (рис. 47). Полупроводниковый элемент находится внутри стеклянного баллона, проволочные выводы от элемента подведены к штырькам. Подобная конструкция по-

зволяет термосопротивление включать в схему при помощи ламповой панели.

Нагрев термосопротивления может осуществляться тремя способами: непосредственной передачей тепла окружающей среды, выделением тепла в самом термосопротивлении при прохождении через него электрического тока или, наконец, при помощи специальных подогревных обмоток. В последнем случае, в термосопротивлениях с косвенным подогревом, конструкция мало чем отличается от обычной. Добавляется лишь нагревательная спи-

Рис. 47. Термосопротивление ТП-2.

Рис. 48. Термосопротивление с косвенным подогревом.

раль, которая надевается на тело термосопротивления, изолированного от спирали тонкой кварцевой трубочкой. Число выводов соответственно увеличивается (рис. 48).

Принцип действия термисторных устройств заключается в следующем. Термистор включается в электрическую цепь того или иного устройства. Величина омического сопротивления термистора заметно больше величины сопротивлений других элементов цепи и, что самое главное, резко зависит от температуры. Поэтому, когда в цепи протекает электрический ток, его величина в основном определяется величиной омического сопротивления термистора или в конечном счете его температурой. С повышением температуры термистора ток в схеме увеличивается и, наоборот, с понижением температуры ток уменьшается. Таким образом, изменение температуры термистора влечет за собой изменение силы тока в цепи. Это важное обстоятельство дает возможность при-

менять термисторы в десятках различных схем и построить многие автоматические устройства. Приведем некоторые примеры практических применений термисторов.

При пуске шунтового электродвигателя необходимо постепенно увеличивать силу тока. Для этого обычно употребляется пусковой реостат, который плавно выводится по мере того, как число оборотов двигателя увеличивается. В последние годы вместо пускового реостата все чаще стали применять термосопротивление, включенное в цепь якоря двигателя. При подаче напряжения через якорь, а следовательно, и через термистор, начинает течь ток. В термисторе выделяется джоулево тепло, его температура повышается, а сопротивление падает. Падение сопротивления обусловливает нарастание тока, а вместе с тем и увеличение числа оборотов двигателя до тех пор, пока двигатель не войдет в свой обычный рабочий режим. Понятно, что возрастание тока не может происходить беспредельно, так как сила тока лимитируется сопротивлением цепи, включающей, конечно, и сопротивление якоря. Весь этот пусковой процесс длится в зависимости от типа сопротивления от 30 до 180 сек.

Описанная схема ограничителя тока воспроизводится в других вариантах для разных целей. В подобных схемах термосопротивление выполняет роль реле времени, применяющегося во многих случаях. Нередко термосопротивление комбинируется с электромагнитным реле, которое и является исполнительным механизмом. Реле времени с термосопротивлением с равным успехом может работать как на постоянном, так и на переменном токе, что является существенным достоинством.

Иногда в схемах с электромагнитным реле весьма важно предохранить реле от ложных срабатываний, которые могут произойти из-за попадания в цепь посторонних кратковременных токовых импульсов. Для этого последовательно с реле включается термистор с большой тепловой инерцией. Параметры термистора подбираются так, чтобы реле срабатывало лишь при минимальном омическом сопротивлении термистора (при определенном напряжении), что бывает только после полного разогрева термистора, когда его температура уже не повышается. При попадании постороннего кратковременного токового импульса, длящегося, допустим, доли секунды или даже несколько секунд, термистор не успеет разогреться, а поэтому его сопротивление не станет минимальным и в реле не будет ложных срабатываний.

Из рассмотренных случаев практического применения термисторов видно, что большая тепловая инерция последних представляет сугубо положительный фактор. Однако во многих других случаях чрезвычайно важно применять только безынерционные термосопротивления. Понятно, что абсолютно безынерционных приборов не существует, и усилия конструкторов направлены на то, чтобы как можно лучше приблизиться к идеалу. Рассмотрим

на нескольких примерах те случаи, в которых необходимо применение термосопротивлений, обладающих минимальной инерционностью.

В некоторых установках целесообразно регулировать силу тока при помощи термосопротивления следующим образом. На термосопротивление надевается подогревная обмотка накала, через которую проходит ток. Катушка, а вместе с ней и термосопротивление, будет нагреваться до различных температур в зависимости от силы тока. Синхронно с изменением температуры термосопротивления будет изменяться и сила тока в его цепи. Существует довольно много схем, в которых приемники тока соединяются

Рис. 49. Схема шунтирующих термосопротивлений. $Л_{1,2,3,4}$ — электрические лампы; $TR_{1,2,3,4}$ — термосопротивления.

последовательно друг с другом. При этом достаточно одному приемнику выйти из строя, чтобы прекратилась работа остальных. Во избежание этого иногда применяют термосопротивления.

Рассмотрим схему, состоящую из четырех последовательно соединенных друг с другом ламп накаливания. Параллельно каждой лампе подключается термосопротивление с достаточно большим холодным сопротивлением (рис. 49). При прохождении тока в цепи через каждое термосопротивление течет весьма малый ток, так как его сопротивление значительно больше сопротивления лампы. При протекании же небольшого по величине тока в термосопротивлении выделяется малое количество джоулева тепла, полностью рассеивающегося в окружающей атмосфере, поэтому температура термосопротивления не повышается. Допустим теперь, что какая-нибудь из ламп перегорела. В первый момент падение напряжения в основном сосредоточится на термосопротивлении, подключенном к перегоревшей лампе. Через него пойдет теперь более сильный ток, и он начнет разогреваться. Одновременно с разогревом термистора начнет увеличиваться идущий через него ток. Так будет происходить до тех пор, пока ток в цепи ламп не достигнет примерно прежнего значения, и лампы снова будут ярко гореть. Температура термистора дальше повышаться не будет, поскольку его параметры подобраны с таким расчетом, чтобы в этом режиме тепло, выделяющееся в термисторе, полностью рассеивалось в окружающем воздухе.

Термисторы применяются и в некоторых типах вакуумметров — приборов, измеряющих степень разреженности воздуха. Подобный прибор устроен следующим образом. В небольшую стеклянную трубочку впаян термистор нитевидной формы. Эта трубка, получившая название манометрической лампы, присоединяется к откачиваемому объему. Термистор включается в схему моста Уинстона, образуя одно из его плеч. Во второе плечо включается балластная лампа точно такой же конструкции, предварительно откаченная до высокого вакуума и запаянная. Третье плечо представляет собой постоянное сопротивление, четвертое — переменное. При включении моста ток накала все время поддерживается постоянным.

Когда в откачиваемом объеме высокий вакуум — мост сбалансирован. С ухудшением вакуума мост все сильнее и сильнее разбалансировывается. Обычно гальванометр, проградуированный в миллиметрах ртутного столба, прямо показывает давление в откачиваемом объеме.

Почему же при изменении вакуума разбалансировывается мост? Теплопроводность газа в определенных границах зависит от давления, с уменьшением которого теплопроводность газа уменьшается. Когда мост включен, то через термистор идет ток. Нагреваясь, он выделяет тепло в окружающее пространство. Чем ниже давление газа в лампе, тем хуже теплопроводность газа и, следовательно, тем меньше количество тепла будет передано термистором в окружающее пространство. Таким образом, от давления зависит потеря тепла термистором, а стало быть, и изменение его температуры. В результате меняется величина его омического сопротивления, что резко сказывается на равновесии моста.

Описанный прибор впервые был предложен Пирани и носит его имя. Манометром Пирани можно надежно измерять давления от 1 до 10^{-3} мм рт. ст. При давлениях, больших 1 мм рт. ст., теплопроводность газа в лампе практически перестает зависеть от давления.

Аналогично устроен прибор, определяющий скорость потока газа или жидкости. Внутрь трубы с текущей жидкостью, скорость которой необходимо определить, вводится термистор со сравнительно большой обтекаемой поверхностью. Термистор включается в мостиковую схему и, следовательно, начинает нагреваться. Его температура непрерывно повышалась бы, если бы не было теплоотвода. Однако текущая в трубе жидкость, например нефть, охлаждает термистор, и тем больше, чем больше скорость ее течения. Таким образом, каждой скорости текущей жидкости соответствует определенная температура. Но определенной температуре термистора соответствует и вполне определенный ток, регистрируемый гальванометром, который обычно градуируется непосредственно в единицах скорости движения.

Большое распространение получили термисторы для измерения температур. Принципиальная схема подобных устройств весьма проста. В одно из плеч моста Уитстона включается термосопротивление, при помощи которого производится измерение температуры. Гальванометр моста обычно прямо градуируется в градусах. Так как омическое сопротивление термистора достаточно большое, то можно пренебречь температурным изменением сопротивления проводов и регистрировать температуру на расстоянии сотен метров от измерительного прибора. Так можно весьма точно измерять температуру воздуха, воды и почвы, производить дистанционный контроль температуры. На рис. 50 показана принципиальная схема устройства для измерения температуры в разных местах. Сам прибор находится в контрольном пункте, а термосопротивления находятся в контакте с разными объектами, температура которых измеряется. При этом методе можно получить высокую чувствительность. Так, применяя гальванометр с чувствительностью в $2 \cdot 10^{-10}$ а/мм, можно определять изменение температуры на 0.0005° С. Никаким металлическим термометром сопротивления нельзя достичь такой точности.

Рис. 50. Схема прибора для дистанционного измерения температур.

Дистанционное измерение температуры с помощью термисторов используется для контроля температуры ответственных деталей машин (осей железнодорожных вагонов, подшипников моторов и других частей различных механизмов, перегрев которых может вызвать аварии). Здесь также используется схема, изображенная на рис. 50; и всякий перегрев практически мгновенно фиксируется сигнализатором.

Подобные же устройства используются и в системах пожарной сигнализации. Чувствительные термисторы с большим температурным коэффициентом сопротивления укрепляются в местах, где особенно велика опасность возникновения пожара. При повышении температуры сверх определенного предела на контрольном пункте включается сигнализатор.

Существует большое число схем с термосопротивлениями для регулирования температуры. Рассмотрим одну из них. Термосо-

противление находится в термостате, в котором должна поддерживаться постоянная температура. Термосопротивление включено в цепь чувствительного электромагнитного реле. При повышении температуры реле срабатывает и разрывает цепь накала обмотки термостата. Когда температура понизится до нормы, реле снова включает питание термостата.

Для устойчивой работы некоторых электрических приборов необходимо, чтобы на них из сети подавался ток постоянного напряжения. Между тем обычно напряжение в сети колеблется, поэтому применяют специальные приборы — стабилизаторы напряжения. В основу их устройств положены разные физические принципы.

Существуют и такие стабилизаторы, в которых основным элементом является термосопротивление.

Рис. 51. Схема стабилизатора напряжения.

Принципиальная схема его показана на рис. 51. Последовательно с сопротивлениями R_1 и R_2 включается термистор TR. Нагрузка R_3 подключается параллельно сопротивлению R_2 и термистору. При увеличении напряжения в сети увеличивается сила тока, идущего через термистор, что в свою очередь вызывает повышение его температуры и уменьшение его сопротивления. Это приводит к перераспределению падения напряжения между R_1 и R_2 и термистором. При уменьшении напряжения в сети ток через термистор уменьшается, а следовательно, уменьшается его температура и возрастает сопротивление. Это также приводит к перераспределению падения напряжения между R_1, R_2 и термистором. Параметры последнего подбираются так, чтобы напряжение на зажимах нагрузки все время оставалось практически неизменным.

В описанном стабилизаторе термосопротивление должно обладать минимальной тепловой инерцией. Для этой цели подходят выпускаемые нашей промышленностью термосопротивления прямого подогрева типа ТП-2/0.5, ТП-2/2 и ТП-6/2.

Все шире используются термосопротивления для температурной компенсации разнообразных элементов электрических цепей. Приведем один пример. При колебаниях температуры окружающей среды электроизмерительные приборы дают не вполне точные показания, так как меняется электрическое сопротивление рамки прибора, обмотка которой делается из медной проволоки, обладающей положительным температурным коэффициентом сопротивления.

Для исключения этой погрешности лучше всего последовательно с рамкой включить термосопротивление с отрицательным температурным коэффициентом, величина которого возможно

ближе совпадает с температурным коэффициентом сопротивления меди.

Измерение мощности ультракоротких электромагнитных волн дециметрового, сантиметрового или миллиметрового диапазонов несложно осуществить с помощью термистора в форме маленькой бусинки, который устанавливается в нужном месте. Термистор включается в мостиковую схему и подогревается постоянным током до вполне определенной температуры. Затем производится сбалансировка моста. Вслед за этим подаются волны, мощность которых нужно измерить. Они вызывают дополнительный нагрев термистора, его сопротивление изменяется, и поэтому происходит разбалансировка моста, причем тем большая, чем больше измеряемая мощность. Обычно гальванометр проградуирован в единицах мощности.

На практике применяется много схем с термосопротивлениями. С их помощью компенсируются температурные изменения цепей, измеряется мощность различных электрических линий. Термосопротивления успешно используются в приборах, предназначенных для измерения уровня жидкости, теплопроводности, а также в устройствах, регулирующих напряжение, громкость и другие величины. Они применяются для автоматического регулирования амплитуды генератора и автоматического регулирования усиления в усилителе. Большое распространение получили термисторные схемы-ограничители, назначение которых заключается в ограничении верхнего предела какой-нибудь физической величины: силы тока, напряжения, громкости звука и т. п. Существуют особые типы газоанализаторов, принцип действия которых построен на использовании термосопротивлений. Как уже отмечалось выше, термосопротивления применяются в качестве задерживающих устройств, т. е. реле времени самых разнообразных конструкций. Во многих схемах термосопротивления используются для предохранения прибора от перегорания, которое может в принципе произойти при внезапном повышении напряжения.

С каждым годом все больше расширяется область применения термисторов, характерных рядом ценных качеств: малыми габаритами, небольшим весом, хорошей механической прочностью, большим сроком службы. Они не имеют никаких движущихся частей, не требуют особых контактов, чрезвычайно просты в обращении и могут работать как на постоянном, так и на переменном токе.

На практике часто бывают нужны термисторы с возможно малыми размерами и с малой инерционностью, так называемые микротермисторы. Технология изготовления микротермисторов требует буквально ювелирной работы.

Малые размеры и ничтожная тепловая инерционность микротермисторов являются причиной их широкого применения в самых различных областях науки и техники. Включенный в один из плеч

Таблица 14

Главнейшие параметры некоторых типов термисторов с прямым подогревом

Тип термосопротивления	Пределы номинального сопротивления $R_{ном}$, ком при 20° С	Постоянная B, °К	Температурный коэффициент сопротивления $-\alpha_T$, %/°С при 20° С	Диапазон рабочих температур, °С	Постоянная времени τ, сек., не более	Срок службы, не менее
КМТ-1	22—1000	3600—7200	4.2—8.4	−60 ÷ +180	85	5000
ММТ-1	1—220	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	85	5000
КМТ-4 (*а* и *б*)	22—1000	3600—7200	4.2—8.4	−60 ÷ +125	115	5000
ММТ-4 (*а* и *б*)	1—220	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	115	5000
ММТ-6	10—100	>2060	⩾2.4	−60 ÷ +120	35	5000
КМТ-8	0.1—10	3600—7200	4.2—8.4	−40 ÷ + 70	—	5000
ММТ-8	0.001—1.0	2060—3430	2.4—4.0	−40 ÷ + 70	—	5000
ММТ-9	0.01—4.7	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	—	5000
КМТ-10 (*а*)	100—3300	3600	⩾4.2	0 ÷ +120	75	—
КМТ-11	100—3300	⩾3600	⩾4.2	0 ÷ +120	10	—
КМТ-12	0.1—10	⩾3600	⩾4.2	−40 ÷ +120	—	5000
ММТ-12	0.0047—1.0	2060—3430	2.4—4.0	−60 ÷ +120	—	5000
ММТ-13 (*а* и *б*)	0.01—2.2	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	—	5000
КМТ-14	0.51; 0.91; 160; 200; 300; 4300; 7500 при 150° С	4100—7000	2.3—3.9 при 150° С	−10 ÷ +300	—	3000
КМТ-17 (*а* и *б*)	0.3—20	⩾3600	⩾4.2	−60 ÷ +155	30	3000
СТІ-17	0.3—22	3600—6000	4.2—7.0	−60 ÷ +100	30	3000
СТЗ-17	0.033; 0.47; 0.068; 0.01; 0.15; 0.22; 0.33	2580—3860	3.0—4.5	−60 ÷ +100	30	5000
СТІ-18	1.5; 2.2; 22; 33; 1500; 2200 при 150° С	4050—9000	2.25—5.0	−60 ÷ +300	1	5000
СТЗ-18	0.68; 1.0; 1.5; 2.2; 3.3	2250—3520	2.6—4.1	−90 ÷ +125	1	3000
СТІ-19	3.3; 4.7; 6.8; 10; 100; 150; 1500; 2200 при 150° С	4230—7200	2.35—4.0 при 150° С	−60 ÷ +300	3	3000
СТЗ-19	2.2; 10; 15	2900—3850	3.4—4.5	−90 ÷ +125	3	3000
СТЗ-22	1 при 25° С	2700—3700	3.05—4.15	−60 ÷ + 85	15	10000
СТЗ-23	0.0022; 0.0027; 0.0033; 0.0039; 0.0047	2600—3200	3.05—3.75	0 ÷ +125	—	5000
СТЗ-24	0.68; 1.0; 1.5; 2.2; 3.3	2250—3520	2.6—4.1	−60 ÷ + 85	—	5000
СТЗ-25	1.5; 2.2; 3.3	2600—3200	3.05—3.75	−100 ÷ +125	0.4	3000
СТ2-26	1.0—100	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	—	5000
СТЗ-26	0.1—0.68	2060—4300	2.4—5.0	−60 ÷ +125	—	5000

мостика Уитстона микротермистор позволяет быстро и точно измерять температуру. Таким методом были определены температуры листьев многих растений и изучены процессы их теплообмена с внешней средой. Микротермосопротивление можно вводить в кровеносные сосуды или в больной орган человека для ранней диагностики некоторых трудно распознаваемых заболеваний.

Как уже выше указывалось, советская промышленность выпускает большое количество разнообразных типов термисторов (табл. 14).

§ 4. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ БОЛОМЕТРЫ

Болометр был изобретен в 1857 г. американским ученым С. Ланглеем, занимавшимся астрофизикой.

С помощью болометра можно с большой степенью точности измерять энергию излучения. В болометрах лучистая энергия превращается в тепловую. С открытием электрических свойств полупроводников последние были использованы в болометрической технике. Применение полупроводников повысило предел чувствительности болометра до 10^{-10} вт.

Принципиально обычная болометрическая схема представляет собой мост Уитстона, в одно плечо которого включается чувствительное термосопротивление, представляющее тонкую полупроводниковую пленку. Падающее на термосопротивление излучение повышает его температуру, а следовательно, изменяет его сопротивление, вследствие чего нарушается равновесие моста. Таким образом, с помощью чувствительного гальванометра можно определить мощность излучения.

В реальных условиях светочувствительный элемент болометра (термистор) нередко помещается в металлический или стеклянный баллон с окошком из какого-нибудь прозрачного материала. Из баллона откачивается воздух. На наружной части баллона делаются выводы от термистора для включения в мостиковую схему.

О чувствительности современных болометров можно судить по следующим примерам. Болометр, помещенный в фокус параболического зеркала, может зафиксировать тепловое излучение лица человека, находящегося на расстоянии более 100 м от зеркала. Полупроводниковые болометры обнаруживают самолеты, корабли, танки и другие нагретые предметы на сравнительно больших расстояниях (до нескольких километров).

Дальность действия болометрической установки пропорциональна ее чувствительности. Полупроводниковые болометры значительно чувствительнее металлических. Светочувствительный элемент их (полупроводниковая пленка) имеет температурный коэффициент сопротивления, который по крайней мере раз в десять больше, чем у металлической пленки. Например, с помощью

прецезионного полупроводникового болометра и усилителя удалось зафиксировать отраженные от Луны инфракрасные лучи.

Болометры весьма полезны для спектрометрических исследований, в частности для энергетических исследований спектра излучения. Болометры специальной конструкции применяются как бесконтактные термометры, которые измеряют температуру как нагретых, так и охлажденных предметов. Тонкие полупроводниковые пленки используются для создания малоинерционных болометров, которые еще больше расширяют область применения этих приборов.

§ 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ (ВАРИСТОРЫ)

В § 13 гл. I рассказывалось о влиянии сильного электрического поля на электропроводность полупроводников. Этот эффект находит все более широкое практическое применение. На использовании его основано устройство нелинейных сопротивлений (варисторов) — приборов, величина омического сопротивления которых зависит от приложенной к ним напряженности электрического поля.

Выпускаемые нашей промышленностью варисторы изготовляются из материала, основой которого служит карбид кремния SiC. Мелкий порошок из зерен SiC, средний размер которых примерно 40 мк, смешивается с определенной связкой. Из полученного таким образом теста приготовляются круглые лепешки; пройдя соответствующий технологический цикл, они становятся твердыми. Затем подобная лепешка зажимается между двумя токовыми электродами и помещается в специальный корпус с проволочными выводами.

Рис. 52. Вольтамперная характеристика варистора.

Вольтамперная характеристика одного из варисторов показана на рис. 52.

Разновидностью нелинейных сопротивлений являются грозовые разрядники — важные приборы, предохраняющие высоковольтные линии от перенапряжений, которые возникают во время грозовых разрядов. Такие перенапряжения могут вызвать аварию на трансформаторной подстанции линии.

Грозовые разрядники состоят из набора вилитовых дисков (вилит — полупроводниковый материал, получаемый на основе карбида кремния). Соединенные друг с другом последовательно

диски вместе с искровыми разрядниками монтируются в фарфоровом кожухе (рис. 53).

Один вывод разрядника соединяется с линией, а другой — с землей. Так как при обычных условиях сопротивление разрядника очень велико, то отводимый им в землю ток чрезвычайно

Рис. 53. Конструкция высоковольтного разрядника.

1 — искровые промежутки; *2* — вилитовые диски; *3* — фарфоровый корпус; *4* — сжимающая пружина.

мал. Во время грозы напряжение в линии может резко повыситься, тогда искровые промежутки начнут пробиваться и вилитовые диски окажутся под высоким напряжением. Это приведет к резкому уменьшению их сопротивления, и разрядный ток уйдет в землю — авария на линии будет предотвращена. После снятия перенапряжения разрядником у вилитовых дисков восстанавли-

вается их прежнее высокое сопротивление, и прибор снова готов к повторному действию.

Варисторы широко применяются во многих радиотехнических, электротехнических и электронных устройствах. Они, например, служат для защиты разрывных электрических контактов от разрушения. В этом случае функции варистора, включенного либо параллельно контактам, либо параллельно источнику перенапряжения, сводятся к ликвидации искрового разряда между контактами.

Варисторы применяются и для защиты межвитковой изоляции обмоток различных устройств от перенапряжений. Они также успешно используются в отдельных случаях для стабилизации напряжения. На их основе создано несколько видов управляемых схем, в которых варисторы служат основным управляемым элементом. Осуществлены устройства, предназначенные для преобразования частот с применением варисторов. Надежно работают варисторные измерители и датчики мощности и сравнительно много других устройств. Подробные сведения о них читатель может почерпнуть, прочитав специальную монографию В. В. Пасынкова, Г. А. Савельева и Л. К. Чиркина.[2]

§ 6. ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Сильная зависимость электрического сопротивления ряда проводников от освещения используется в фотосопротивлениях — чувствительных световых индикаторах, реагирующих на изменение лучистого потока.

Иногда полупроводниковые фотосопротивления не вполне удачно называют фотоэлементами. Фотоэлемент — это прибор, в котором лучистая энергия в той или иной степени непосредственно превращается в энергию электрическую. При падении на фоточувствительную поверхность фотоэлемента лучистого потока в нем вырабатывается собственная электродвижущая сила. В вакуумных и газонаполненных фотоэлементах величина возникающей фотоэдс чрезвычайно мала, в вентильных фотоэлементах она может достигать значений в несколько десятых долей вольта. Совершенно иная картина наблюдается при падении светового потока на фоточувствительную полупроводниковую пластинку. Поглощенное излучение лишь уменьшает сопротивление полупроводника и не вызывает появления в нем ни электрического тока, ни электродвижущей силы.

Между фотоэлементом с внешним фотоэффектом и фотосопротивлением существует еще одно принципиальное различие. В вакуумном или газонаполненном фотоэлементе ток может идти

---

[2] В. В. Пасынков, Г. А. Савельев, Л. К. Чиркин. Нелинейные полупроводниковые сопротивления. Судпромгиз, Л., 1962.

лишь в одном направлении. Фотосопротивление же одинаково хорошо проводит электричество как в одном, так и в другом направлении. В процессах внутреннего фотоэффекта, как было показано в § 16 гл. I, энергия поглощенного излучения идет не на вырывание носителей тока из вещества наружу, а на освобождение некоторого их числа внутри самой массы вещества. Здесь энергия излучения не проявляет себя в явном виде, а как бы «консервируется» в материале фотосопротивления.

Итак, фотосопротивление — это полупроводниковый прибор, уменьшающий свое электрическое сопротивление под действием

Рис. 54. Схема фотосопротивления и его включения в цепь.

1 — изолирующая подложка; *2* — полупроводниковый слой; *3* — металлические электроды.

лучистого потока. Он изготавливается следующим образом. На изолирующую подложку, чаще всего стеклянную, наносится тонкий слой полупроводника обычно методом испарения в вакууме. Затем по краям этого слоя также испарением в вакууме наносятся металлические электроды. Пластинка помещается в эбонитовую или пластмассовую оправку с окошком. Электроды соединяются с двумя выводными клеммами, с помощью которых фотосопротивление включается в цепь последовательно с источником напряжения (рис. 54).

Для предохранения от влияния воздуха фоточувствительная поверхность фотосопротивления покрывается тонкой пленкой лака. Лак подбирается такого сорта, чтобы лаковая пленка обладала прозрачностью в той области спектра, которую «чувствует» данное фотосопротивление.

Фоточувствительный полупроводниковый слой создается не только испарением в вакууме, но и иными методами. Один из них заключается в том, что полупроводниковое вещество измельчается в мелкий порошок, из которого выпрессовываются тонкие таблетки круглой или прямоугольной формы, подвергающиеся потом спеканию. Затем на таблетки наносятся токовые электроды, и они помещаются в пластмассовую оправку с окошком.

Разработана также технология создания на изолирующей подкладке тонких полупроводниковых слоев химическими способами.

Иногда фотосопротивления изготовляются из монокристалла фотоактивного полупроводникового вещества. Из кристалла вырезаются тонкие пластинки, которые также монтируются в оправку. Существуют и другие методы изготовления фотоактивных полупроводниковых слоев.

Когда фотосопротивление, включенное в цепь с источником напряжения, затемнено, то в цепи, а следовательно, и в фотосопротивлении течет электрический ток I_0, определяющийся электрическим сопротивлением фотосопротивления и приложенной к нему разностью потенциалов. Этот ток называют темновым. При падении на поверхность фотосопротивления лучистого потока интенсивностью Φ ток возрастает, достигая значения I. С возрастанием Φ увеличивается и значение I, правда, это возрастание идет не по линейному закону, а по более сложному. Разность между световым и темновым током и дает значение фототока

$$I_ф = I - I_0,$$

т. е. тока, который образуется из освобожденных излучением носителей. Величина $I_ф$, измеренная при определенных условиях, является важной характеристикой фотосопротивления.

Каждое фотосопротивление характеризуется рядом параметров, определяющих не только его свойства, но и пределы применимости. Важнейшими характеристиками фотосопротивления являются: интегральная и спектральная чувствительности, вольт-амперная зависимость, постоянная времени, рабочее напряжение, отношение темнового сопротивления к световому и световая характеристика, выражающая зависимость фототока от интенсивности светового потока. Знание интегральной чувствительности особенно важно в случаях, когда состав излучения не играет никакой роли, а существенна лишь величина фототока, который возникает от действия света вообще.

Для фотоэлемента (не для фотосопротивления) под интегральной чувствительностью понимают величину фототока, который течет в короткозамкнутой цепи фотоэлемента при падении на него единицы потока лучистой энергии, состоящей из волн различной длины и соответствующей по своему спектральному составу излучению лампы накаливания вольфрамовой нитью при температуре 2840° С. Точнее, интегральная чувствительность K — есть отношение фототока $I_ф$ к падающему на фотоэлемент световому потоку Φ,

$$K = \frac{I_ф}{\Phi}.$$

Из самого смысла определения интегральной чувствительности следует, что она должна выражаться в амперах на ватт. Однако в тех случаях, когда приходится иметь дело с видимой областью спектра, удобнее величину светового потока выражать в люменах. Поскольку возникающие фототоки малы, их целесообразнее исчислять в микроамперах. Тогда

$$K = \frac{I_ф,\ мка}{\Phi,\ лм}.$$

Совершенно очевидно, что, определяя понятие об интегральной чувствительности как отношение фототока к световому потоку, мы тем самым предполагаем, что K не зависит ни от величины Φ, ни от величины $I_ф$. Иными словами, мы молчаливо допускаем, что сила фототока $I_ф$ строго пропорциональна величине падающего светового потока Φ. Однако подобная пропорциональность для вентильных фотоэлементов имеет место лишь в короткозамкнутой цепи и в определенных пределах величин световых потоков. Поэтому, когда определяется интегральная чувствительность фотоэлементов, значение Φ не должно выходить за рамки допустимых пределов.

Применяя понятие «интегральная чувствительность» к фотосопротивлениям, необходимо иметь в виду следующее. Фотосопротивление включается в цепь последовательно с источником напряжения. Следовательно, величина фототока зависит не только от лучистого потока, но и от величины приложенного внешнего напряжения. Что же в таком случае понимать под интегральной чувствительностью фотосопротивления? Этот вопрос неоднократно обсуждался, и в настоящее время существуют два практически идентичных подхода. Интегральную чувствительность фотосопротивления можно определить как отношение фототока к величине падающего светового потока при приложенном к фотосопротивлению рабочем напряжении, т. е. той именно разности потенциалов, при которой данное фотосопротивление эксплуатируется. С другой стороны, под интегральной чувствительностью фотосопротивления можно понимать отношение фототока к величине светового потока при условии, что внешнее напряжение, приложенное к фотосопротивлению, равно одному вольту. Нетрудно заметить, что в том случае, когда фототок линейно зависит от напряжения, эти две формулировки фактически идентичны и вытекают одна из другой, а последняя из них определяет удельную интегральную чувствительность фотосопротивления.

Введение понятия удельной чувствительности K_0 оправдывает себя лишь в указанном случае, при наличии линейной зависимости между фототоком и приложенным напряжением. Тогда $K_0 = \frac{I_ф}{\Phi V}$, где V — разность потенциалов, приложенная к фото-

сопротивлению. Максимальная интегральная чувствительность $K_{макс}$ легко вычисляется перемножением удельной чувствительности K_0 на максимальную разность потенциалов.

Из самого смысла понятия удельной чувствительности вытекает, что в видимой области спектра она выражается в следующих единицах:

$$K_0 = \frac{I_ф}{\Phi V}, \ \frac{мка}{лм \cdot в}.$$

Следует подчеркнуть, что без указания величины напряжения, приложенного к фотосопротивлению, определение его интегральной чувствительности теряет всякий смысл.

Ко всему этому необходимо добавить, что зависимость фототока от интенсивности светового потока у фотосопротивлений имеет нелинейный характер. Поэтому при экспериментальном определении интегральной чувствительности это обстоятельство нужно иметь в виду и определять ее при какой-то определенной величине светового потока. Забегая несколько вперед, скажем, что интегральная чувствительность любого фотосопротивления не остается постоянной, а уменьшается с увеличением светового потока.

Перейдем к рассмотрению световых характеристик фотосопротивлений, которые для всех видов фотоэлектрических устройств имеют весьма важное значение, во многом определяющее их практическое применение. В отличие от вакуумных фотоэлементов с внешним фотоэффектом у всех без исключения фотосопротивлений зависимость фототока $I_ф$ от величины светового потока имеет нелинейный характер. Это в первую очередь свидетельствует о том, что внутренний фотоэффект — процесс сложный, сопровождающийся побочными явлениями. Если попытаться аналитически представить зависимость $I_ф$ от Φ, то для разных типов фотосопротивлений эта зависимость будет иметь различный вид. Однако в большинстве случаев наиболее оправдывающаяся в опыте зависимость имеет следующий вид:

$$I_ф = B\Phi^a, \tag{1}$$

где B — постоянная; показатель степени a всегда меньше единицы, но больше нуля. Отсюда следует, что возрастание фототока $I_ф$ отстает от возрастания величины светового потока Φ, что графически представлено на рис. 55.

Выражение (1), хотя и оправдывается на практике в большинстве случаев, тем не менее не может претендовать на универсальность. Так, например, существуют фотосопротивления, у которых до определенного значения величины светового потока $I_ф$ линейно зависит от Φ, а затем эта линейность нарушается.

Из рассмотрения зависимости (1) становится очевидным, что интегральная чувствительность фотосопротивлений K не остается постоянной, а убывает с возрастанием потока Φ.

Отсутствие линейного характера зависимости $I_ф$ от Φ у всех без исключений фотосопротивлений ограничивает их область применения.

Не менее важной характеристикой любого фотосопротивления является его спектральная чувствительность, отражающая тот факт, что фотосопротивление не в одинаковой мере чувствует

Рис. 55. Световая характеристика фотосопротивления.

Рис. 56. Вольтамперные характеристики фотосопротивлений.

излучение различных длин волн. Спектральная чувствительность характеризует величину фототока от действия единицы лучистого потока определенной длины волны. Из сказанного должно быть ясно, что если интегральная чувствительность фотосопротивления однозначно определяется одним числом — величиной фототока, отнесенного к единице лучистого потока, то спектральная характеристика одним числом определена быть не может. Спектральная чувствительность характеризует силу тока, возникающего под действием излучения строго определенной длины волны. Но любое фотосопротивление чувствует, как правило, широкий участок спектра, т. е. излучение, состоящее из лучей разных длин волн. Следовательно, для того чтобы получить данные о спектральной характеристике того или иного фотосопротивления, мы обязаны измерить силу фототоков, когда фотосопротивление поочередно освещается монохроматическим излучением сначала одной длины волны, потом другой, третьей и т. д. Это потребовало бы большого набора чисел. Поэтому спектральная характеристика каждого фотоэлемента обычно изображается в виде графика. Если на вертикальной оси отложить чувствительность, а на горизонтальной оси — длины волн, то спектральная харак-

теристика фотосопротивления будет изображаться какой-то кривой линией с одним или даже несколькими максимумами.

Спектральная чувствительность фотосопротивления так же, как и интегральная, измеряется в видимой области спектра в микроамперах на люмен.

Вольтамперные характеристики, отражающие зависимость фототока от напряжения, при неизменной величине светового потока у большинства фотосопротивлений имеют линейный характер (рис. 56). Следует лишь помнить, что эта линейность нарушается при высоких электрических полях, когда концентрация носителей тока перестает быть постоянной величиной и начинает повышаться с дальнейшим возрастанием электрического поля. Однако рабочий режим фотосопротивлений предусматривает включение их в цепь с источником напряжения, не превышающим несколько сот вольт. Нарушение же закона Ома для большинства полупроводников начинается при электрических полях порядка 10 000 в/см.

Рис. 57. Форма кривой нарастания и спада фототока при освещении и внезапном его прекращении.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях отступление от линейности начинается и при значительно меньших полях. Последнее, например, имеет место у некоторых экземпляров фотосопротивлений из сернистого кадмия.

Чрезвычайно важное значение для практического использования фотосопротивлений имеют их частотные характеристики, ведь фотоэлектрические процессы, протекающие в фотосопротивлениях, обладают инерционностью — фототок не успевает следовать за изменением освещенности. Когда на поверхность фотосопротивления начинает падать лучистый поток, сила фототока в цепи фотосопротивления достигает своего максимального значения не мгновенно, а лишь через некоторый промежуток времени t_0. Аналогичное явление будет наблюдаться и в том случае, когда внезапно прекратится освещение фотосопротивления. Фототок не сразу упадет до нуля. Лишь по прошествии времени t фототок полностью исчезнет (рис. 57).

Существование у всех без исключения фотосопротивлений фотоэлектрической инерционности приводит к тому, что когда на поверхность фотосопротивления падает переменный световой поток с частотой ν, сила возникающего тока зависит от ν. Эта зависимость такова, что с увеличением ν сила фототока умень-

шается, причем это уменьшение имеет различную степень в зависимости от типа фотосопротивлений (рис. 58).

Сильное уменьшение отдачи большинства фотосопротивлений с ростом ν ограничивает их применение в тех случаях, когда приходится иметь дело с переменными световыми потоками сравнительно большой частоты, например в звуковом кино. Однако за счет определенного технологического режима изготовления фотосопротивлений форма их частотной характеристики может быть настолько улучшена, что становится возможным применять некоторые из них для целей звуковоспроизведения.

Рис. 58. Характер частотных характеристик фотосопротивлений.

Большое значение имеет температурная зависимость фотосопротивлений. В условиях эксплуатации, где температура окружающего воздуха может меняться в широких пределах, фотосопротивление не должно изменять своих фотоэлектрических свойств. В действительности дело обстоит иначе: все фотосопротивления обладают температурным ходом чувствительности, причем у одних типов температурная зависимость выражена достаточно ярко, у других значительно слабее. Причина влияния температуры на чувствительность фотосопротивлений кроется в природе электрических свойств полупроводников.

С увеличением температуры выше комнатной омическое сопротивление полупроводника падает, а чувствительность фотосопротивления возрастает. При дальнейшем возрастании температуры чувствительность фотосопротивлений падает и даже может достигнуть нуля.

Для всех полупроводниковых приборов, в том числе, конечно, и для фотосопротивлений, первостепенное значение приобретает стабильность в работе, устойчивость всех характеристик во времени. Фотосопротивления не должны «стареть», т. е. необратимо ухудшать свои свойства.

Первые типы фотосопротивлений обладали этим недостатком и отличались от вакуумных фотоэлементов меньшей стабильностью. Современные промышленные типы фотосопротивлений лишены этих отрицательных сторон и отличаются достаточно высокой стабильностью.

Для всех полупроводниковых приборов, как, впрочем, и для всех приборов вообще, кардинальное значение приобретает срок службы с неменяющимися характеристиками. Механическое сра-

батывание и износ полупроводниковых приборов исключается полностью, ввиду отсутствия у них каких-либо движущихся частей. Главным пагубным фактором, отрицательно влияющим на срок их службы, является изменение электрических свойств самого полупроводникового вещества. Это изменение происходит из-за ряда факторов. Влияние окружающего воздуха, например, во многих случаях оказывается решающим, и прибор постепенно выходит из строя. Тут играет роль и окисление вещества, и отрицательное влияние на него влажности и всевозможного рода диффузионных процессов. Окислительные и диффузионные процессы протекают тем интенсивнее, чем выше температура. Поэтому на большинство полупроводниковых приборов повышение температуры оказывает отрицательное влияние.

Современные фотосопротивления, если они эксплуатируются в условиях нормального режима, имеют температуру, не намного превышающую температуру окружающего воздуха, а кроме того, они еще покрываются защитной пленкой лака. Ко всему этому следует добавить, что разработка технологического режима изготовления фотосопротивлений и подбор соответствующих веществ и присадок обеспечивают высокие фотоэлектрические свойства приборов, в то же время предусматриваются операции, улучшающие их стабильность. Все это и обусловило ту высокую стабильность и большой срок службы, которыми обладают современные промышленные типы фотосопротивлений.

Для большей устойчивости некоторые фотосопротивления до выпуска в продажу подвергаются искусственному старению. Последнее сводится к тому, что фотосопротивление включается в рабочую схему и в течение нескольких сот часов находится под током и непрерывным освещением.

Таковы основные свойства фотосопротивлений. Подведем теперь некоторые итоги. Применяемые на практике фотосопротивления изготовляются из разных полупроводниковых материалов. Последние определяются тем, для каких целей предназначается то или иное фотосопротивление. Однако все эти материалы должны обладать большим внутренним фотоэффектом — это не единственное, но необходимое свойство, которым они должны быть наделены. К подобным материалам принадлежат CdS, CdSe, CdTe, PbS, Bi_2S_3, Se, SeTe, PbSe, Si, Ge, Tl_2S и некоторые другие полупроводниковые вещества. Наиболее чувствительные фотосопротивления изготавливаются из сернистого кадмия (CdS).

У нас первые фотосопротивления из монокристаллов CdS созданы в 1951 г. Вскоре был организован их серийный выпуск под марками ФСК-М1 и ФСК-М2. В то же примерно время ученые обнаружили высокие фотоэлектрические свойства у поликристаллического CdS.[3] Его порошок, спрессованный в лепешку и под-

[3] Б. Т. Коломиец. Внутренний фотоэффект в поликристаллическом сульфиде кадмия. ДАН СССР, 1953, т. 83, № 4, стр. 561.

вергшийся затем определенному термическому режиму, приобретал замечательные фотоэлектрические свойства. Были разработаны промышленные образцы фотосопротивлений из поликристаллического CdS, которые начали выпускать под марками ФСК-0, ФСК-1, ФСК-2, ФСК-4, ФСК-6, ФСК-7, ФСК-Г1, ФСК-Г2, ФСК-Г7,

Рис. 59. Типы фотосопротивлений в пластмассовом корпусе.

ФСК-П1. В последние годы были созданы модернизированные сернисто-кадмиевые фотосопротивления СФ2-1, СФ2-2.[4]

У сернистого кадмия отношение темнового сопротивления к световому может достигать порядка 10^6, чего не наблюдается ни у одного полупроводника, из которого в настоящее время изготовляются промышленные типы фотосопротивлений. Высокие фотоэлектрические свойства сернистого кадмия и определяют высокую интегральную чувствительность фотосопротивлений ФСК; для ФСК-М1 она равна 0.5—3 а/лм, а для ФСК-М2 — 3—10 а/лм при разности потенциалов в 70 в. При этом напряжении темновой

[4] А. О. Олеск. Фоторезисторы. Изд. «Энергия», М.—Л., 1966.

ток у ФСК-М1 составляет 10^{-8}—10^{-10} а, а у ФСК-М2 — 10^{-6}—10^{-8} а; при освещенности же в 10 лк фототок может быть в миллионы раз больше.

На рис. 59 показаны некоторые фотосопротивления из сернистого кадмия. Фоточувствительный элемент заключен в пластмассовый корпус.

В ряде случаев бывает целесообразным работать не с одним фотосопротивлением, а с батареей, составленной из нескольких штук. На рис. 60 показан блок, составленный из 10 фотосопротивлений типа ФСК-5.

Рис. 60. Блок из 10 фотосопротивлений ФСК-5.

Спектральные характеристики разных типов фотосопротивлений из CdS довольно своеобразны: в видимой области спектра они имеют сравнительно острый максимум.

Широкое распространение получили и фотосопротивления из сернистого свинца (PbS). У нас технология их изготовления была разработана примерно в 1945—1946 гг.[5] Наша промышленность выпускает их под марками ФСА-0, ФСА-1, ФСА-4, ФСА-6, ФСА-Г1, ФСА-Г2, СФ-1.

Методика изготовления фотосопротивлений из PbS различна. В частности, можно получить тонкие слои PbS испарением его в вакууме на какую-нибудь изолирующую подложку — стекло, слюду, керамику. На полупроводниковый слой затем накладываются электроды, и вся эта система помещается в патрон.

Спектральные характеристики фотосопротивлений из PbS охватывают достаточно широкий спектральный участок. Максимум чувствительности находится в инфракрасной области спектра. Интегральная чувствительность этого вида фотосопротивлений зависит от температуры: с понижением температуры чувствительность довольно резко возрастает, что представляет практический интерес. Если необходимо значительно повысить чувствительность фотосопротивления, то прибегают к охлаждению. Раньше это было сопряжено с неудобствами, так как значительное понижение температуры достигалось в результате применения достаточно громоздких средств (охлаждение углекислотой, жидким воздухом и т. д.). В настоящее время разработаны изящные методы охлаждения фотосопротивлений путем использования полупроводниковых термоэлектрических охлаждающих устройств (см. § 21).

---

[5] Б. Т. Коломиец. Частотная характеристика фотосопротивлений из сернистого свинца, ЖТФ, 1948, т. 18, № 11, стр. 1456.

Высокие фотоэлектрические свойства естественных кристаллов, известных под названием висмутового блеска, привели к мысли о возможности получения подобных же свойств у синтезированного вещества такого же состава. И действительно, после нескольких лет работы удалось не только всесторонне исследовать физические свойства Bi_2S_3, но и сконструировать первые типы фотосопротивлений, принятые впоследствии нашей промышленностью для массового выпуска.[6]

В принципе технология изготовления фотосопротивлений из Bi_2S_3 мало чем отличается от технологии изготовления фотосопротивлений из других материалов. На стеклянную пластинку наносится тонкий слой Bi_2S_3, на него в виде тоненьких полосок наносятся металлические электроды. Половина всех полосок соединяется с одним боковым электродом, а вторая — с другим. Стеклянная пластинка с нанесенным на нее полупроводниковым слоем и электродами монтируется в эбонитовую или пластмассовую оправу с окном. Во избежание механических повреждений и воздействия окружающей среды фоточувствительный слой покрывается прозрачным лаком. В тыловую часть оправки монтируются два штырьковых электрода, расстояние между которыми подобрано так, чтобы оправка могла включаться в нормальную ламповую панель. Типовое обозначение фотосопротивлений сернистого висмута — ФС-Б1 и ФС-Б2.

Наша промышленность выпускает также и фотосопротивления из селенистого кадмия CdSe, имеющие следующие типовые обозначения: ФСД-0, ФСД-1, ФСД-Г1, СФЗ-1.[7]

В табл. 15, заимствованной из уже упомянутого обзора А. О. Олеска, приведены данные о форме и размерах некоторых из упомянутых выше типов фотосопротивлений.

В табл. 16 представлены параметры тех же типов фотосопротивлений, причем даны средние значения, определенные (кроме $I_т$) при освещенности 200 лк.

Помимо рассмотренных, существуют и другие типы фотосопротивлений из различных полупроводников.

В настоящее время на практике применяются фотосопротивления из разных полупроводников. Каждое из них отличается от другого присущими ему особенностями, удовлетворяющими ту или иную область применения. Например, в астрофизике нужны фотосопротивления с максимумом чувствительности в ин-

---

[6] Б. Т. Коломиец. Фотосопротивления из сернистого висмута. ЖТФ, 1949, т. 19, № 1, стр. 126.

[7] Б. Т. Коломиец, С. Г. Пратусевич. Фотоэлектрические свойства селенида кадмия. Радиотехника и электроника, 1956, № 8.

А. О. Олеск. Высокочувствительные селенисто-кадмиевые фотосопротивления. ЛДНТП, Л., 1958.

Б. Т. Коломиец, А. О. Олеск. Селенисто-кадмиевые фотосопротивления типа ФС-Д. Электричество, 1962, № 10.

Таблица 15

Размеры светочувствительных элементов фотосопротивлений [8]

Вид фотосопротивлений	Типовое обозначение	Форма светочувствительного элемента	Габариты светочувствительного элемента, мм	Размер рабочей светочувствительной площадки, мм²	Расстояние между электродами, мм
Сернистосвинцовые	ФСА-0	Прямоугольная	12×7.5×1.2	30	4
	ФСА-1	»	12×7.5×1.2	30	4
	ФСА-Г1	»	12×7.5×1.2	30	4
	ФСА-Г2	»	16×12×1.2	96	8
	ФСА-6	Круглая (с отверстием)	ø 16×1.2	125	4
Сернистокадмиевые:					
прессованные	ФСК-0	Круглая	ø 8×1	28.8	4
светочувствительные элементы	ФСК-1	»	ø 8×1	28.8	4
	ФСК-2	»	ø 8×1	28.8	4
	ФСК-4	Прямоугольная	7×6×0.5		
	ФСК-5	Круглая (с отверстием)	6×1.0×1.0	1.0	1
	ФСК-6		ø 16	125	4
	ФСК-7а	Круглая	ø 25	200	6.5
	ФСК-7б	»	ø 25	200	6.5
	ФСК-Г7а	»	ø 20×1	170	6.5
	ФСК-Г7б	»	ø 20×1	170	6.5
	ФСК-Г1	»	ø 8×1	28.8	4
	ФСК-Г2	»	2×ø 8×1	57.6	4
пленочные светочувствительные элементы	ФСК-П1	Прямоугольная	6×6×0.5	12	2
	СФ2-1	»	1.5×3×1.2	0.5×1.5	0.5
	СФ2-2	»	6×12×0.5	6×12	0.5
Селенистокадмиевые	ФСД-0	Круглая	ø 8×1	28.8	4
	ФСД-1	»	ø 8×1	28.8	4
	ФСД-Г1	»	ø 8×1	28.8	4
	СФЗ-1	Прямоугольная (пленочный светочувствительный элемент)	1.5×3×1.2	0.5×1.5	0.5

[8] А. О. Олеск. Фоторезисторы. Изд. «Энергия», М.—Л., 1966.

Таблица 16

Параметры фотосопротивлений [9]

Тип фотосопротивлений	$U_{раб}$, в	$R_т$, ом	$I_т$, мка	$I_{св}$, мка	$\Delta I = I_{св} - I_т$	$R_т/R_{св}$	Удельная чувствительность, мка/лм. в	Интегральная чувствительность, а/лм	Мощность рассеяния, вт
ФСА-0	$4 \div 100$	$40 \cdot 10^3 \div 10^6$	—	—	—	1.2	500	—	0.01
ФСА-1	$4 \div 100$	$40 \cdot 10^3 \div 10^6$	—	—	—	1.2	500	—	0.01
ФСА-Г1	$4 \div 40$	$47 \cdot 10^3 \div 470 \cdot 10^3$	—	—	—	1.2	500	—	0.01
ФСА-Г2	$4 \div 40$	$40 \cdot 10^3 \div 10^6$	—	—	—	1.2	500	—	0.01
ФСА-6	$5 \div 30$	$50 \div 300 \cdot 10^3$	—	—	—	1.2	500	—	0.01
ФСК-0	50	$5 \cdot 10^6$	10	2000	1990	200	7000	1.4	0.125
ФСК-1	50	$5 \cdot 10^6$	10	2000	1990	200	7000	1.4	0.125
ФСК-2	100	$10 \cdot 10^6$	10	800	790	80	1500	0.3	0.125
ФСК-4	50	$5 \cdot 10^6$	10	2000	1990	200	7000	1.4	0.125
ФСК-5	50	$5 \cdot 10^6$	10	1000	1990	100	6000	1.2	0.05
ФСК-6	50	$3.3 \cdot 10^6$	15	2000	1885	60	9000	1.8	0.2
ФСК-7а	50	10^6	50	350	300	6	1500	0.15	0.35
ФСК-7б	50	10^5	50	800	750	15	6000	1.2	0.35
ФСК-Г7	50	$5 \cdot 10^6$	10	2000	1990	200	3500	0.7	0.35
ФСК-Г1	50	$5 \cdot 10^6$	10	1500	1490	150	6000	1.2	0.12
ФСК-Г2	50	$5 \cdot 10^6$	10	4000	3990	400	12000	2.4	0.2
ФСК-П1	100	10^{10}	0.01	$1000 \div 2000$	$1000 \div 2000$	$10000 \div 20000$	4000	1.2	0.1
СФ2-1	15	$30 \cdot 10^6$	0.5	1000	1000	20000	400000	15	0.01
СФ2-2	2 (10)	$4 \cdot 10^6$	0.5	1500	1500	3000	75000	0.36	0.05
ФСД-0	20	$20 \cdot 10^6$	1	2000	2000	2000	40000	1.5	0.05
ФСД-1	20	$20 \cdot 10^6$	1	2000	2000	2000	40000	1.5	0.05
ФСД-Г1	20	$20 \cdot 10^6$	1	2000	2000	2000	40000	1.5	0.05
СФЗ-1	15	$15 \cdot 10^8$	0.01	1500	1500	150000	600000	20	0.01

[9] Там же.

фракрасной части спектра. Этому требованию удовлетворяют охлаждаемые фотосопротивления из PbS и PbSe. Так как к фотосопротивлениям предъявляются самые различные требования, то и сами фотосопротивления обязательно должны иметь разные параметры, разные характеристики. Универсальное фотосопротивление не было бы лучшим решением вопроса для ряда областей его применения.

Как уже указывалось, фотосопротивление включается в цепь последовательно с источником напряжения и гальванометром (см. рис. 54). В большинстве случаев вместо гальванометра устанавливается электромагнитное реле; такую систему называют фотореле. Когда фотосопротивление затемнено, то в цепи течет довольно слабый ток. При воздействии излучения ток в цепи почти мгновенно увеличивается, что отмечается гальванометром или электромагнитным реле, которое быстро срабатывает.

Все существующие в настоящее время фотосопротивления обладают как достоинствами, так и недостатками. Они имеют несомненное преимущество перед вакуумными фотоэлементами с внешним фотоэффектом в том смысле, что их чувствительность значительно больше. Но наряду с этим их недостатки не столь незаметны, чтобы можно было ими пренебречь. К этим недостаткам необходимо отнести инерционность, отсутствие прямой пропорциональности между силой фототока и интенсивностью освещения, температурную зависимость. Как известно, вакуумный фотоэлемент практически лишен всех этих недостатков. Он практически безынерционен. Обычными электроизмерительными приборами трудно измерить величину промежутка времени между моментом, когда на фотокатод падает световой поток, и появлением фототока. Конечно, этот промежуток времени реально существует и с легкостью может быть зарегистрирован специальными приборами, но он настолько мал, что его влияние в большинстве фотоэлектрических схем практически не проявляется, что чрезвычайно важно для ряда областей, в которых фотоэлемент является незаменимым прибором. Точно так же и отсутствие у большинства фотосопротивлений прямой зависимости между фототоками и величиной светового потока — крупный недостаток, лимитирующий их применение, например, для некоторых измерительных целей. Кроме того, существование температурной зависимости заставляет в ряде случаев применять специальные меры, основанные на использовании термостатирующих и охлаждающих устройств для того, чтобы фотосопротивления могли работать в оптимальных условиях с максимальной отдачей.

Указанные недостатки бесспорно имеют существенное значение. Однако, во-первых, наряду с недостатками фотосопротивления обладают важными достоинствами. К их числу следует

отнести: высокую интегральную чувствительность, хорошие спектральные характеристики, большой срок службы, высокую стабильность свойств, малые габариты, простоту технологии их изготовления. Во-вторых, изыскиваются новые полупроводниковые материалы и создаются такие технологические режимы изготовления фотосопротивлений, которые должны свести по возможности до минимума указанные выше недостатки. В самое последнее время удалось разрешить многие трудности и получить улучшенные по качеству сопротивления. Высокий уровень понимания процессов, происходящих в полупроводниках, позволяет надеяться, что с течением времени фотосопротивления приобретут те именно достоинства, которых в настоящее время у них еще нет. Подобная уверенность оправдывается всей предыдущей историей, состоянием наших сегодняшних знаний и большими возможностями, которые таят в себе полупроводники.

Фотоэлектрические устройства широко применяются во многих областях науки и техники. Какое место в этом принадлежит фотосопротивлениям? Фактически фотосопротивления, за исключением некоторых частных случаев, могут применяться для тех же надобностей, для которых применяются вакуумные или вентильные фотоэлементы. Выбор того или иного фотоэлектрического прибора диктуется в каждом отдельном случае вполне определенными требованиями.

Каждый тип фотоэлемента имеет границы, в пределах которых он великолепно выполняет свои функции. Для одних фотоэлементов эти границы достаточно широки, для других они значительно у́же. Существует много схем, в которых принципиально могут применяться как фотоэлементы, так и фотосопротивления с той лишь разницей, что одни типы приборов по своим свойствам лучше подходят для данной конкретной цели, другие хуже. Существуют и такие области, где проблема может быть решена исключительно лишь вентильными фотоэлементами или фотоэлементами, основанными на внешнем фотоэффекте. В качестве примера можно указать на электронно-оптический преобразователь, решающий задачу видения в темноте только при посредстве внешнего фотоэффекта, при наличии фотоэлектронов, летящих с катода на флуоресцирующий экран, где электронное изображение преобразуется в видимое.

Таким образом, и в настоящее время существующие типы фотосопротивлений находят широкое применение, несмотря на присущие им недостатки. Они применяются там, где на первый план выдвигаются такие требования, которым могут полностью удовлетворить полупроводниковые сопротивления, и где их недостатки не играют никакой роли.

§ 7. ЭЛЕКТРОГРАФИЯ

Помимо фотосопротивлений, внутренний фотоэффект нашел еще одно интересное практическое применение. Речь идет об электрической фотографии — новом прогрессивном методе фотографирования при помощи полупроводников. Электрография по сравнению с обычным фотографированием имеет ряд важных преимуществ, поэтому она получает широкое распространение.

Существуют разные видоизменения электрографии. Рассмотрим один из возможных вариантов.

На бумагу наносится тонкий слой какого-нибудь фоточувствительного полупроводникового вещества с высоким омическим сопротивлением, например ZnO. Бумага с нанесенным на ее поверхность слоем получила название фотополупроводниковой бумаги. Затем листок такой бумаги помещается в металлическую кассету специального фотоаппарата. Несложное высоковольтное приспособление создает в непосредственной близости от бумаги газовый разряд в результате чего бумага равномерно заряжается отрицательным электрическим зарядом. После этого выключается источник напряжения, вызывающий возникновение газового разряда. На снимаемый объект наводится объектив фотоаппарата, при этом на поверхность полупроводникового слоя проектируется изображение, состоящее из большого числа различно освещенных участков. Под воздействием света сопротивление участков полупроводникового слоя уменьшается в зависимости от освещенности данного участка, и в электрическом отношении он перестает быть однородным. Отрицательные заряды отдельных участков полупроводникового слоя уходят в специальный коллектор, находящийся под положительным потенциалом. Но так как различно освещенные участки слоя имеют соответственно и разную электропроводность, то в процессе перемещения зарядов с бумаги на коллектор заряды с хорошо освещенных участков фактически уйдут полностью, с менее освещенных — частично, с плохо освещенных — почти совсем не уйдут. Таким образом, степень разрядки каждого участка полупроводникового слоя в отдельности определяется степенью его освещенности. Перемещение зарядов с бумаги на коллектор будет происходить, пока полупроводниковый слой освещен, т. е. пока на нем зафиксировано изображение снимаемого предмета. Достаточно закрыть затвор, как практически мгновенно весь полупроводниковый слой приобретает свое прежнее высокое омическое сопротивление и заряды фактически перестанут уходить. Точнее говоря, стекание зарядов будет продолжаться, но, во-первых, достаточно медленно и, во-вторых, равномерно со всего слоя в целом. После прекращения экспозиции отдельные участки слоя, подвергшиеся во время съемки неодинаковому по интенсивности световому воздействию, окажутся заряженными не в одинаковой степени. Иными словами,

будет различна плотность отрицательных зарядов у различных участков, они как бы образуют скрытое изображение снимаемого объекта.

Последующие операции направлены на то, чтобы из скрытого изображения получить явное. Поверхность полупроводникового слоя покрывается специальной порошкообразной краской, которая предварительно электризуется, и почти каждая ее крупинка приобретает положительный заряд. Затем не очень сильной струей воздуха порошок, насыпанный на поверхность бумаги, сдувается. В тех местах полупроводникового слоя, где плотность заряда больше, положительно заряженные крупинки краски пристают наиболее прочно, в местах с минимальной прочностью заряда крупинки краски почти не притягиваются. Так, после обдува на полупроводниковом слое образуется видимое изображение сфотографированного объекта. Для закрепления изображения бумагу вынимают из фотоаппарата и помещают на нагретую поверхность. Крупинки краски расплавляются и прочно связываются с поверхностью бумаги; после остывания бумаги снимок готов.

Из этого краткого и весьма схематического описания процесса электрофотографирования все же видны как достоинства, так и недостатки его. Главные достоинства заключаются в том, что в отличие от обычных методов фотографирования здесь полностью исключаются операции проявления и фиксирования снимков, связанные с реактивами, поэтому весь процесс электрического фотографирования длится лишь несколько десятков секунд.

Основным недостатком электрографии в настоящее время является недостаточная точность и тонкость воспроизведения фотографируемого объекта. По этим показателям она пока не может конкурировать с обычными, высоко развитыми методами фотографирования. Электрография далеко не достигла еще пределов своих возможностей, однако уже сейчас имеется ряд областей, где она с успехом применяется и где ее достоинства играют решающую роль, а недостатки фактически не сказываются. Например, съемку всевозможных печатных текстов и некоторых географических карт, безусловно, рациональнее производить методами электрографии.

Описанный метод нашел применение и для получения рентгеновских снимков. Наша промышленность выпускает несколько типов электрофотографических репродукционных аппаратов. Аппарат «ЭРА» дает возможность получать фотокопии «с прозрачных и непрозрачных оригиналов, имеющих размер от 144×203 мм до 576×814 мм. Максимальный размер копии, который может быть получен на аппарате, равен 288×407 мм».[10]

---

[10] И. И. Жилевич. Электрография. ЛДНТП, Л., 1963, стр. 18.

Электрофотографический множительный аппарат ЭМА-1А обеспечивает получение фотокопий размерами 203×288. Его производительность оценивается 1500 отпечатками в час.

Для получения рентгеновских снимков применяется электрорентгенографический аппарат ЭРГА-С.[11]

§ 8. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЧЕТЧИКИ

Ранее уже отмечалось, что бомбардировка полупроводника α-частицами, ионами, электронами, протонами или какими-нибудь иными частицами вызывает в нем появление носителей заряда. Это явление используется для счета частиц в ядерной физике, где в различных экспериментах часто возникает необходимость точно учесть число частиц, вылетающих из какого-нибудь исследуемого объекта. Для этого используются разные приборы, например счетчики Гейгера. В последние годы стали применять полупроводниковые и кристаллические счетчики.

Из полупроводника с нужными параметрами изготовляется небольшая по размерам пластинка. На ее поверхность наносятся металлические электроды, с помощью которых она включается в усилительную радиотехническую схему. На свободную поверхность пластинки направляется поток частиц, число которых нужно сосчитать. Проникающие в толщу полупроводника частицы вызывают в нем появление свободных носителей электричества — электронов и дырок, что практически моментально сказывается в усилении электрического тока, текущего через полупроводниковую пластинку и соответствующие приборы. Последние обычно градуируются непосредственно в числах частиц, попадающих в кристаллический счетчик. А так как число возникающих в полупроводнике носителей заряда пропорционально числу падающих на его поверхность частиц, то оказывается принципиально возможным осуществление их счета.

В последние годы удалось создать более совершенные полупроводниковые счетчики частиц, основанные на использовании *p-n* перехода. Принцип действия таких счетчиков в какой-то мере можно сравнить с принципом работы ионизационной камеры. Однако их отличие заключается в том, что все процессы в полупроводниковом счетчике протекают не в газовой, а твердой фазе.

Проникая в счетчик, сделанный из соответствующего полупроводникового материала и представляющий собой, например, кремниевую пластинку с созданным в ней *p-n* переходом, ядерные частицы вызывают появление в нем электронно-дырочных пар. Мигрируя по направлению к *p-n* переходу и попадая в область его объемного заряда, пары разделяются и перемещаются к элект-

[11] Там же, стр. 24, 86.

родам счетчика, включенного в специальную цепь. В цепи возникает импульс, который усиливается и регистрируется.

Описанные «счетчики с *p-n* переходами уже в настоящее время достигли большого совершенства. Они используются в экспериментальных ядерных исследованиях (в том числе в космосе), в медицине, дозиметрии и во многих других областях техники. Можно рассчитывать, что дальнейший процесс технологии, разработка новых конструкций *n-p* и однородных счетчиков и использование новых материалов приведут к тому, что полупроводниковые счетчики займут место основного прибора для регистрации и спектрометрии излучений».[12]

§ 9. ФЕРРИТЫ

В электротехнике и радиотехнике исключительно велика роль ферромагнитных материалов. Во всех устройствах для создания магнитных полей внутрь токовых катушек обязательно помещаются ферромагнитные сердечники, резко усиливающие напряженность магнитных полей. В электромагнитах, создающих постоянные магнитные поля, сердечник делается сплошным. Однако при работе на высоких и сверхвысоких частотах уже нельзя применять сплошные ферромагнитные сердечники, так как возникающие индукционные вихревые токи нагревают их. Этот нагрев увеличивается с возрастанием частот и электропроводности материала. В результате снижается коэффициент полезного действия высокочастотного устройства, а при очень сильном нагреве могут выйти из строя обмотки.

Иногда и вихревые токи оказываются полезными. Они используются для плавки металлов и сплавов в металлургических индукционных печах, для прогрева в вакууме металлических деталей, обезгаживания электронных ламп, а также в некоторых измерительных приборах.

С вредным влиянием вихревых токов борются разными способами. Один из самых распространенных способов заключается в том, что сердечники трансформаторов или катушек изготовляются не из цельного куска магнитного материала, а из сравнительно тонких и изолированных друг от друга листов или прутков.

В другом способе применяются сердечники из магнитодиэлектрика. Последний представляет собой смесь порошка какого-нибудь ферромагнитного металла или сплава с высокими магнитными свойствами с изолирующим лаком или пластмассой. Из полученного таким образом теста под большим давлением выпрессовывают детали необходимых размеров и конфигураций. Так как мелкие частицы ферромагнетика изолированы друг от друга прослойкой изолятора, то в магнитодиэлектрике значительно

[12] С. М. Рывкин, О. А. Матвеев, Н. Б. Строкан. Полупроводниковые счетчики ядерных частиц. ЛДНТП, Л., 1963, стр. 38.

уменьшаются потери на вихревые токи. Однако и этот материал не применяется при сверхвысоких частотах. У хорошего ферромагнетика с большим значением магнитной проницаемости μ при размельчении в мелкий порошок резко ухудшаются магнитные свойства, в частности сильно уменьшается величина μ. Например, в сплошном куске пермаллоя (специальный магнитный сплав) μ может достигать значений в несколько сотен тысяч,в раздробленном же состоянии μ не превышает нескольких десятков.

Кроме того, при высоких и сверхвысоких частотах в металлических крупинках магнитодиэлектрика возникает так называемый скин-эффект. Это явление проявляется в том, что переменный ток высокой частоты, протекающий через проводник, распределяется неравномерно по его сечению и течет фактически только в тонком поверхностном слое проводника. В результате магнитная энергия становится меньше, а следовательно, уменьшается также и индуктивность проводника.

Так, в технике сверхвысоких частот появилась трудность, казавшаяся совершенно непреодолимой, — отсутствовал материал, который не терял бы своих магнитных свойств при сверхвысокой частоте и в нем не обнаруживался бы скин-эффект. Выход был найден лишь после обнаружения высоких магнитных свойств у ряда полупроводников, названных ферритами. Оказалось, что они способны работать при сверхвысокой частоте ($\lambda < 30$ см). С увеличением частоты их магнитные свойства остаются неизменными, кроме того, вплоть до миллиметровых волн у них не наблюдается скин-эффект. Магнитная проницаемость у некоторых типов ферритов достигает значений 5000—6000. Физико-химические свойства ферритов в настоящее время могут варьировать в достаточно широких пределах.

К ферромагнитным полупроводникам относится большая группа веществ, имеющих кристаллическую решетку типа минерала шпинель $MgAl_2O_4$ (табл. 17).

Таблица 17

Характеристики некоторых ферромагнитных полупроводников

Ферромагнитный полупроводник	Температура Кюри, °С	Тип решетки
$NiFe_2O_4$	590	Кубическая
Fe_3O_4	580	»
$CoFe_2O_4$	520	»
$CuFe_2O_4$	450	Тетрагональная
$PbFe_2O_4$	440	Гексагональная
$CaFe_2O_4$	425	Кубическая
$MgFe_2O_4$	320	»
$MnFe_2O_4$	300	»

Высокое значение удельного сопротивления ферритов (в 10^6—10^7 раз больше, чем у железа) и прекрасные магнитные свойства сделали их буквально незаменимым материалом для приборов, работающих в условиях высокой и сверхвысокой частот. Так как ферритовые изделия имеют большое омическое сопротивление, то бесполезные энергетические потери от вихревых токов у них минимальны.

Из ферритов изготовляют сердечники трансформаторов, катушек индуктивностей в цепях промежуточной и высокой частоты и другие радиотехнические изделия. Применение для этой цели полупроводниковых ферромагнитных материалов дает возможность повысить добротность катушек, уменьшить их размеры и осуществлять плавное изменение индуктивности катушки. Последнее достигается путем вдвигания и выдвигания ферритового сердечника.

Ферриты все шире и шире используются в электронно-счетных машинах, радиолокации, многоканальной телефонии, электроакустике. В последнее время из ферритов стали изготовлять даже постоянные магниты, которые оказываются дешевле, чем подобные же магниты из специальных кобальтовых сплавов.

§ 10. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Существует ряд полупроводниковых соединений, получивших название сегнетоэлектриков, которые состоят из микроскопических областей — доменов, имеющих определенный электрический момент. Размеры доменов очень малы, а поэтому в каждом сегнетоэлектрике их очень много. Электрические моменты доменов, возникающие самопроизвольно и в отсутствие внешнего электрического поля, ориентированы в разные стороны, поэтому результирующий электрический момент всего сегнетоэлектрика в целом равен нулю.

Когда сегнетоэлектрик попадает во внешнее электрическое поле, все электрические моменты доменов начинают устанавливаться вдоль направления внешнего поля. Поле, созданное доменами сегнетоэлектрика, складываясь с внешним полем, дает такое результирующее поле, напряженность которого может в десятки тысяч раз превышать напряженность внешнего поля.

Таким образом, в каждом сегнетоэлектрике наблюдается явление электрической поляризации, возникающей не под влиянием каких-либо внешних воздействий, а в результате взаимодействия частиц сегнетоэлектрика друг с другом. Это явление получило название самопроизвольной, или спонтанной, поляризации.

При рассмотрении свойств сегнетоэлектриков сразу же бросается в глаза некоторое сходство между ними и ферромагнетиками с той лишь разницей, что у ферромагнетиков домены обладают

не электрическим моментом, а магнитным. Точно так же как и у ферромагнетиков, у сегнетоэлектриков существует своя температура Кюри, выше которой тепловое движение разрушает спонтанную поляризацию.

Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков имеет высокие значения (порядка нескольких тысяч), она зависит от величины приложенного электрического поля.

Итак, сегнетоэлектрик — это полупроводник, в котором ниже температуры Кюри существует спонтанная поляризация. В этом температурном интервале сегнетоэлектрики являются в то же время и пьезоэлектриками, о которых будет рассказано в следующем параграфе.

Свое название сегнетоэлектрики получили от сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), у которой впервые наблюдались описываемые явления. Обстоятельные исследования электрических свойств сегнетовой соли у нас в стране были проведены И. В. Курчатовым и П. П. Кобеко. Сегнетоэлектрические свойства были открыты и у ряда других веществ. Однако все эти вещества имели ограниченное практическое применение, так как температура Кюри у них была меньше 100° С. В 1944 г. член-корреспондент Академии наук СССР Б. М. Вул и И. М. Гольдман открыли высокие сегнетоэлектрические свойства у титаната бария ($BaTiO_3$), точка Кюри которого равна 125° С. Это, несомненно, было серьезным достижением.

В результате исследований, проведенных Г. А. Смоленским и Маттиасом, были открыты новые сегнетоэлектрические материалы. В табл. 18 приведены данные о температуре Кюри ряда сегнетоэлектриков.

Таблица 18

Температура Кюри некоторых сегнетоэлектриков

Название сегнетоэлектрика	Химическая формула	Температура Кюри, °С
Танталат калия	$KTaO_3$	—260
Титанат кадмия	$CdTiO_3$	—210
Пирониобат кадмия	$Cd_2Nb_2O_7$	— 90
Пиротанталат стронция	$Sr_2Ta_2O_7$	— 90
Магнат-ниобат свинца	Pb_3MgNbO_9	— 12
Скандат-танталат свинца	Pb_2ScTaO_6	26
Скандат-ниобат свинца	Pb_2ScNbO_6	90
Феррат-ниобат свинца	Pb_2FeNbO_6	110
Титанат бария	$BaTiO_3$	120
Метатанталат свинца	$PbTa_2O_6$	260
Ниобат калия	$KNbO_3$	435
Танталат лития	$LiTaO_3$	>450
Ниобат лития	$LiNbO_3$	>450
Титанат свинца	$PbTiO_3$	500
Метаниобат свинца	$PbNb_2O_6$	570

В ряде технических областей сегнетоэлектрики нашли себе широкое применение. Рассмотрим некоторые из них. Известно, что емкость конденсатора

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость материала, заполняющего пространство между обкладками конденсатора; S — площадь обкладки; d — толщина слоя материала. У диэлектриков, которые обычно применяются в конденсаторах, ε не превышает нескольких единиц. Применение сегнетоэлектриков с ε порядка нескольких тысяч позволяет резко сократить габариты конденсаторов или же резко увеличить емкость, что важно во многих малогабаритных радиотехнических устройствах. Таким образом, конденсаторы с сегнетоэлектриком запасают в небольшом объеме сравнительно значительные количества электричества.

Сегнетоэлектрики применяются и в электронных счетно-решающих машинах в качестве ячеек памяти.

В самое последнее время на основе сегнетоэлектриков созданы преобразователи тепловой энергии в электрическую. В них используется свойство сегнетоэлектрика менять величину диэлектрической проницаемости с изменением температуры.

Рассмотрим схематическую конструкцию подобного преобразователя. Его главным элементом является сегнетоэлектрический конденсатор, включенный в цепь с диодом и батареей. Сначала конденсатор заряжается от батареи. Емкость конденсатора, как уже указывалось, зависит от величины диэлектрической проницаемости ε, принимающей свое максимальное значение при температуре Кюри. Как выше, так и ниже этой температуры величина ε падает, а следовательно, уменьшается и емкость конденсатора. При этом напряжение на нем и его энергия увеличиваются. Если конденсатор попеременно подвергать нагреву и охлаждению, то преобразователь будет генерировать переменный ток в цепи нагрузки. Изменив соответственно конструкцию, можно построить и преобразователь постоянного тока.

Исследования различных сегнетоэлектрических материалов показали, что, подбирая сегнетоэлектрики с оптимальными параметрами, с одного преобразователя можно получить напряжение порядка 1000 в, а соединив их последовательно, довести эту величину до 1 000 000 в.

Сегнетоэлектрические преобразователи тепловой энергии в электрическую могут использоваться на вращающихся вокруг своей оси искусственных спутниках Земли для снабжения электроэнергией сложной аппаратуры спутника. Как показали расчеты, сегнетоэлектрический генератор должен обладать сравнительно небольшим весом, отнесенным к единице вырабатываемой электрической мощности.

Здесь мы привели лишь отдельные примеры практических применений сегнетоэлектриков; конечно, их научное и практическое значение выходит за рамки этих примеров.

§ 11. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

В 1880 г. замечательный французский физик Пьер Кюри и его брат Жак открыли, что при растяжении или сжатии в определенных направлениях некоторых кристаллов, не имеющих центра симметрии, на их поверхностях обнаруживаются электрические заряды противоположных знаков. Это явление получило название пьезоэффекта. В 1881 г. другой французский физик Габриэль Липман из чисто теоретических соображений предположил, что в пьезоэлектрических кристаллах должен наблюдаться также и обратный эффект. Действительно, вскоре братья Кюри экспериментально подтвердили это предсказание. Они обнаружили, что под действием электрического поля изменяются размеры кристалла кварца. Позднейшие исследования показали, что прямой и обратный пьезоэффекты наблюдаются у многих полупроводниковых веществ кристаллической структуры, названных пьезоэлектриками. В § 10 уже указывалось, что все сегнетоэлектрики при температуре, ниже температуры Кюри, являются в то же время и пьезоэлектриками.

Пьезоэлектрики получили широкое применение в науке и технике. Первое из них относится ко временам первой мировой войны. Выдающийся французский физик Поль Ланжевен, создавая прибор для обнаружения немецких подводных лодок, использовал кварцевый излучатель. Переменная разность потенциалов высокой частоты заставляла вибрировать кварцевую пластинку, которая посылала в воду продольные ультразвуковые волны. При встрече с препятствием, в частности с подводной лодкой, волны отражались и воспринимались приемником, главной частью которого также была кварцевая пластинка. Эти волны возбуждали в ней переменную электродвижущую силу. Последняя фиксировалась специальным прибором.

В технике наших дней широко применяются разнообразные по своему устройству и назначению ультразвуковые установки. Основной элемент ультразвукового прибора — излучатель, посылающий в окружающее пространство высокочастотные волны.

Существуют различные типы излучателей, конструкция их основана на разных физических принципах. Среди них наиболее распространены пьезоизлучатели, способные генерировать наиболее высокочастотные колебания. Для изготовления пьезоэлектрических излучателей чаще всего применяется кварц, титанат бария и фосфат аммония, из которых определенным образом вырезается круглая или прямоугольная пластинка. На противоположные стороны пластинки наносятся металлические элект-

роды. К ним подводится высокочастотное и сравнительно высокое электрическое напряжение. Так, например, для создания мощного ультразвукового потока на электроды кварцевой пластинки приходится подавать напряжение, достигающее десятков тысяч вольт. При тех же условиях излучатель из титаната бария требует значительно меньших напряжений.

При подаче на поверхность пьезоэлектрика переменного электрического напряжения частоты ν он изменяет свои размеры столько раз, какова частота ν изменения напряжения. Иными словами, под воздействием переменного напряжения пьезоэлектрик колеблется и излучает в окружающее пространство волны. В зависимости от частоты колебаний эти волны могут восприниматься человеческим ухом. Частоты от 20 до 20.000 гц относятся к звуковым частотам. Тела, колеблющиеся с частотами выше 20.000 гц, посылают в пространство ультразвуковые волны. Таким образом, подавая на электроды пьезоэлектрика переменное напряжение различных частот, можно получать различные волны, начиная с инфразвуковых и кончая ультразвуковыми.

Колебания пьезоэлектрика становятся особенно интенсивными, когда частота электрического напряжения совпадает с его собственной частотой. В этом случае возникает резонанс. Воспользовавшись им, можно построить излучатели высокой интенсивности.

Достаточно широкое распространение приобрели пьезоадаптеры — приборы, превращающие механические колебания патефонной иглы в электрические. Двигаясь по извилистой канавке патефонной пластинки, игла колеблется со звуковыми частотами и передает свои колебания пьезоэлектрическому кристаллу, на поверхностях которого возникают электрические заряды. Их величина пропорциональна амплитуде колебаний иглы. Электрические колебания затем усиливаются радиотехническими приборами и подаются на громкоговоритель, который и воспроизводит звуки, записанные на пластинке.

Обычный электродинамический громкоговоритель имеет коэффициент полезного действия менее одного процента, т. е. практически вся подводимая к нему электрическая мощность превращается в тепловую энергию, и лишь ничтожная ее часть идет по назначению. Коэффициент же полезного действия пьезоэлектрического громкоговорителя лежит в пределах 30—70%, т. е. он потребляет значительно меньшую мощность. В громкоговорителе пьезоэлектрическая пластинка с двумя электродами на ее поверхности связана с диффузором. Подводимые переменные электрические сигналы звуковой частоты заставляют пластинку колебаться, а вместе с ней и диффузор, который и генерирует в полную силу звуковые волны.

Используя пьезоэлектрические материалы, удалось создать высокочастотный трансформатор напряжения, в котором сопря-

жены два пьезоэлектрических стержня. Напряжение, которое нужно трансформировать, подводится к входному стержню. Оно вызывает в нем механические колебания. Попеременные сжатия и растяжения входного элемента возбуждают механические колебания во втором стержне, являющемся выходным элементом трансформатора, и на его электродах появляется усиленное в несколько раз электрическое напряжение. Усиление достигается за счет различия пьезоэлектрических характеристик входного и выходного элементов. Существует несколько типов таких трансформаторов: продольные, поперечные и гибридные, отличающиеся характером возбуждаемых в пьезоэлектрическом элементе механических колебаний.

Выпускаемые промышленностью США пьезоэлектрические трансформаторы работают на частотах 40 и 465 кгц. Они применяются как источники питания газоразрядных ламп, счетчикое элементарных частиц, служат для анодного питания электроннолучевых трубок и т. д. Основные их преимущества: простота конструкции, малые габариты и вес, отсутствие железных сердечников.

Для изучения механических колебаний и связанных с ними быстро меняющихся давлений необходим практически безынерционный манометр. Этому условию хорошо удовлетворяет пьезоманометр, в котором измеряемые давления передаются на пьезоэлектрический датчик — небольшую пластинку из пьезоэлектрика. При каждом силовом воздействии на пластинке появляются электрические заряды, величина которых пропорциональна давлению. Специальной электрической системой эти заряды снимаются и подаются на усилитель с электроизмерительным прибором, фиксирующим величину зарядов, а следовательно, и давление.

Подобным же образом действует пьезоэлектрический вибратор для изучения вибрации машин, измерительный микрофон для измерения звукового давления и другие аналогичные приборы.

Хорошо оправдали себя для стабилизации частот электрических колебаний, создаваемых каким-либо колебательным контуром, пьезоэлектрические стабилизаторы частоты.

Пьезокварц используется для электрических фильтров, каналов электросвязи, позволяющих по одному телефонному проводу вести одновременно несколько разговоров. Пьезоэлектрические датчики используются в акселерометрах — приборах для измерения ускорений.

§ 12. ВАРИКОНДЫ

У сегнетоэлектриков величина диэлектрической проницаемости зависит от величины приложенного электрического поля. Это было использовано для разработки нелинейных конденсаторов, емкость которых непостоянна и меняется в зависи-

мости от изменения электрического напряжения, подаваемого на конденсатор. Подобные конденсаторы получили название варикондов.

Емкость варикондов регулируется изменением величины подаваемого напряжения. Определенными технологическими приемами можно значительно увеличить нелинейность диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического материала, идущего на изготовление варикондов. Например, в титанате бария этого можно добиться, дозируя количество вводимых в него примесей. Весьма существенно, что указанные свойства нелинейных конденсаторов сохраняются в достаточно широком температурном интервале, верхний предел которого определяется температурой Кюри.

Отечественные вариконды изготовляются из сегнетокерамического материала ВК1, у которого температура Кюри равна 80° С (табл. 19).

Таблица 19

Некоторые параметры варикондов, изготовленных из ВК1

Типы варикондов	Номинальная емкость, пф	Коэффициент нелинейности		Номинальное рабочее напряжение		Размеры (без выводов)	
		$K=\frac{C_{30}}{C_5}$	$K_1=\frac{C_{макс}}{C_5}$	$V_{=}$, в	$V_{\sim 50\ гц}$, в	диаметр, мм	толщина, мм
ВК1-0	100	2	3—5	250	160	—	—
ВК1-1	510 1500	2.6	4—6	250	160	$4^{+1}_{-0.3}$	0.5
ВК1-2	2700 5100	2.5	4—6	250	160	$9^{+1.5}_{-0.8}$	0.6
ВК1-3	6800 12000	2.5	4—6	250	160	$16^{+1.5}_{-0.8}$	0.6
ВК1-Б блок	150000 200000	2.5	4—6	300	160	25±2	7^{+3}_{-2}

Коэффициенты нелинейности K и K_1 характеризуют степень нелинейности конденсатора. Как видно из таблицы, $K_1=\frac{C_{макс}}{C_5}$ представляет собой отношение емкости конденсатора при максимальном напряжении, поданном на него, к емкости того же конденсатора при напряжении в 5 в. Иногда бывает полезным знать величину $K=\frac{C_{30}}{C_5}$, равную отношению емкости вариконда при напряжении в 30 в к емкости при напряжении в 5 в. Указанные в таблице вариконды могут работать в условиях повышенной до 98% влажности воздуха.

Нелинейные конденсаторы (вариконды) находят все возрастающее применение. Например, они употребляются вместо вакуумных ламп в так называемых диэлектрических усилителях, коэффициент усиления которых по мощности может достигать 10^6 на один каскад.

Диэлектрический усилитель имеет ряд преимуществ перед обычными усилителями. Замена ламп варикондами влечет за собой увеличение долговечности и надежности усилителя, так как срок службы лампы ограничен, а вариконда — практически нет. Лампа боится ударов, вибраций и вообще всяких механических перегрузок; вариконды в значительной мере лишены этих недостатков. Диэлектрический усилитель обладает большим входным сопротивлением, что в ряде случаев полезно; по сравнению с ламповым усилителем он имеет меньший вес и размеры и больший коэффициент усиления по мощности. Диэлектрический усилитель практически безынерционен, так как не имеет электрических ламп, требующих времени на разогрев.

Разработаны также и иные схемы с применением нелинейных конденсаторов: стабилизаторы напряжений, генераторы импульсов, умножители частоты и другие радиотехнические устройства.

Сильная зависимость величины диэлектрической проницаемости от температуры в областях, близких к точке Кюри, наблюдающаяся у некоторых сегнетоэлектриков, позволяет применять вариконды для измерения температур.

§ 13. ДАТЧИКИ ХОЛЛ-ЭФФЕКТА

До сравнительно недавнего времени эффект Холла использовался лишь для изучения электрических свойств веществ. С открытием элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, например Si, Ge, HgSe, InSb, HgTe, InAs, обладающих большой подвижностью носителей заряда — электронов или дырок, этот эффект нашел весьма широкое применение. Он положен в основу устройств ряда приборов.

Главным элементом любого из этих приборов является так называемый датчик холл-эффекта. Он представляет собой небольшую по величине полупроводниковую пластинку прямоугольной формы с припаянными к ней четырьмя проволочными электродами, из которых два токовых, а два холловских. Этот тип датчика получил название кристаллического. Существуют также и пленочные датчики. На тонкую изоляционную пластинку, например слюду, накладывается тонкий слой полупроводникового вещества, обычно методом испарения в вакууме. Так же как и в предыдущем случае, с полупроводником контактируют проволочные выводы.

В Советском Союзе первые типы кристаллических и пленочных датчиков, а также некоторые приборы на их основе были разработаны в Институте полупроводников. В принципе техно-

логия их изготовления несложна. Приведем в качестве примера краткое описание процесса изготовления германиевых кристаллических холловских датчиков, включающих в себя следующие главные операции:[13] 1) из монокристаллического слитка германия нарезаются тонкие пластинки толщиной 0.5—0.6 мм; 2) на специальном шлифовальном станке нарезанные пластинки подвергаются шлифовке; 3) из отшлифованных пластинок вырезаются датчики необходимых размеров; лучше всего резку производить на ультразвуковом станке; 4) пластинки заданной формы химически обрабатываются для обезжиривания и удаления грязи, а затем подвергаются травлению в специальном химическом реактиве, после чего тщательно промываются; 5) подготавливаются медные проволочки-выводы, т. е. входные (токовые) и выходные (собственно холловские) электроды; 6) залуживаются торцовые и боковые поверхности датчика, к которым припаиваются проволочные выводы; 7) для удаления остатков $ZnCl_2$, употребляемого при пайке, датчики кипятятся в 2%-ной перекиси водорода, а затем в дистиллированной воде; 8) производится термическая обработка датчика, заключающаяся в том, что в течение нескольких часов он отжигается при температуре, на несколько градусов более низкой, чем температура плавления олова; 9) при необходимости готовый датчик наклеивается клеем БФ-2 на слюдяную пластинку. Эта операция становится необходимой для тонких датчиков.

Для кристаллических холловских датчиков, изготавливаемых из других материалов, разработаны иные технологические процессы, похожие на только что описанный. Кристаллические датчики Холла не лишены некоторых недостатков. К ним, например, относится сравнительно большая температурная зависимость основных характеристик датчиков. Наблюдаются также отклонения от линейного хода зависимости холловской электродвижущей силы $\mathcal{E}$ от напряженности магнитного поля H, которое наступает при относительно сильных полях. Нарушение линейности осложняет измерения магнитных полей.

Пленочным датчикам также свойственны эти недостатки, но в значительно меньшей степени. Достаточно указать, что линейность $\mathcal{E}=f(H)$ у пленочных датчиков, изготавливаемых из InAs, не нарушается вплоть до полей в 20 000 эрст.

Как уже выше указывалось, датчики холл-эффекта используются в конструкциях различных устройств и приборов. Рассмотрим некоторые из них.

Магнитометр. Это — прибор, измеряющий напряженность магнитного поля. Так как холловская разность потенциалов $\mathcal{E}$ пропорциональна напряженности электрического поля H

$$\mathcal{E}=RIH\frac{1}{d},$$

[13] В. Н. Богомолов. Устройства с датчиками Холла и датчиками магнитосопротивления. Госэнергоиздат, М.—Л., 1961, стр. 67—69.

то, измеряя $\mathcal{E}$, мы, следовательно, тем самым измеряем H. Магнитометр состоит из датчика Холла и измерительного потенциометра. В зависимости от того, в каких условиях приходится измерять магнитное поле, определяется тип самого датчика. Допустим, измеряется H между полюсами электромагнита с зазором от нескольких миллиметров и больше. Для этой цели хорошо подходит кристаллический датчик. Предположим теперь, что нужно измерить H в очень тонком зазоре, меньше 1 мм. В такой зазор кристаллический датчик не войдет, поэтому приходится пользоваться пленочным датчиком, имеющим толщину от 10 до 200 мк.

Довольно часто бывает необходимым изучить топографию магнитного поля, т. е. зависимость H от координат. Для этой цели употребляются холловские датчики возможно малых размеров. Чем меньше размер датчика, тем более точно будет исследована топография поля. Изготавливаемые в настоящее время для этой цели пленочные датчики имеют площадь 10^{-2} мм (0.1×0.1 мм). Небольшая инерционность холл-эффекта дает возможность при помощи датчика измерять переменные магнитные поля до частот в 10^{12} гц. В принципе подобными датчиками можно измерять как очень малые ($H \cong 10^{-5}$ эрст.), так и весьма большие ($H \cong 10^{6}$ эрст.) поля.

Чувствительность датчиков находится в зависимости от их типов в пределах от 15 до 200 мкв/эрст. Регулировкой силы тока, текущего сквозь полупроводниковый слой, достигается разная чувствительность датчика. Последняя определяется практически уровнем шумов. Поэтому в пленочных датчиках достаточно надежные измерения целесообразно проводить в полях от 1 эрст. и выше.

Магнитометр, принцип действия которого был описан, — лишь один из вариантов прибора, предназначенного для магнитных измерений. Эти измерения проводятся далеко не в одинаковых условиях. Поэтому магнитометр для изучения переходных процессов в электрических машинах должен быть иначе сконструирован, чем тот же прибор для исследований, допустим, кривых намагничивания магнитных материалов и т. д. Точно так же различны и условия, предъявляемые к самому материалу датчика. Они в значительной мере зависят от целей, для которых предназначается измеритель магнитных полей.

Использование эффекта Холла для нужд практики выходит далеко за пределы одних лишь измерений магнитных полей. Датчики холл-эффекта, соответственно конструктивно оформленные, могут решать различные технические задачи.

Преобразователь постоянного тока в переменный. Датчик холл-эффекта устанавливается в зазор небольшого электромагнита, обмотка которого питается переменным током. Токовые электроды датчика включаются в цепь по-

стоянного тока, который нужно преобразовать. В зазоре электромагнита возникает переменное магнитное поле с частотой, равной частоте переменного тока. Поэтому на холловских электродах датчика также возникает переменная электродвижущая сила, по своей величине пропорциональная как напряженности магнитного поля, так и силе постоянного тока, текущего через датчик. Это напряжение с холловских электродов снимается и используется в соответствующей цепи.

Сильноточный амперметр. Этот прибор в принципе может измерять как сильные, так и слабые токи. Однако его целесообразно применять для измерения сильных токов, когда измерение обычными методами становится затруднительным. В сильноточном амперметре датчик присоединяется к какому-нибудь источнику постоянного напряжения, например к сухой батарее, вызывающей в цепи датчика постоянный ток. Магнитное же поле создается самим измеряемым током. С увеличением силы этого тока увеличивается и напряженность создаваемого им магнитного поля. В результате будет увеличиваться и холловская электродвижущая сила, которая пропорциональна величине магнитного поля измеряемого тока. Для усиления холловского сигнала датчики иногда соединяют друг с другом в батарею, что улучшает чувствительность амперметра.

Электрический ваттметр. Холловский датчик позволяет измерять мощность в цепях постоянного и переменного токов. В определенных условиях электродвижущая сила Холла, возникающая на поперечных электродах полупроводниковой пластинки датчика, пропорциональна мощности, поэтому измерение мощности фактически сводится к измерению холловской электродвижущей силы.

Защитные реле. Защитные механизмы, блокировочные устройства, всякого рода предохранители давно уже стали неотъемлемой частью разнообразных агрегатов. В последнее время для целей защиты стали применять реле с холловским датчиком. В качестве примера рассмотрим устройство защитного реле, предохраняющее электрическую установку от короткого замыкания. В это реле вмонтирован холловский датчик, в который ответвляется часть тока, питающего установку. Снимаемое напряжение с холловских электродов подается на электромагнитное реле. Поэтому, когда установке грозит короткое замыкание, т. е. ток, питающий ее, начинает бурно нарастать, так же бурно будет нарастать и ток, текущий через датчик. С такой же скоростью, следовательно, будет увеличиваться и холловская электродвижущая сила, вызывающая ток в электромагнитном реле. Когда сила этого тока превысит критическую величину, электромагнитное реле сработает, выключив при этом выключатели цепи, питающей установку.

Холловский микрофон. Между полюсами небольшого магнита на упругой подвеске укрепляется холловский датчик так, чтобы его плоскость была параллельна магнитным силовым линиям. Иными словами, в таком положении датчика его нормальная составляющая магнитного поля должна быть равна нулю. К токовым электродам датчика подается напряжение. Когда звуковые волны начинают колебать мембрану, ее колебания передаются датчику. Тот тоже начинает колебаться, и на холловских электродах возникает переменное напряжение с частотой, синхронной частоте колебаний мембраны. К холловским электродам подводятся провода, по которым начинает течь переменный ток, приводящий в действие динамик.

Здесь приведено описание принципов действия всего лишь шести устройств с холловскими элементами. Они не похожи друг на друга, но в каждом из них главной деталью является датчик холл-эффекта. По своей значимости в технике холловские датчики, по-видимому, уступают лишь полупроводниковым диодам и транзисторам. К настоящему времени уже разработано и создано несколько десятков приборов, в которых они выполняют главную роль. Одно лишь перечисление задач, решаемых при помощи этих приборов, может служить иллюстрацией важности датчиков холл-эффекта для науки и техники: измерение малых перемещений; измерение давлений; преобразование переменного тока в постоянный; измерение углов; модуляция и демодуляция электрических сигналов; гармонический анализ периодических электрических сигналов; усиление постоянного и переменного токов; генерирование сигналов переменного тока; исследование свойств магнитных материалов; суммирование электрических и магнитных величин; измерение разностей фаз (фазометр); измерение градиента магнитного поля; запись звука; автоматическое нахождение сторон света (компас).

Этот перечень задач, решаемых устройствами и приборами с датчиками Холла, далеко не исчерпывающий. Он приведен лишь для того, чтобы читатель мог составить себе представление о широте технических применений датчиков холл-эффекта.

§ 14. ЛЮМИНОФОРЫ

В одной из своих книг академик С. И. Вавилов писал: «Не нужно обладать особым даром предвидения, чтобы предсказать заранее то недалекое время, когда „холодный свет“ станет для каждого из нас столь же неизбежным и привычным предметом обихода, каким является электрическая лампа накаливания».[14] Эти слова уже давно нашли себе полное подтверждение.

---

[14] С. И. Вавилов. О «теплом» и «холодном» свете. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 76.

Холодный свет, испускаемый полупроводниковыми люминофорами, действительно стал необходимым, повседневным и обыденным явлением.

Люминофоры могут быть четко разделены на два класса. К первому классу относятся вещества с кристаллической структурой (кристаллофосфоры), способность свечения которых появляется лишь при введении в решетку атомов примесей постороннего вещества. Ко второму классу следует отнести главным образом органические соединения, люминесцентные свойства которых не зависят от структуры, а определяются свойствами образующих их молекул. Для техники особенно важны люминофоры, принадлежащие к первому классу, т. е. фактически полупроводники. У полупроводниковых люминофоров преобладает главным образом фосфоресценция, а у люминофоров, относящихся ко второму классу, — флуоресценция.

Введенные в решетку люминофора чужеродные атомы, получившие название активаторов, обусловливают как возникновение люминесценции, так и спектральный состав излучения. Вводя в решетку люминофора соответствующие примеси, можно менять спектральный состав люминесценции. Кроме того, активаторы определяют и длительность самого свечения. Так, например, вводя в ZnS примеси Cu, Mn, Sn, Ce, получают люминофор с длительным свечением, т. е. фосфоресцирующий люминофор. Вводя в тот же самый ZnS в качестве примеси атомы Ag, Ni, Co, Cd, получают флуоресценцию, т. е. свечение с небольшой продолжительностью.

В этой связи возникает вопрос о световой сумме люминофора. Под этим термином понимают полное количество световой энергии, которое излучает люминофор за время с момента прекращения возбуждения до окончания испускания люминесцентного свечения. Световая сумма никогда не может быть больше того количества лучистой энергии, которое было поглощено люминофором. Иначе говоря, выход люминесценции, т. е. отношение световой суммы L к поглощенной люминофором лучистой энергии L_0, всегда и во всех случаях меньше единицы. Выход люминесценции $\eta = \frac{L}{L_0}$ по существу представляет собой коэффициент полезного действия люминофора, характеризующий степень его совершенства в отношении величины отдаваемой обратно энергии.

Величина η для разных веществ различна. У некоторых люминофоров η очень мала. Полупроводниковые же люминофоры замечательны тем, что большую часть поглощенной световой энергии они излучают обратно; для них η близко к единице. Например, выход люминесценции для CaS, активированного висмутом, равняется 0.97.

Во всех рассмотренных нами случаях люминесценция продолжается в течение некоторого времени, а затем прекращается.

Люминофоры, обладающие подобной особенностью, называются люминофорами временного действия. В отличие от них существуют еще светосоставы постоянного действия, которые люминесцируют в течение продолжительного времени, доходящего иногда до десятков лет. Такое длительное свечение достигается тем, что в светосостав вводят небольшое количество радиоактивных препаратов, которые и являются источником возбуждения атомов люминофора.

Среди большого многообразия полупроводников лишь немногие используются для приготовления люминофоров. Наибольшее распространение получили люминофоры следующего состава: сульфиды (ZnS, CdS, CaS, SrS, MgS, BaS), оксиды (CaO, SrO, MgO, BaO), вольфраматы ($CaWO_4$, $CdWO_4$, $MgWO_4$) и соединения Zn_2SiO_4, $CdSiO_3$, CdB_2O_4, ZnB_2O_4, $MgSiO_3$. В каждое из этих веществ как активатор вводится какой-нибудь металл. Люминофор должен быть приготовлен из весьма чистых материалов, без каких бы то ни было загрязнений.

Хорошо разработанная технология приготовления всевозможных люминофоров с наперед заданными свойствами позволяет изготовлять люминофоры, которые под действием света запасают энергию, но не высвечиваются. Такой люминофор начинает излучать лишь после его предварительного «освещения» инфракрасными лучами, которые высвобождают электроны, захваченные ловушками, и забрасывают их в зону проводимости, откуда они затем падают на уровни активаторов, в результате чего и происходит высвечивание люминофора. Подобные люминофоры представляют большой практический интерес, так как позволяют освобождать запасенную ими энергию тогда, когда это необходимо.

Разработана технология изготовления и люминофоров, высвечивание которых «тушится» теми же инфракрасными лучами. Такой люминофор после световой зарядки высвечивается в течение некоторого времени. Однако стоит «осветить» его инфракрасными лучами, как высвечивание люминофора сразу же прекращается. В этом случае энергия возбуждения под действием инфракрасных лучей переходит не в световую энергию, а в тепловую.

Люминесценция всех люминофоров временного действия с течением времени затухает и в конце концов прекращается. И это понятно: люминофор не может отдать больше того, что он получил во время световой зарядки, ибо это противоречило бы закону сохранения и превращения энергии. Сам процесс затухания зависит от состава люминофора, от рода активатора и имеет свои закономерности. Температура люминофора оказывает заметное влияние как на интенсивность его свечения, так и на скорость высвечивания. С повышением температуры люминофор начинает ярче светиться, но вместе с тем скорее высвечивается. Его световая сумма при этом остается неизменной. При достаточно низкой температуре люминофор не излучает и вся запасенная энергия

возбуждения остается в нем в скрытом виде до тех пор, пока его температура не повысится.

Существует несколько способов нанесения люминофоров на поверхность предметов. Обычно люминесцирующий состав не очень сильно размельчается, и полученный порошок, состоящий из сравнительно крупных зерен, смешивается с какой-нибудь связующей средой: лаком, желатином, клеевой или масляной краской, шеллаком или другими веществами. Приготовленная кашицеобразная масса наносится на поверхность предмета. Иногда поверхность светосостава покрывается прозрачным лаком для предохранения светосостава от вредного атмосферного воздействия. Нередко светосостав вводят в пластмассу, и тогда изделие из такой пластмассы после световой зарядки начинает люминесцировать. Иногда светосоставом пропитываются ткани, вводят его в жидкости, стекла и приготовляют фосфоресцирующие краски.

Люминесцентные лампы. Все существующие виды тепловых источников света, включая лампы накаливания, чрезвычайно неэкономичны: более 90% излучения этих источников приходится на долю инфракрасного «света». Кроме того, спектральный состав излучения ламп накаливания заметно отличается от спектрального состава дневного света. Люминесцентные лампы отличаются высокой экономичностью. Они могут излучать свет практически любого, наперед заданного спектрального состава, определяющегося лишь свойствами люминесцентного состава.

Люминесцентная лампа, применяющаяся для освещения (так называемая лампа дневного света), представляет собой цилиндрическую стеклянную трубку, в которую с обеих сторон введены вольфрамовые электроды в виде спиралей. Внутренняя поверхность трубки покрыта тонким и равномерным слоем люминофора. В лампе откачан весь воздух; вместо него введены пары ртути с небольшим количеством аргона, давление которых порядка 4 мм рт. ст. Когда лампу включают в сеть, вольфрамовые спирали раскаляются и эмитируют электроны. Ускоряясь электрическим полем, электроны на своем пути возбуждают молекулы паров ртути. Последние начинают испускать ультрафиолетовое излучение. Одновременно с началом разряда автоматически отключается накал спиралей, в дальнейшем испускание электронов со спирали поддерживается самим разрядом.

Ультрафиолетовое излучение паров ртути, действуя на слой люминофора, возбуждает его и заставляет испускать достаточно равномерное видимое свечение вполне определенного спектрального состава.

Люминесцентный анализ. Наряду с химическим и спектральным анализами с успехом применяется и люминесцентный, который по чувствительности в несколько раз превосходит возможности химического анализа. Изучая спектральный состав излучения люминесцирующего вещества, можно очень

точно определить его химический состав. Кроме того, люминесцентный анализ вещества не сопровождается его изменением, что иногда происходит, например, при изучении методом спектрального анализа спектров излучения.

Люминесцентный анализ основан на том, что многие вещества под воздействием какого-нибудь возбуждающего излучения, например ультрафиолетового, испускают собственное свечение, спектральный состав и интенсивность которого характерны для каждого вещества в отдельности. Подобный метод позволяет, например, обнаружить присутствие 10^{-13} г флуоресцеина, растворенного в 1 см^3 воды. Облучение этого раствора ультрафиолетовыми лучами вызывает характерное зеленое свечение.

Этим же методом определяется содержание витаминов в продуктах, очень точно отличается один сорт муки от другого и т. д. При помощи люминесцентного анализа определяется степень порчи овощей, фруктов, мяса, рыбы, яиц и других продуктов, причем этот метод позволяет установить начало процесса порчи, что важно, например, при консервировании продуктов. Методом люминесцентного анализа устанавливается степень чистоты лекарственных препаратов, а в геологических изысканиях определяется состав горных пород. Люминесцентный анализ широко применяется в химической промышленности для установления состава и качества всевозможных реактивов. Он позволяет проводить сортировку оптического стекла, наждаков и многих других веществ. Многочисленны применения люминесцентного анализа в биологии, микробиологии и медицине, где, например, он играет немаловажную роль при диагностировании ряда заболеваний.

Наряду с другими методами дефектоскопии, люминесцентный метод превратился в важное средство обнаружения незаметных для глаз изъянов в разнообразных деталях. Исследуемая деталь погружается в нагретый раствор флуоресцирующего вещества. При наличии трещин в детали раствор проникает в них, и при просмотре в ультрафиолетовых лучах они обязательно обнаружатся.

Широко применяется люминесцентный анализ также в криминалистике и судебной медицине.

Сцинтилляционный счетчик. Для регистрации элементарных частиц в экспериментальной ядерной физике используются различные приборы, в том числе и сцинтилляционный счетчик, который особенно широко применяется на ранней стадии ядерных исследований, главным образом ввиду простоты устройства. В методе сцинтилляции ядерная частица, попадающая на поверхность люминофора, вызывает в месте попадания интенсивное свечение, хорошо улавливаемое глазом, если последний был предварительно адаптирован к темноте. Следует отметить, что с помощью сцинтилляционного счетчика были сделаны важные открытия в ядерной физике.

Основной деталью сцинтилляционного счетчика является тонкий экран из люминофора. На экран наводится объектив микроскопа с достаточно большим увеличением. Когда на флуоресцирующий экран счетчика падают частицы из исследуемого объекта, каждая из них вызывает на экране интенсивную вспышку, отчетливо наблюдаемую в поле зрения микроскопа. Число вспышек соответствует числу попадающих на экран частиц, которые, таким образом, можно подсчитать.

Если исследуется распад какого-нибудь радиоактивного вещества, то по числу сцинтилляций, т. е. по числу частиц, попадающих на экран, можно просто подсчитать и число частиц, испускаемых радиоактивным веществом. Для этого наблюдаемое число сцинтилляций множится на $4\pi/\varphi$, где φ — телесный угол, под которым виден флуоресцирующий экран из того места, куда помещен радиоактивный препарат.

В последнее время человеческий глаз в методе сцинтилляции заменяют электронным фотоумножителем, который точнее регистрирует число сцинтилляций.

Флуоресцирующие экраны. В различных областях науки и техники применяются приборы, одним из основных элементов которых является флуоресцирующий экран.

Рентгеновский аппарат. Уже давно для дефектоскопии ответственных деталей применяют метод рентгеновского просвечивания. В любой рентгеновской установке, которой пользуются для визуального просвечивания, обязательно имеется флуоресцирующий экран. Проходя через просвечиваемую деталь и попадая на экран, рентгеновские лучи заставляют его светиться. Интенсивность свечения экрана пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения. При просвечивании какой-нибудь металлической отливки уменьшается интенсивность рентгеновских лучей, проходящих через нее. Степень ослабления лучей зависит от однородности отливки. Рентгеновские лучи раковиной не поглощаются, поэтому под ней на экране будет наблюдаться более яркое свечение, чем под остальными частями отливки.

Так же широко применяется просвечивание рентгеновскими лучами в медицинской практике. «Освещая» ими человека, можно на флуоресцирующем экране наблюдать за состоянием внутренних органов. Рентгеновские лучи позволяют определять, например, места переломов костей и области нахождения инородных тел, диагностировать ряд заболеваний и т. д.

Электронный осциллограф. Для изучения различных колебательных процессов применяется катодный (электронный) осциллограф. Он состоит из радиотехнического устройства и катодной трубки, в которой имеется флуоресцирующий экран. Летящий в трубке электронный поток, попадая в какое-то место экрана, практически мгновенно заставляет его светиться. Если электронный пучок узкий, то на экране будет вырисовываться небольшое

светлое пятнышко. Когда осциллограф подключен к исследуемому объекту, в котором протекают какие-то колебательные процессы, электронный пучок не будет «стоять» на месте, а начнет «бегать» по экрану, «вырисовывая» на нем различные линии, отражающие характер и кинетику изучаемого процесса. Так как экран почти мгновенно начинает флуоресцировать в том месте, куда попадает электронный пучок, то эти линии хорошо видны и их можно фотографировать.

Телевизионная трубка. Важнейшей частью телевизора является телевизионная трубка с флуоресцирующим экраном, покрытым тонким слоем специального люминофора, свечение которого очень быстро затухает после прекращения возбуждения. Быстро бегающий по экрану электронный луч вычерчивает на нем светящиеся строки, интенсивность которых одинакова, и поэтому экран кажется равномерно освещенным. Когда телевизор начинает принимать телевизионную передачу, то радиосигналы или ослабляют, или усиливают электронный луч, в результате чего на экране возникают места с различной интенсивностью свечения. Различная степень ослабления электронного луча соответствует темным и светлым местам изображения, которое передается из телевизионной студии и которое мы видим на экране трубки.

Электронный микроскоп. С помощью этого прибора можно увидеть объекты, линейные размеры которых по крайней мере в 100 раз меньше объектов, наблюдаемых в самый сильный оптический микроскоп. Не вдаваясь в рассмотрение устройства микроскопа, заметим лишь, что электронный поток, исходящий из источника, проходит через исследуемый объект, частично рассеивается в нем и при помощи специальных электронных линз фокусируется на поверхность флуоресцирующего экрана, где и возникает изображение.

Экраны радиолокаторов. Флуоресцирующий экран также является важнейшей частью различных радиолокационных установок. Само наблюдение ведется путем просматривания экрана. В отличие от телевизионных трубок, в которых применяется люминофор, быстро затухающий после снятия возбуждения, экраны в радиолокационных устройствах покрыты слоем такого люминофора, свечение которого обладает большой длительностью.

Светящиеся составы. Широко применяются всевозможные светящиеся составы. Большое удобство, например, представляют часы с цифрами, нарисованными фосфоресцирующей краской. Ее употребляют также для покраски детских игрушек.

Специальные флуоресцирующие составы все шире проникают в театр. Ими расписывают отдельные элементы декораций, костюмы, головные уборы. Использование люминесцентных материалов в качестве изобразительного средства необычайно расширило возможности режиссера и художника, сделало некоторые постановки более эффектными и красочными. Ленинградский

физик Д. Н. Лазарев, много сделавший в этой области, рассказывает: «Первый спектакль, в котором были применены светящиеся краски и ультрафиолетовые приборы, состоялся в феврале 1939 г. Это была . . . „Сказка об Иванушке и Василисе Прекрасной“. . . В черном (ультрафиолетовом, — *М. С.*) свете до сих пор идут в этом спектакле сцены появления Змея-Горыныча и героический поединок с ним Иванушки. . . На сцене меркнет свет, и в полной темноте появляется восьмиметровое трехголовое чудовище со светящейся зеленой чешуей, красными глазами и огнедышащими языками. В конце пьесы Иванушка, достав заветный шлем и меч булатный, ведет со Змеем бой, отрубает ему все три головы, и Змей гибнет, рассыпаясь на сцене огненными искрами. Светящиеся краски сделали это зрелище чрезвычайно эффектным. . .

«Последним, показанным перед войной спектаклем, в котором светящиеся краски позволили по-новому решить реалистические задачи, была пьеса И. Луковского „Адмирал Нахимов“ в театре им. Ленинградского Совета (художник А. И. Константиновский). Из широкого окна корабельной кают-компании Нахимов с офицерами смотрят, как горит турецкая эскадра кораблей после знаменитого боя у Синопа. Горящие корабли были живописно изображены на полотне декорации. До обращения к технике черного света никакими красками и никаким цветным освещением не удавалось достигнуть эффекта. Картина оставалась мертвой и статичной. Светящиеся краски, с только что построенными тогда прожекторами черного света, внесли в изображение Синопского боя недостающую живость и динамику. Невидимый черный луч прожектора возбуждал ярчайшее свечение пламени, охватывающего корабли. Черные прожекторы то заслонялись, то снова светили в полную мощность своего невидимого света; черный луч переводился с одной части горящего корабля на другую. Все это создавало впечатление то затухающего, то загорающегося с новой силой пожарища. . .

«В том же спектакле, в картине, идущей при обычном освещении, были созданы с помощью светящихся красок эффекты разрывающихся вдали орудийных снарядов, посылаемых батареями Севастопольской обороны. Разрывы в виде маленьких облачков были написаны невидимой при обычном освещении голубой светящейся краской на декорации, изображающей небесную даль. Невидимый луч черного прожектора, направляемый то на одно, то на другое облачко, заставлял вспыхивать его на несколько секунд, создавая у зрителя впечатление разрывающихся вдали артиллерийских снарядов. Звуковое оформление боя дополняло это впечатление».[15]

---

[15] Д. Н. Лазарев. Ультрафиолетовая радиация. Госэнергоиздат, Л., 1950, стр. 16.

Большие возможности, таящиеся в люминесцентных материалах, привлекли к ним внимание художников. Живопись получила новые изобразительные средства.

Широкое применение нашли в технике светосоставы постоянного действия, которые в ряде случаев не могут быть заменены чем-нибудь другим. Так, например, цифры и указатели приборов, устанавливаемых на самолетах, танках и даже автомашинах, покрываются светящимся составом постоянного действия. При работе в условиях темноты можно прекрасно видеть показания приборов. Артиллерийские орудия, винтовки и пулеметы могут снабжаться прицелами, покрытыми светосоставом. Фосфоресцирующие стоп-сигналы, представляющие собой небольшие круглые диски, покрытые фосфоресцирующей краской, могут применяться в автомобильном транспорте. Фосфоресцирующей краской покрываются указатели опасных мест на дорогах.

Для чтения в темноте применяют специальные лупы, внутренняя поверхность которых покрывается светосоставом постоянного действия. Специальные фосфоресцирующие краски с большим временем высвечивания применяются для аварийного освещения. В случае прекращения подачи электроэнергии специальные щиты, покрытые фосфоресцирующей краской, излучают свет, интенсивность которого достаточна для ориентировки в помещении. Целесообразно применять фосфоресцирующие осветители в фотокомнатах и других помещениях, где нельзя пользоваться ярким светом.

Люминесцентный микроскоп. Некоторые исследуемые микрообъекты испускают собственное флуоресцирующее свечение под действием какого-нибудь возбуждающего агента: света, катодных, рентгеновских или ультрафиолетовых лучей. Так, например, хорошо флуоресцируют туберкулезные бактерии, бактерии проказы, дифтерии и ряд других. Флуоресцирующие бактерии прекрасно видны в микроскоп на темном фоне, поэтому при прочих равных условиях нужно меньшее увеличение микроскопа.

Для люминесцентной микроскопии применяется оптический микроскоп, к которому добавляется специальный осветитель, посылающий на рассматриваемый объект пучок ультрафиолетовых лучей.

Ночное видение. Проблемой видения в темноте ученые занимались много лет. Положительное ее разрешение стало возможным лишь после того, как физики научились управлять электронными потоками и создавать люминофоры с наперед заданными свойствами.

Существуют фосфоресцирующие составы, которые после предварительного освещения начинают ярко светиться лишь после того, как на них направить инфракрасные лучи. Если из такого люминофора приготовить фосфоресцирующий экран, а затем не-

которое время облучать его лучами видимого света, то экран запасет всю поглощенную энергию падающего света. После такой световой зарядки фосфоресцирующий экран приобретает способность испускать свет, причем особенно интенсивно под действием инфракрасных лучей. Последнее обстоятельство играет важную роль в приборах ночного видения. Существуют два типа приборов ночного видения, которые принципиально отличаются друг от друга.

Первый тип приборов схематически устроен так. Фосфоресцирующий экран вмонтирован в специальную оптическую систему, представляющую собой набор линз, предназначенных для проектирования на поверхность экрана изображения рассматриваемых предметов в инфракрасных лучах. Предварительно экран подвергается более или менее длительному световому облучению. Получив определенную дозу света, прибор готов к действию. Фосфоресцирующий экран в любой момент готов обратно отдать полученный им ранее свет, нужно лишь «осветить» его инфракрасными лучами.

Отраженные от предметов инфракрасные лучи попадают в оптическую систему прибора, при помощи которой на экране проектируется изображение данных предметов. Экран под действием инфракрасных лучей сразу же начинает светиться, а так как разные точки экрана освещаются инфракрасными лучами различной интенсивности вследствие отражения их от предмета, имеющего пространственные формы, то в свою очередь те же самые точки экрана будут излучать видимые лучи неодинаковой интенсивности в полном соответствии с формой и видом предмета — на экране появится четкое его изображение. Таков принцип действия прибора ночного видения, в котором используется экран из люминофора, превращающий невидимое инфракрасное излучение в видимый свет.

Второй, более совершенный тип прибора ночного видения основан на использовании внешнего фотоэффекта. В этих приборах, названных электронно-оптическими преобразователями, используется фотоэлемент и флуоресцирующий экран. Флуоресцирующие вещества могут испускать собственное свечение и при облучении потоком летящих электронов. Это свойство флуоресцирующего вещества широко применяется в ряде физических приборов, в том числе и в электронно-оптических преобразователях.

Рассмотрим схематическое устройство электронно-оптического преобразователя. Стеклянный цилиндр с двойными стенками имеет также два дна. По своему внешнему виду его можно сравнить со стаканами разных диаметров, помещенными один в другой. На внутреннее дно, как это показано на рис. 61, нанесен слой флуоресцирующего вещества — люминофора. На наружное дно со стороны флуоресцирующего экрана нанесены два металлических слоя: первый — полупрозрачная пленка серебра, хорошо пропускающая световые лучи, второй — слой цезия, весьма фото-

активного и чувствительного к инфракрасному излучению. Второе наружное дно электронно-оптического преобразователя служит фотокатодом.

Падающие на фотокатод инфракрасные лучи проходят сначала через оптическую систему из линз, прозрачных для инфракрасных лучей, потом через толщу стеклянного дна, затем пронизывают тончайший серебряный слой, падают на фоточувствительную пленку цезия и вырывают электроны — возникает обычный внешний фотоэффект. Число вырванных электронов, конечно, тем больше, чем интенсивнее лучи. Не будь этой важной закономерности, нельзя было бы, пользуясь электронно-оптическим преобразователем, видеть в темноте.

Рис. 61. Электронно-оптический преобразователь.
1 — экран; 2 — катод.

Для того чтобы появилось изображение, нужно «осветить» рассматриваемые предметы инфракрасным светом. Отраженные от предметов инфракрасные лучи попадают в объектив прибора, который проектирует на фотокатоде инфракрасное изображение предметов. Вследствие этого возникает внешний фотоэффект — с каждой точки цезиевой поверхности вылетают электроны, причем число фотоэлектронов будет строго пропорционально интенсивности света, падающего в данную точку. А так как разные точки поверхности фотокатода освещаются лучами различной интенсивности, то они будут испускать и разное число электронов.

Обычно под действием света электроны вылетают с поверхности фотокатода под всевозможными углами. Для получения изображения это не годится, и совершенно необходимо, чтобы вся масса электронов двигалась по прямым линиям, перпендикулярно к поверхностям фотокатода и флуоресцирующего экрана.

Для этого между цезиевой поверхностью и флуоресцирующим экраном создается электрическое поле высокого напряжения: к фотокатоду подводится провод от отрицательной клеммы источника напряжения, а к экрану — от положительной. Сильное электрическое поле в несколько тысяч вольт заставляет все электроны двигаться по прямым линиям. Инфракрасное изображение, спроектированное на наружное дно электронно-оптического преобразователя, создает электронное изображение — из разных точек цезиевого фотокатода вылетает различное число электронов, пропорциональное интенсивности света. Электронное изображение в неискаженном виде переносится на флуоресцирующий экран; те точки экрана, на которые падает большее число электронов,

светятся ярче, другие же точки, подвергшиеся ударам меньшего количества электронов, кажутся более темными. В целом же на экране будет ясно видно изображение предмета.

Приборы ночного видения, конечно, не могут передать ярких красок окружающих нас предметов, находящихся под естественным солнечным освещением, однако с их помощью достигается главная их цель — видение в полной темноте. Очевидно, что для видения в темноте, кроме описанного прибора, необходим еще прожектор, «освещающий» пространство инфракрасным светом. Только тогда отраженные от рассматриваемых предметов инфракрасные лучи, попадая в прибор, дадут возможность видеть освещенный ими участок.

§ 15. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ВЫПРЯМИТЕЛИ

Преобразование переменного тока в постоянный является важной проблемой в технике и народном хозяйстве. Например, некоторые чистые металлы получают электролитическим путем, пропуская через специальные ванны постоянный ток низкого напряжения. Гальванопластические покрытия также получаются при электролизе. Трамвай, троллейбус, электропоезд и некоторые другие машины потребляют лишь постоянный ток. Последний необходим и для зарядки аккумуляторов, число которых в стране огромно. Преобразование переменного тока в постоянный осуществляется и во многих радиотехнических устройствах. Почти 20% всей вырабатываемой в нашей стране электроэнергии потребляется в виде постоянного тока. Однако промышленные электростанции дают лишь переменный ток, из которого получают постоянный ток при помощи выпрямляющих устройств и выпрямителей разных конструкций: мотор-генераторов, мощных ртутных выпрямителей, выпрямительных электронных ламп. Все эти преобразователи имеют недостаточно высокий коэффициент полезного действия, и в зависимости от режима работы энергетические потери преобразования могут доходить до 30%, что в масштабах всей страны выражается огромными цифрами. Кроме того, упомянутые преобразователи требуют тщательного ухода за ними и периодического профилактического ремонта. Поэтому наряду с совершенствованием прежних методов уже сравнительно давно начали изыскиваться и новые пути выпрямления тока. Полупроводниковые выпрямители оказались существенным шагом вперед. Они обладают рядом достоинств, главные из которых: длительный срок службы, отсутствие движущихся частей и накальных цепей, высокий коэффициент полезного действия. Поэтому полупроводниковые выпрямители все более и более вытесняют другие выпрямляющие устройства.

Выпрямление тока происходит в некоторых полупроводниковых системах, состоящих из *p*- и *n*-полупроводников, когда

создается *p-n* переход. В полупроводниковых выпрямителях осуществляется непосредственный контакт электронного полупроводника с дырочным. Это достигается несколькими способами. Основной из них заключается в использовании свойства полупроводников приобретать тот или иной механизм электропроводности (дырочный или электронный) под влиянием введенных в них соответствующих примесей. Так можно создавать *p-n* переход в полупроводниковом веществе одного и того же химического состава, не прибегая к контакту двух различных полупроводников, что чрезвычайно осложнило бы решение всей задачи.

Полупроводниковые выпрямители, предназначенные для выпрямления переменного тока низких частот, от десятков до сотен герц, изготовляются из различных материалов. В настоящее время выпускаются селеновые, меднозакисные, германиевые и кремниевые выпрямители; раньше производились выпрямители из сернистой меди. Такое разнообразие типов выпрямителей объясняется тем, что они не одинаковы по своим параметрам и свойствам, а поэтому предназначаются для различных целей.

Селеновые выпрямители. Нелинейность характеристики селенового выпрямителя была обнаружена еще в 1876 г. Однако прошло более полувека, прежде чем он принял свою теперешнюю форму. Первые промышленные образцы селеновых выпрямителей появились в 1924 г.

Процесс производства селеновых выпрямителей состоит из нескольких стадий. Из мягкой стали типа Армко или алюминия штампуют круглые диски или квадратные пластины, служащие нижним электродом будущего выпрямительного элемента. Диаметр диска определяется типом выпрямителя, т. е. в конечном счете током, который должен протекать через него. Перед нанесением на нижний электрод селенового слоя поверхности дисков обрабатываются пескоструйным аппаратом для создания на них шероховатостей. Это нужно для лучшего сцепления селенового слоя с электродом. Затем стальные диски никелируются, а алюминиевые — покрываются тонким слоем висмута. При этом слои покрытия (никель или висмут) получаются тоже шероховатыми и к ним хорошо пристает селен, не давая больших по величине переходных сопротивлений. Селеновый слой можно наносить разными способами, в частности, методом испарения в вакууме. Этот процесс длится до тех пор, пока толщина слоя не станет равной 50—60 мк. Путем специальных технологических приемов удается получать равномерные по толщине слои.

В этой стадии изготовления выпрямительных элементов селен находится в аморфной модификации и его удельное сопротивление велико. В результате термической обработки селен кристаллизуется и вместе с тем его удельное сопротивление снижается до 10^3 ом · см. Затем на поверхность селенового слоя наносится верхний электрод из кадмия, висмута и олова. При этом, во-пер-

вых, создается второй электрод и, во-вторых, подготовляются условия для создания в толще селенового слоя *p-n* перехода.

После нанесения верхнего электрода выпрямительный элемент подвергается электрической формовке, которая заключается в том, что в течение нескольких часов сквозь него пропускается в обратном направлении постоянный ток. При этом происходит диффузия атомов кадмия из материала верхнего электрода в толщу селенового слоя и под самой поверхностью верхнего электрода возникает тонкий слой селенида кадмия. Последний в отличие от селена обладает электронным механизмом проводимости. Таким образом осуществляется непосредственный контакт дырочного полупроводника с электронным — селена с селенидом кадмия. Это приводит к образованию *p-n* перехода, и поэтому описываемая система приобретает выпрямляющие свойства. Наряду с этим методом изготовления селеновых вентилей существует и другой, отличающийся от первого тем, что *p-n* переход создается вблизи нижнего электрода. На рис. 62 изображена статическая вольтамперная характеристика селенового элемента.

Рис. 62. Статическая вольтамперная характеристика селенового вентиля.

Отдельные выпрямительные элементы собираются в столбики (рис. 63), которые, собственно, и представляют собой законченные выпрямляющие устройства. Обычно они помещаются в металлический шкаф, внутри которого собрана вся схема, и в таком виде выпускаются заводом. Маломощные селеновые выпрямители обычно выпускаются в виде таблеток.

Коэффициент полезного действия селеновых выпрямителей не превышает для лучших экземпляров 70%, их срок службы достигает 50 000 час. Допустимый ток нагрузки определяется площадью вентиля с учетом, что допустимая плотность тока равна примерно 25 ма/см². Обратные напряжения порядка 25 в на одну выпрямляющую пластину.

Меднозакисные выпрямители. Из медной пластины толщиной 1 мм штампуются диски нужных размеров с небольшим отверстием в центре для сборочного болта. Отштампованные диски тщательно очищаются и подвергаются (для полного обезжиривания меди) основательной промывке в 30%-ном растворе едкого натра и в проточной воде. Затем диски опускаются на 15 сек. в концентрированную азотную кислоту и 3—5 мин. моются

в проточной, лучше всего дистиллированной, воде. За промывкой следует сушка дисков на фильтровальной бумаге или в термостате.

Затем производится главная операция — окисление меди. Диски на подставке из жароупорной стали вводятся в электрическую печь, нагретую до температуры 1020—1040° С. Через некоторое время на наружных поверхностях дисков образуется тонкий слой закиси меди Cu_2O. Внутренние поверхности дисков, обращенные к подставке, из-за затрудненного допуска к ним кисло-

Рис. 63. Селеновые выпрямительные столбики.

рода воздуха практически не окисляются. Затем очень быстро подставка с медными дисками переносится во вторую печь, температура в которой 450—600° С. В этой печи диски выдерживаются несколько минут, вынимаются и охлаждаются проточной водой. Нанесением верхнего электрода завершается изготовление меднозакисного выпрямительного элемента.

В результате всех этих операций на медном диске образуется слой закиси меди, неидентичный по своим электрическим свойствам. Та его часть, которая непосредственно прилегает к диску, насыщается атомами меди и приобретает поэтому электронный механизм проводимости. Вторая половина слоя закиси меди насыщается атомами кислорода и вследствие этого приобретает дырочный механизм проводимости. Так создается система, состоящая из контактирующих друг с другом *p*- и *n*-полупроводников. Это вызывает возникновение *p-n* перехода (рис. 64), и система приобретает выпрямляющие свойства.

Изготовленные таким способом выпрямительные элементы собирают в столбики, из которых монтируют выпрямительные агрегаты.

В описанной конструкции активно используется лишь одна сторона медного диска, в то время как вторая выполняет роль электрода. Для экономии меди разработаны конструкции двухсторонних пластин. Как правило, из таких пластин собираются мощные выпрямители на большие токи. Обратные напряжения у купроксных шайб меньше, чем у селеновых, и не превышают 10 в, однако плотности токов здесь могут достигать 60 ма/см^2.

Германиевые выпрямители. В последние годы эти приборы широко вошли в технику. Их изобретение — крупный успех, достигнутый в результате совместной работы физиков и металлургов.

Для изготовления германиевых выпрямителей с высокими электрическими параметрами употребляется возможно более

Рис. 64. Схема строения меднозакисного вентиля.

Заштрихованная область — *p-n* переход.

чистый германий в виде монокристалла, обладающий электронным механизмом проводимости. О степени его чистоты судят по его удельному сопротивлению ϱ. Чем больше значение ϱ, тем чище вещество. Подобный монокристалл разрезается на небольшие тоненькие пластинки. В каждой из них нужно создать *p-n* переход. Это достигается введением в германий примесей элементов III группы периодической системы, сообщающих германию дырочный механизм электропроводности. Однако вся тонкость процесса заключается в том, что вводимые примеси должны проникнуть не на всю толщу германия, а лишь на некоторую глубину. Если примеси распределяются по всему объему, то весь кристалл приобретает дырочную проводимость.

Технологи научились вводить примеси так, что они проникают лишь на небольшую глубину толщи кристалла, благодаря чему образуется *p-n* переход.

Принципиально *p-n* переход в германии можно осуществить поразному и с помощью различных элементов III группы. В настоящее время наибольшее распространение получил следующий способ. Из монокристалла германия высокой чистоты с электронным механизмом проводимости приготовляют тонкую пластинку и к одной из ее поверхностей припаивают кусочек индия. Вплавление индия производится в условиях высокого вакуума или же в инерт-

ной атмосфере. Во время вплавления индия его атомы диффундируют широким фронтом на некоторую глубину германиевого кристалла, в результате чего на протяжении этой зоны германий приобретает дырочный механизм проводимости. Затем к обеим поверхностям кристалла подводятся и укрепляются токовые электроды, кристалл монтируется в специальный корпус. В процессе работы вентиль нагревается, поэтому выделяющуюся теплоту необходимо отводить. Это достигается воздушным обдувом или охлаждением вентиля проточной водой. В первом случае корпус вентиля имеет пластины-радиаторы, во втором — систему водяного охлаждения.

Германиевые вентили с воздушным охлаждением рассчитаны на работу при температуре окружающего воздуха от —40 до +50° С.

«Завод „Электровыпрямитель“ выпускает в настоящее время германиевые вентили с воздушным охлаждением на токи 30—75 а при максимально допустимом напряжении до 150 в. С водяным охлаждением на токи 200, 500 и 1000 а и максимальным напряжением до 150 в для 200-амперного вентиля, до 120 в для 500-амперного и до 100 в для 1000-амперного вентиля».[16]

Таблица 20

Параметры некоторых германиевых вентилей

Тип вентиля	Номинальный выпрямленный ток, а	Максимальная амплитуда обратного напряжения, в	Максимальный обратный ток, не более ма	Расход охлаждающей воды, л/мин.	Скорость охлаждающего воздуха, м/сек.
ВГ-50	50	150	20	—	5
ВГВ-200	200	150	50	2	—
ВГВ-500	500	120	100	3	—
ВГВ-1000	1000	100	50	4	—

В табл. 20 приводятся некоторые технические характеристики германиевых вентилей,[17] выпускаемых заводом «Электровыпрямитель».

Появление германиевых выпрямителей было крупным научным успехом, давшим ряду областей техники совершенно новые возможности. Достаточно сказать, что коэффициент полезного действия этих приборов достигает 98%. Это означает, что преобразование переменного тока в постоянный практически осуществляется без потерь. Современные типы германиевых вы-

[16] В. М. Тучкевич. Мощные полупроводниковые выпрямители. ЛДНТП, Л., 1964, стр. 29.

[17] Там же, стр. 31.

прямителей выдерживают обратные напряжения свыше 1000 в, а плотность прямого тока при напряжении в 1 в достигает у них 100 а/см². Они имеют большой срок службы, превышающий 10 000 час., малые габариты, обладают хорошей механической прочностью, удобны в обращении.

Изумительные электрические свойства германиевых выпрямителей обеспечивают им чрезвычайно широкое распространение. Над дальнейшим совершенствованием этих приборов работают крупнейшие физические лаборатории мира. В результате этого выпускаются все более улучшенные типы германиевых преобразователей тока.

Кремниевые выпрямители. Создание германиевых выпрямителей, казалось, надолго ослабит усилия исследователей в их поисках более совершенных веществ для выпрямления. Однако очень скоро были созданы выпрямители из кремния. С течением времени кремниевые выпрямители совершенствовались. В настоящее время промышленность выпускает десятки разнообразных их типов.

По сравнению с германиевыми кремниевые выпрямители обладают рядом преимуществ. Они, например, выдерживают более высокую рабочую температуру (до 180° С) и более высокое обратное напряжение (до 1000 в). При тех же самых размерах шайб кремниевые выпрямители позволяют снимать большие мощности.

Перегрев оказывает пагубное действие на полупроводниковые выпрямители. А между тем им часто приходится работать в жестких температурных условиях. Поэтому более высокие рабочие температуры кремниевых выпрямителей расширяют диапазон применения полупроводниковых выпрямителей.

В настоящее время завод «Электровыпрямитель», помимо мощных германиевых вентилей, производит также и диффузионные кремниевые вентили (ВКД). Основным выпрямляющим элементом здесь служит тонкая пластинка, вырезанная из монокристалла кремния. Получение *p-n* перехода в ней осуществляется методом диффузии соответствующих примесей.

Выпускаемые заводом кремниевые вентили типа ВКД рассчитаны на следующие номинальные выпрямленные токи: 10, 20, 50, 100, 200 а — с воздушным охлаждением и до 350 а — с водяным. Отдельные вентили можно собирать в блоки, создавая, таким образом, мощные выпрямительные агрегаты.

В СССР германиевые и кремниевые вентили были разработаны в Ленинградском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе под руководством профессора В. М. Тучкевича. Они находят себе все более широкое применение в нашем народном хозяйстве. Использование их в различных областях техники приносит не только большие удобства при их эксплуатации, но и колоссальную денежную экономию, выражающуюся в десятках миллионов рублей в год.

Несколько лет тому назад удалось сделать еще одно важное инженерное изобретение, основанное на ясном понимании процессов, протекающих в *p-n* переходах, и создать силовой управляемый вентиль. Этот прибор одновременно с выпрямлением позволяет регулировать силу выпрямленного тока и напряжение. Более подробное описание его действия приводится ниже в отдельном параграфе. В СССР управляемый силовой вентиль также создан под руководством В. М. Тучкевича. Управляемые вентили «открывают огромные возможности для построения установок не только выпрямляющих, но выполняющих и ряд других функций преобразования. Так, например, с их помощью можно преобразовать постоянный ток в переменный с частотой от нескольких герц до тысяч герц, трансформировать постоянный ток одного напряжения в постоянный ток другого напряжения, построить бесконтактные реле разного типа и решать многие важные и необходимые задачи сильноточной электротехники. Основой этих новых приборов — управляемых вентилей — является также полупроводниковая монокристаллическая пластинка, но не с одним, а с несколькими *p-n* переходами».[18] Как подчеркивает профессор В. М. Тучкевич, «для народного хозяйства эти приборы имеют гораздо более важное значение, чем простые выпрямительные вентили. Управляемые вентили сулят настоящий переворот в электротехнике. Экономический эффект от их внедрения в народное хозяйство, по предварительным подсчетам Института экономики Академии наук СССР, будет составлять не меньше пятисот миллионов за пятилетку».[19]

Выпрямители из других полупроводниковых материалов. Нетрудно понять, что полупроводниковым выпрямителям, как, впрочем, и многим другим приборам, приходится работать в самых разнообразных условиях. Не всегда эти условия приемлемы для германиевых и кремниевых преобразователей. Например, кремниевые преобразователи, не говоря уже о других, не могут нормально эксплуатироваться, если их температура превышает 180° С. Даже одно это обстоятельство заставляет физиков, химиков, инженеров думать о создании таких полупроводниковых выпрямителей, которые, нисколько не снижая своих параметров, могли бы работать при еще более высоких температурах. Совсем недавно начали выпускать, пока еще маломощные, выпрямители из арсенида (GaAs). По своим параметрам они хуже германиевых и кремниевых выпрямителей, но могут работать при температурах до 400° С. Кроме того, их можно применять при частотах до 10 000 мггц, что позволяет успешно использовать их в радио-

---

[18] Там же, стр. 32.

[19] В. М. Тучкевич. Выгодное содружество. Известия, 1966, 6 января.

электронной аппаратуре. По мнению специалистов, через несколько лет арсенид галлия приобретет широкое распространение; предполагают, что в 1966 г. на его долю будет приходиться примерно 16% общего потребления полупроводниковых материалов.

Разработаны еще два типа выпрямителей, работающих при высоких температурах: из фосфористого галлия (GaP) и карбида кремния (SiC).

Фосфористо-галлиевый диод способен, без ущерба для своих свойств, выдерживать температуры до 700° С. Это позволяет упростить радиоэлектронные устройства, работающие в неблагоприятных температурных условиях.

Выпрямитель из карбида кремния может эксплуатироваться при рабочих температурах до 1000° С. Карбид кремния — замечательный полупроводниковый материал. Можно предположить, что из него будут изготавливаться не только выпрямители, но и другие приборы.

Вольтамперные характеристики выпрямляющего вентиля.[20] Рассмотрим еще раз механизм основных процессов, протекающих в *p-n* переходе. Пусть концентрация примесей на границе областей *p* и *n* изменяется скачком (резкий *p-n* переход). Электроны из области *n* проникают в область *p*. Дырки из области *p* проникают в область *n*. Вследствие этих процессов область *n* заряжается положительно, а область *p* — отрицательно (рис. 65, *а* и *в*). Между областями *p* и *n* возникает контактная разность потенциалов и электрическое поле (рис. 65, *б*). Между областями *p* и *n* образуется тонкий переходной слой (*p-n* переход), в котором почти нет свободных электронов и дырок.

В *p-n* переходе вследствие ухода из него свободных электронов и дырок заряды атомов примесей (доноры в области *n* и акцепторы в области *p*) не скомпенсированы. Атомы примесей прочно «сидят» на своих местах и не двигаются под действием поля; поэтому в *p-n* переходе образуется двойной слой зарядов: положительный заряд доноров в области *n* и равный ему по абсолютной величине отрицательный заряд акцепторов в области *p*. Вне *p-n* перехода, т. е. в глубине областей *p* и *n*, электрического поля нет: в области *n* положительные заряды доноров скомпенсированы зарядами свободных электронов, в области *p* отрицательные заряды акцепторов скомпенсированы зарядами дырок.

Из области *n* в область *p* могут попасть лишь те электроны, энергия которых превышает высоту потенциального барьера. Вследствие теплового движения атомов в областях *p* и *n* возникают

---

[20] Эта часть параграфа, а также §§ 16, 17, 18 и 19 написаны Л. С. Берманом.

пары электрон—дырка. Если, например, в p-области образовалась пара электрон—дырка и электрон за время жизни, т. е. до рекомбинации с дыркой, успел дойти до p-n перехода, то электрическое поле вытолкнет его в область n. При отсутствии внешнего напряжения поток электронов из области n в область p уравновешивается встречным потоком электронов. В p-n переходе есть также два встречных потока дырок, обусловленных аналогичными физическими процессами. Встречные потоки дырок также уравновешиваются. Поэтому при отсутствии внешнего напряжения ток через p-n переход равен нулю.

Рис. 65. Область p-n перехода при отсутствии внешнего напряжения.

а — граница p- и n-областей; *б* — распределение потенциала ψ, V_k — высота потенциального барьера; *в* — распределение плотности объемного заряда ρ, d — толщина p-n перехода.

Пусть к вентилю приложено обратное напряжение $V_{обр}$ — минус к области p и плюс к области n (рис. 66, *а*). В этом случае высота потенциального барьера увеличивается на величину приложенного напряжения (рис. 66, *б*), возрастает также и электрическое поле в p-n переходе. Внешнее напряжение отталкивает электроны глубже внутрь области n, а дырки глубже внутрь области p. Атомы примесей, как уже было отмечено, не двигаются под действием поля, поэтому происходит расширение двойного слоя зарядов: увеличивается положительный заряд доноров в области n и отрицательный заряд акцепторов в области p (рис. 66, *в*).

При обратном напряжении свыше нескольких десятых долей вольта поток электронов из области n в область p уменьшается до нуля, так как энергия электронов уже недостаточна для преодоления возросшего потенциального барьера. По той же причине уменьшается до нуля и поток дырок из области p в область n. Поток электронов из области p в область n и встречный поток дырок из области n в область p, обусловленные возникновением пар электрон—дырка, не зависят от внешнего напряжения. Токи, создаваемые этими потоками, складываются. Через p-n переход идет малый обратный ток.

Пусть теперь к вентилю приложено прямое напряжение $V_{пр}$ (минус к области n и плюс к области p). В этом случае высота по-

тенциального барьера уменьшается на величину приложенного напряжения, что облегчает прохождение электронов в область p, а дырок — в область n. В результате p-n переход отперт, и через него пойдет прямой ток. В этом режиме происходит сужение двойного слоя зарядов (толщина p-n перехода уменьшается).

Рис. 66. Область p-n перехода при обратном напряжении.

а — включение обратного напряжения $V_{обр}$; *б* — распределение потенциала Ψ; высота потенциального барьера между областями p и n равна $V_{обр}+V_k$; *в* — распределение плотности объемного заряда ρ, d_1 — толщина p-n перехода.

Описанный механизм и определяет вольтамперную характеристику полупроводникового вентиля, которая может быть выражена приближенной формулой

$$I = I_0 (e^{aV} - 1), \qquad (2)$$

где I — ток диода; V — напряжение, приложенное к диоду; I_0 — ток насыщения диода (физический смысл этого названия поясняется ниже); a — параметр, зависящий от температуры; при комнатной температуре $a=39$ в$^{-1}$.

На рис. 67 (кривая *1*) изображена вольтамперная характеристика диода, рассчитанная согласно формуле (2). При $V=0$ из формулы (2) получаем $I=0$. При обратном напряжении ($V<0$) свыше нескольких десятых долей вольта $e^{aV}\approx 0$ и $I=-I_0$, т. е. обратный ток достигает значения I_0, которое не зависит от напряжения (отсюда название «ток насыщения»). При подаче прямого напряжения ($V>0$) прямой ток резко возрастает.

Рис. 67. Вольтамперная характеристика плоскостного германиевого диода.

1 — теоретическая; *2* — экспериментальная (прямые и обратные ветви характеристик даны в разных масштабах).

Вольтамперная характеристика реального диода несколько отличается от теоретической. При увеличении пропускного напряжения прямой ток сначала резко возрастает, а затем растет почти линейно (рис. 67, кривая *2*). Это объясняется тем, что при больших прямых токах напряжение, приложенное к диоду, падает главным образом вдоль толщи полупроводника, а не на *p-n* переходе, и возрастание прямого тока определяется сопротивлением материала полупроводника. Обратный ток в диоде из германия близок к току I_0 (рис. 67, кривая *2*), а в диодах из кремния и арсенида галлия — значительно больше тока I_0 и возрастает при увеличении обратного напряжения (насыщение обратного тока отсутствует). Как указывалось выше, обратный ток обусловлен возникновением пар электрон—дырка под действием теплового движения атомов, поэтому он очень сильно зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника. Так, например, в диоде из кремния ($\Delta E\approx 1.1$ эв) обратный ток на несколько порядков меньше, чем в диодах из германия ($\Delta E\approx 0.7$ эв), а в диодах из арсенида галлия ($\Delta E\approx 1.4$ эв) — на несколько порядков меньше, чем в диодах из кремния (при равной площади *p-n* перехода и равной температуре).

При некотором критическом значении обратного напряжения $V_{проб}$ обратный ток резко возрастает — происходит электрический пробой диода. Это явление обусловлено лавинной ионизацией в сильном электрическом поле *p-n* перехода.

Возрастание обратного тока может привести к перегреву и гибели вентиля. Однако, если в схеме предусмотрено ограничение тока до такой величины, что рассеиваемая мощность не превышает допустимого значения, то электрический пробой безопасен для диода.

Диоды, предназначенные для работы в области электрического пробоя, называются *стабилитронами*, или *опорными диодами*. Они используются для стабилизации напряжения. Величина напряжения пробоя, которое равно напряжению стабилизации, для стабилитронов, выпускаемых отечественной промышленностью, лежит в пределах от 5.6 до 180 в.

§ 16. ВАРИКАПЫ

Ранее было показано, что изменение напряжения, приложенного к *p-n* переходу, приводит к изменению заряда в нем. Таким образом, *p-n* переход действует как емкость. Эта емкость связана с образованием потенциального барьера между областями *p* и *n*, поэтому она называется *барьерной емкостью*. В отличие от емкости обычного конденсатора, которая постоянна и не зависит от приложенного напряжения, барьерная емкость зависит от напряжения. Это позволяет использовать полупроводниковый диод как емкость, управляемую напряжением. Диоды, предназначенные для работы в качестве управляемых (переменных) емкостей, называются *варикапы*.

На рис. 68 приведена зависимость барьерной емкости от запирающего напряжения для некоторых сплавных диодов. При увеличении запирающего напряжения величина емкости уменьшается. Барьерная емкость может иметь высокую добротность. При отпирании диода его емкость шунтируется малым сопротивлением отпертого диода, при этом добротность емкости резко уменьшается. Поэтому на варикапы подается, как правило, запирающее напряжение.

Фотоварикапы. Величина емкости полупроводникового фотоэлемента определенным образом зависит от интенсивности падающего на его поверхность лучистого потока. Это обстоятельство дало возможность использовать вентильные фотоэлементы еще и в качестве управляемых светом емкостей. Фотоэлемент, используемый для указанной цели, получил название *фотоварикапа*.

Любой полупроводниковый фотоэлемент может работать в одном из двух режимов — фотодиодном и вентильном. При

работе в условиях первого режима к фотоэлементу в запирающем направлении прикладывается внешнее напряжение, и такой фотоэлемент называется фотодиодом. Второй, уже ранее рассмотренный режим, называется вентильным. Он характерен тем, что выводы от фотоэлемента замыкаются на внешнюю нагрузку $R_н$, и при освещении фотоэлемента в его цепи обнаруживается электрический ток, а на нагрузке $R_н$ выделяется электрическая мощность. Вентильный режим — это обычный режим, в условиях которого фотоэлемент работает как преобразователь лучистой энергии в электрическую.

Рис. 68. Зависимость барьерной емкости $C_б$ от запирающего напряжения $V_{обр}$ для сплавных германиевых диодов.

1 — диод Д7Б. *2* — диод Д7Ж.

Фотоварикап может работать как в фотодиодном, так и в вентильном режимах. Как известно, с увеличением интенсивности лучистого потока возникающая на выводах фотоэлемента электродвижущая сила $\mathcal{E}$ сначала быстро увеличивается, а затем ее возрастание начинает отставать от возрастания интенсивности лучистого потока. Поэтому при малых световых потоках фотоварикап целесообразно использовать в вентильном режиме. В тех случаях, когда приходится иметь дело с большими световыми интенсивностями и фототок значительно превышает темновой ток, фотоварикап должен работать в фотодиодном режиме.

Фотоварикапы используются для усиления слабых токов; в логических схемах, переключаемых светом; для световой на-

стройки колебательных контуров и селективных RC-цепочек и в ряде других схем, число которых с каждым годом увеличивается.

§ 17. ТУННЕЛЬНЫЕ ДИОДЫ

Туннельный диод так же, как и обычный полупроводниковый диод, содержит один p-n переход, получаемый вплавлением. Так, например, в n-германий производится вплавление индия. Для изготовления обычных (выпрямительных) диодов

Рис. 69. Область p-n перехода вырожденного полупроводника.

Расположение энергетических зон:
а — при отсутствии внешнего напряжения; *б* — при действии обратного напряжения; *в* — при действии прямого напряжения.
1 — обратный туннельный ток; *2* — прямой туннельный ток. Заштрихована область энергий, в которой уровни заполнены электронами.

используется германий с удельным сопротивлением порядка 1 ом · см и выше. Для изготовления же туннельных диодов используется низкоомный германий с удельным сопротивлением порядка 0.001 ом · см. Такой полупроводник называется вырожденным. В вырожденном полупроводнике p-n переход обладает новыми свойствами по сравнению с обычным p-n переходом в невырожденном полупроводнике.

Рассмотрим особенности p-n переходов в полупроводниках с высокой концентрацией примесей (в вырожденных полупроводниках). При увеличении концентрации примесей в полупроводнике толщина p-n перехода уменьшается. Так, в обычном германиевом диоде толщина p-n перехода порядка 10^{-4} см, а в туннельном диоде — порядка 10^{-6} см. Высота потенциального барьера при

повышении концентрации примесей возрастает. В обычном диоде она порядка половины ширины запрещенной зоны, а в туннельном диоде — несколько больше ширины запрещенной зоны (рис. 69, *а*). Вследствие малой толщины *p-n* перехода туннельного диода в нем даже при отсутствии внешнего напряжения имеет место сильное электрическое поле (порядка 10^6 в/см). В тонком *p-n* переходе оно приводит к появлению так называемого туннельного эффекта, сущность которого заключается в следующем. Пусть частица с полной энергией E приближается к потенциальному барьеру высотой V_0 и шириной d_0 (рис. 70). Если энергия частиц превышает высоту барьера, то, согласно законам классической механики, она перейдет через этот барьер. Если же энергия частицы меньше высоты потенциального барьера, то она отразится от этого барьера. Согласно же законам квантовой механики, в случае, если энергия частицы меньше высоты потенциального барьера, но ширина барьера мала, есть некоторая вероятность того, что эта частица не отразится от барьера, а «просочится» сквозь него без изменения своей энергии. Такой переход частицы сквозь потенциальный барьер называется туннельным, так как частицы проходят как бы по туннелю под потенциальным барьером.

Рис. 70. Туннельное прохождение частицы сквозь потенциальный барьер.

1 — отражение; *2* — движение частицы; *3* — туннельное прохождение.

В туннельных диодах даже при отсутствии внешнего напряжения имеет место вырывание электронов полем (холодная эмиссия) и их туннельный переход из валентной зоны области *p* сквозь запрещенную зону в зону проводимости области *n* без изменения энергии. Этот поток электронов создает ток холодной эмиссии (обратный туннельный ток, см. рис. 69, *а* и *б*, стрелка *1*). В туннельном диоде имеется также встречный поток свободных электронов из области *n* сквозь запрещенную зону в область *p* без изменения энергии. Этот поток электронов создает прямой туннельный поток (см. рис. 69, *а*, стрелка *2*). При отсутствии внешнего напряжения эти два встречных потока электронов равны, и ток диода равен нулю (рис. 71).

При действии обратного напряжения энергетические зоны сдвигаются так, как показано на рис. 69, *б*. Электрическое поле в *p-n* переходе увеличивается, что приводит к возрастанию обратного туннельного тока. Прямой туннельный ток уменьшается до нуля, так как электроны из области *n* не могут переходить в область *p* на уровни с той же энергией. Ток диода отрицателен.

При действии прямого напряжения электрическое поле в *p-n* переходе уменьшается. Уже при малых прямых напряжениях холодная эмиссия становится невозможной и обратный туннельный ток уменьшается до нуля. Поэтому при малых прямых напряжениях преобладает прямой туннельный ток. Ток диода в этом

Рис. 71. Вольтамперная характеристика туннельного германиевого диода.

1 — туннельный ток диода, равный разности прямого и обратного туннельного токов; *2* — прямой ток диода, обусловленный диффузией; *3* — полный ток туннельного диода.

случае положителен. При увеличении прямого напряжения прямой туннельный ток уменьшается до нуля, так как вследствие сдвига энергетических зон электроны из области *n* не могут переходить в область *p* на уровни с той же энергией (рис. 69, *в*). Таким образом, уже при малых прямых напряжениях туннельный ток диода становится равным нулю. При дальнейшем увеличении прямого напряжения начинает идти обычный прямой ток диода, обусловленный диффузией (рис. 71, кривая *2*). Кроме того, в области минимума тока имеется еще некоторый избыточный ток, природа которого в настоящее время не ясна. Полный ток туннельного диода складывается из туннельного тока, тока диффузии и избыточного тока (рис. 71, кривая *3*).

Таким образом, на вольтамперной характеристике туннельного диода имеется участок с отрицательным сопротивлением. Для получения отрицательного сопротивления достаточно приложить небольшое постоянное напряжение, что обеспечивает малую мощность рассеивания в диоде.

Туннельный переход электронов из области *p* в область *n* и обратный переход происходят практически безынерционно. Поэтому туннельный диод является высокочастотным прибором. Он широко используется в диапазоне высоких и сверхвысоких частот в схемах усиления малых сигналов, генерации синусоидальных и релаксационных колебаний, в переключающих схемах и т. д.

§ 18. ТРАНЗИСТОРЫ

Устройство и принцип действия транзистора. Основной частью транзистора является тонкая пластинка монокристаллического полупроводника (обычно германия или кремния) с двумя *p-n* переходами, расположенными на противоположных сторонах пластинки на небольшом расстоянии друг от друга (рис. 72). Так же, как и при изготовлении диодов, *p-n* переходы могут быть созданы, например, вплавлением индия в пластинку *n*-германия — базу транзистора. К пластинке полупроводника и к *p*-областям (эмиттеру и коллектору) припаиваются выводы. После этого транзистор помещают в корпус. Если к транзистору не приложено внешних напряжений, то токи в нем отсутствуют.

Пусть теперь между эмиттером и базой приложено небольшое постоянное напряжение $V_э$ (порядка нескольких десятков долей вольта), отпирающее эмиттерный переход (рис. 73, *а*), а между коллектором и базой приложено постоянное напряжение $V_к$ (порядка нескольких вольт или нескольких десятков вольт), запирающее коллекторный переход. Под действием отпирающего напряжения дырки из эмиттера проходят в область базы, а электроны из базы проходят в эмиттер (аналогично тому, как это происходит в полупроводниковом диоде). Концентрация дырок в *p*-области (эмиттере) значительно превышает концентрацию электронов в *n*-области (базе), поэтому поток дырок из эмиттера в базу значительно превышает поток электронов из базы в эмиттер. При дальнейшем рассмотрении этот поток электронов учитываться не будет.

Благодаря малой толщине базы лишь незначительная часть дырок, вошедших в базу через эмиттерный переход, рекомбинирует в базе с электронами, создавая тем самым ток через вывод базы. Бо́льшая же часть дырок, вошедших в базу через эмиттерный переход (порядка 95—99%), проходит через базу и попадает на коллектор, создавая ток коллектора.

Обычно база транзистора представляет собой однородный полупроводник с постоянной концентрацией примесей. В этом случае электрическое поле в базе отсутствует. Что же заставляет дырки

Рис. 72. Схематическая конструкция плоскостного транзистора *p-n-p* со сплавными *p-n* переходами.

1 — кристалл *n*-германия (база транзистора); *2* — наплавки из индия; *3* — область *p* (эмиттер); *4* — область *p* (коллектор); *5* — вывод базы; *6* — вывод эмиттера; *7* — вывод коллектора; *8* — стеклянные изоляторы; *9* — корпус.

двигаться от эмиттера к коллектору? На границе базы с коллектором нет дырок, так как электрическое поле коллекторного перехода втягивает их в коллектор. На границе же базы с эмиттером

Рис. 73. Схема действия транзистора.

а — типа *p-n-p*; *б* — типа *n-p-n*.
$V_э$ — постоянное напряжение между базой и эмиттером; $V_к$ — постоянное напряжение между базой и коллектором; $I_э$, $I_б$, $I_к$ — соответственно токи эмиттера, базы и коллектора.

концентрация дырок определяется величиной прямого напряжения на эмиттерном переходе. Таким образом, в области базы существует градиент концентрации дырок, который и заставляет дырки течь от эмиттера к коллектору, т. е. оттуда, где их больше.

Выше был рассмотрен принцип действия транзистора типа *p-n-p*, однако применяются и транзисторы типа *n-p-n*, у которых база имеет дырочную проводимость, а коллектор и эмиттер — электронную проводимость (рис. 73, *б*). Принцип действия транзистора *n-p-n* полностью аналогичен принципу действия транзистора *p-n-p*. В транзисторе *n-p-n* на эмиттер подается относительно базы отрицательное напряжение, а на коллектор относительно базы — положительное напряжение. По действием отпирающего напряжения электроны из эмиттера проходят в область базы. Незначительная часть этих электронов рекомбинирует с дырками в базе, большая же часть электронов проходит через базу и попадает на коллектор, создавая ток коллектора.

Вольтамперные характеристики транзистора. На рис. 73 показана такая схема включения транзистора, в которой база является общей точкой — схема с общей базой. Токи транзистора однозначно определяются напряжениями на его выводах, поэтому, зная ход вольтамперных характеристик для одной из схем включения, можно определить их ход для другой схемы включения.

Рассмотрим ход вольтамперных характеристик для схемы транзистора типа *p-n-p* с общим эмиттером (рис. 74), так как именно эта схема чаще всего применяется в усилительной технике. Подадим на базу отрицательное напряжение (рис. 74, *а*), которое отпирает эмиттерный переход. Пусть на коллектор также подано отрицательное напряжение, причем выполняется соотношение $|V_к| > |V_б|$; тогда коллекторный переход заперт (на коллекторе минус относительно базы). В этом режиме большая часть дырок, вошедших из эмиттера в базу, доходит до коллектора, и ток коллектора лишь немного меньше, чем ток эмиттера. Ток базы равен разности между током эмиттера и током коллектора

$$I_б = I_э - I_к. \qquad (3)$$

При увеличении напряжения коллектора (по абсолютной величине) ток коллектора возрастает лишь незначительно (рис. 74, *б*). Этот участок вольтамперных характеристик называется активной областью, так как в этом режиме транзистор может усиливать электрические сигналы.

При некотором критическом значении напряжения коллектора ток его резко возрастает вследствие лавинного пробоя в коллекторном переходе. Этот участок вольтамперных характеристик называется областью электрического пробоя.

При уменьшении напряжения коллектора до значения $|V_к| = |V_б|$ напряжение на коллекторном переходе станет равным нулю. При дальнейшем уменьшении напряжения коллекторный переход отпирается и через него начинает идти прямой ток, который направлен навстречу току дырок из эмиттера в коллектор,

что приводит к уменьшению общего тока коллектора. Этот участок вольтамперных характеристик называется областью насыщения. При напряжении на коллекторе, близком к нулю, ток коллектора изменяет свое направление и становится отрицательным.

Рис. 74. Вольтамперные характеристики транзистора *p-n-p* для схемы с общим эмиттером.

а — схема включения транзистора *T* типа *p-n-p* (положительные направления токов показаны стрелками); *б* — зависимость тока коллектора от напряжения коллектора (при различных напряжениях базы): *1* — область насыщения; *2* — активная область, *3* — область электрического пробоя; *в* — зависимость тока базы от напряжения базы в активной области.

В активной области изменение напряжения коллектора мало влияет на величину тока коллектора и базы. В этом режиме вольтамперные характеристики ток базы—напряжение базы, измеренные при различных напряжениях коллектора, практически совпадают и могут быть с достаточной точностью представлены не семей-

ством кривых, а одной кривой (рис. 74, *в*). При увеличении напряжения базы ток базы возрастает.

Если же при заданном напряжении базы напряжение коллектора уменьшится настолько, что коллекторный переход отопрется, то это приведет к резкому возрастанию тока базы.

Транзисторные усилители. При работе в активной области вольтамперных характеристик транзистор может усиливать электрические сигналы. Рассмотрим вначале механизм усиления в схеме с общей базой (рис. 73, *а* и 75, *а*). Одним из важнейших параметров транзистора является его коэффициент уси-

Рис. 75. Основные усилительные схемы на транзисторе.

а — схема с общей базой; *б* — схема с общим эмиттером; *в* — схема с общим коллектором. *Т* — транзистор типа *p-n-p*; *Э* — вывод эмиттера; *Б* — вывод базы; *К* — вывод коллектора; e_c — эдс входного сигнала; $R_н$ — сопротивление нагрузки.

ления по току α, равный отношению малого приращения тока коллектора $\Delta I_к$ к малому приращению тока эмиттера $\Delta I_э$

$$\alpha = \frac{\Delta I_к}{\Delta I_э}. \qquad (4)$$

Эта величина измеряется в схеме с общей базой, причем при изменении тока напряжение коллектора поддерживается постоянным, т. е. отсутствует нагрузка в цепи коллектора. Величина α зависит от тока эмиттера. Типичная зависимость α от $I_э$ (при постоянном напряжении коллектора) приведена на рис. 76. Таким образом, для схемы с общей базой коэффициент усиления по току меньше единицы, он может достигать 0.95—0.99.

Используя формулы (3) и (4), получаем соотношение для приращения токов транзистора

$$\Delta I_б = \Delta I_э - \Delta I_к = \Delta I_э (1 - \alpha). \qquad (5)$$

Пусть, например, α=0.95. Тогда при $\Delta I_э$=100 мка из формул (4) и (5) получаем $\Delta I_к$=95 мка и $\Delta I_б$=5 мка.

На коллектор можно подавать напряжение от нескольких вольт до нескольких десятков вольт (максимальное напряжение коллектора приводится в паспорте транзистора, оно меньше напряже-

ния электрического пробоя); для нормальной же работы транзистора достаточно иметь на коллекторе относительно базы лишь 0.1—0.2 в. Поэтому в цепь коллектора может быть включено высокое сопротивление нагрузки $R_н$. Если последовательно с постоянным напряжением $V_э$ включить источник сигнала $e_с$, то на сопротивлении нагрузки может быть получено усиление по напряжению и по мощности. В схеме с общей базой через источник сигнала проходит весь ток эмиттера, поэтому усиление по току отсутствует. Работа этой схемы аналогична работе ламповой схемы с общей сеткой.

Рис. 76. Зависимость коэффициента усиления по току от тока эмиттера в схеме с общей базой при постоянном напряжении коллектора (значения тока эмиттера даны в логарифмическом масштабе).

В схеме с общим эмиттером (рис. 75, *б*) через источник сигнала проходит только ток базы, который значительно меньше тока коллектора. Коэффициент усиления по току в схеме с общим эмиттером (при постоянном напряжении на коллекторе) определяется из формулы

$$K_т = \frac{\Delta I_к}{\Delta I_б} = \frac{\alpha}{1-\alpha}. \qquad (6)$$

Так, например, при $\alpha = 0.95$ из формулы (6) получаем $K_т = 19$. Таким образом, схема с общим эмиттером позволяет получить усиление как по току, так и по напряжению, поэтому коэффициент усиления по мощности в схеме с общим эмиттером значительно выше, чем в схеме с общей базой. Схема с общим эмиттером широко используется в транзисторных усилителях. Работа этой схемы аналогична работе ламповой схемы с общим катодом.

Ток базы транзистора значительно больше, чем ток сетки приемно-усилительной радиолампы. Поэтому для схемы транзисторного усилителя с общим эмиттером входное сопротивление должно быть значительно ниже, чем для лампового усилителя с общим катодом. Для повышения входного сопротивления транзисторного усилителя используется схема с общим коллектором (эмиттерный повторитель), который является общей точкой схемы по переменному напряжению сигнала (рис. 75, *в*). Работа этой схемы аналогична работе катодного повторителя. Переменное напряжение на сопротивлении нагрузки (выходное напряжение) лишь немного меньше напряжения сигнала (входного напряже-

ния) и совпадает с ним по фазе. Напряжение между базой и эмиттером транзистора равно разности входного и выходного напряжения и составляет лишь несколько процентов от входного напряжения. Поэтому изменение тока базы будет значительно меньше, чем для случая, когда все входное напряжение приложено между базой и эмиттером, а входное сопротивление соответственно выше. Для схемы с общим коллектором входное сопротивление может быть порядка нескольких десятков килоом и выше, в то время как для схемы с общим эмиттером оно порядка 1 ком.

§ 19. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАЮЩИЕ ДИОДЫ

Управляемый или переключающий диод *p-n-p-n* представляет собой полупроводниковый прибор с тремя последовательно соединенными *p-n* переходами (рис. 77, *а*). Он состоит как бы из двух транзисторов: транзистора типа *p-n-p* и транзистора типа *n-p-n*, соединенных между собой так, как показано на рис. 77, *б*. Область *p* (*1*) является эмиттером транзистора *p-n-p*,

Рис. 77. Схемы переключающего диода.

а — четырехслойный переключающий диод *p-n-p-n*; *б* — его транзисторный аналог.
T_1 — транзистор *p-n-p*; $Э_1$ $Б_1$, $К_1$, — эмиттер, база и коллектор транзистора *n-p-n*.
T_2 — транзистор *n-p-n*; $Э_2$, $Б_2$, $К_2$ — эмиттер, база и коллектор транзистора *n-p-n*.

а переход $П_1$ является его эмиттерным переходом. Область *n* (*4*) является эмиттером транзистора *n-p-n*, а переход $П_3$ является его эмиттерным переходом. Переход $П_2$ является коллекторным переходом для обоих транзисторов.

Пусть на переключающий диод подано напряжение так, как показано на рис. 77. Тогда на переходы $П_1$ и $П_3$ подается отпирающее напряжение, а на переход $П_2$ — запирающее.

Очевидно, что через все три *p-n* перехода протекает одинаковый ток *I*. В то же время можно рассматривать ток через переход $П_2$, как состоящий из трех токов: 1) части тока эмиттерного перехода $П_1$, которая достигает перехода $П_2$ (напомним, что переход $П_2$

является коллекторным переходом для обоих транзисторов); эта составляющая равна $\alpha_1 I$, где α_1 — среднее значение параметра α для транзистора *p-n-p*; 2) части тока эмиттерного перехода $П_3$, которая достигает перехода $П_2$; эта составляющая равна $\alpha_2 I$, где α_2 — среднее значение параметра α для транзистора *n-p-n*; 3) обратного тока перехода $П_2$, равного $I_к$. Полный ток через переход $П_2$ равен сумме этих трех составляющих

$$I = \alpha_1 I + \alpha_2 I + I_к. \tag{7}$$

Отсюда получаем формулу для тока I

$$I = \frac{I_к}{1 - (\alpha_1 + \alpha_2)}. \tag{8}$$

На рис. 78 изображена вольтамперная характеристика переключающего диода *p-n-p-n*. При увеличении напряжения V

Рис. 78. Вольтамперная характеристика переключающего диода *p-n-p-n*.

Рис. 79. Управляемый переключающий диод *p-n-p-n*.

возрастает $I_к$ — обратный ток перехода $П_2$, что приводит к возрастанию тока через диод (см. формулу (8)). Возрастание же тока I в свою очередь увеличивает α_1 и α_2 (см. рис. 76), что ведет к дальнейшему возрастанию тока I. Таким образом, оба эти процесса — возрастание тока через диод и возрастание величины $\alpha_1 + \alpha_2$ — взаимно стимулируют друг друга.

Наконец, при некотором напряжении $V_{пер}$, называемом напряжением переключения, величина $\alpha_1 + \alpha_2$ становится равной единице; при этом ток через диод резко возрастает — диод отпирается. Для ограничения тока последовательно с диодом должно быть включено сопротивление. После отпирания диода ток через него определяется величиной сопротивления, включенного последовательно с диодом (формула (8) перестает быть справедливой),

а падение напряжения на диоде $V_{ост}$ значительно меньше напряжения переключения и обычно не превышает $1.5 \div 2.0$ в.

При уменьшении тока через диод до значений, меньших, чем ток выключения $I_{выкл}$, диод запирается.

При подаче на диод напряжения обратной полярности переходы $П_1$ и $П_3$ заперты, а переход $П_2$ отперт. В этом режиме вольтамперная характеристика переключающего диода аналогична

Рис. 80. Вольтамперные характеристики управляемого переключающего диода *p-n-p-n* ($I_{б_3} > I_{б_2} > I_{б_1} > 0$).

обратной вольтамперной характеристике обычного полупроводникового диода.

В описанном выше переключающем диоде нельзя управлять напряжением переключения, поэтому такой диод называется неуправляемым. Неуправляемые переключающие диоды применяются для генерирования релаксационных колебаний, для коммутации тока и т. д.

Управляемый переключающий диод отличается от неуправляемого наличием вывода базы (рис. 79).

Если цепь базы разомкнута ($I_б=0$), то вольтамперная характеристика управляемого диода аналогична вольтамперной характеристике неуправляемого диода (рис. 80, кривая *1*). Пусть теперь на базу подано напряжение, которое отпирает эмиттерный переход $П_3$. При увеличении тока базы возрастает ток эмиттерного перехода $П_3$ (так же, как и в обычном транзисторе), а вместе с током возрастают значения α_1 и α_2. Поэтому при протекании

тока базы величина $(\alpha_1+\alpha_2)$ станет равной единице при меньшем напряжении, чем при отсутствии тока базы; а это значит, что напряжение переключения будет меньше, чем при отсутствии тока базы. Так, например, току базы $I_{б_1}$ соответствует напряжение переключения $V_{пер_1}$ (рис. 80, кривая *2*). При увеличении тока базы напряжение переключения уменьшается (рис. 80, кривые *3* и *4*).

После того как переключающий диод отперт, ток базы уже не управляет током диода. При уменьшении тока до величины, меньшей тока выключения $I_{выкл}$, диод запирается.

Управляемые переключающие диоды применяются главным образом как управляемые выпрямители.

§ 20. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ

С момента изобретения первого полупроводникового фотоэлемента прошло сравнительно немного лет. За этот небольшой отрезок времени полупроводниковая электроника проделала блестящий путь. Исследователи многих стран продуктивно поработали над тем, чтобы поставить на службу науке и технике замечательные электрические свойства полупроводников. Их достижения во многом определились успехами, достигнутыми теоретической физикой. На фундаменте ее открытий практическая фотоэлектроника сумела разрешить ряд важных технических проблем. Понимание природы процессов, протекающих на границе *p*- и *n*-полупроводников, дало возможность создать фотоэлементы с высокими фотоэлектрическими свойствами. Лучшие их типы в большом количестве выпускаются промышленностью. Массовый, во все возрастающем объеме выпуск фотоэлементов оправдан тем, что с каждым годом все более и более расширяются области применений фотоэлектрических устройств. Современный технический прогресс, непосредственно связанный с интенсивным развитием автоматики, в значительной степени обусловлен успехами и достижениями практической и теоретической электроники и в какой-то мере фотоэлектронной техники.

Фотоэлементы в наше время стали одним из самых распространенных, важных и подчас незаменимых приборов. Благодаря широкому внедрению их в технику зазвучало кино, стал безопасным труд рабочего, автоматизированы многие производственные процессы, стала возможной передача на дальние расстояния изображений, телеграмм, осуществлено телевидение, значительно расширены зрительные возможности человеческого глаза, могущего теперь при помощи электронно-оптических преобразователей видеть в полной темноте, и т. д.

На многих ответственных участках производства фотоэлемент заменил человека. В металлургической промышленности он осуществляет управление двигателями прокатных станов, контроли-

рует качество отливок и участвует в ряде других технологических циклов. При помощи фотоэлемента надежно осуществляется контроль над большим числом производственных операций. Фотоэлементы выполняют многочисленные функции: сортируют всевозможные изделия, отбраковывают недоброкачественную продукцию, регулируют движение транспорта, следят за правильным горением топлива, регулируют температуру печей, автоматически включают и выключают уличное освещение и свет бакенов, заменяют швейцаров, несут надежную, недремлющую охрану, вызывают сиделку к тяжело больному, сигнализируют о начавшемся пожаре, предупреждают аварии на железнодорожном транспорте и т. д.

Внедрение в наше народное хозяйство разнообразных фотоэлектрических устройств совершенствует нашу технику и поднимает ее на более высокую ступень.

Так же широко используются фотоэлементы и в научной практике. Применение фотоэлектрических приборов и схем в исследовательской лаборатории оказывается исключительно эффективным. Важнейшие, ранее трудно разрешимые методические задачи получают с помощью фотоэлектрических устройств изящное и простое решение. Многие научные проблемы оказываются разрешимыми или получают толчок к дальнейшему развитию в результате открытия ряда новых явлений, благодаря применению фотоэлектрических методов исследования. Существуют целые отрасли науки, в которых фотоэлементы оказались незаменимым инструментом при исследовании новых явлений природы. Применение фотометров с фотоэлементами, электронных умножителей, использующих принцип усиления фототока за счет вторично-электронной эмиссии, счетчиков фотонов и других чувствительных фотоэлектрических устройств позволило за последние годы получить новые данные о ядерных процессах, о свечении верхних слоев атмосферы, о рассеянии света молекулами, о строении галактики и о целом ряде других вопросов.

Широкое внедрение фотоэлектрических методов в научную и заводскую практику, в технику транспорта, связи и строительства, применение фотоэлементов в кино и телевидении привело к интенсификации научной работы в области фотоэлектроники. За последние десятилетия появилось большое количество крупных работ по исследованию и применению фотоэффекта, повлекших за собой создание новых фотоэлементов и фотоэлектрических устройств.

К важнейшим успехам, несомненно, следует отнести введение в фотоэлектронику принципа вторично-электронного усиления, благодаря которому стало возможным осуществление фотоэлектронных умножителей и изобретение мощных полупроводниковых фотоэлементов с высоким значением коэффициента полезного действия.

Крупные успехи фотоэлектроники, обусловленные, с одной стороны, интенсивным развитием техники и возникающими в процессе этого новыми требованиями, а с другой, — развитием и углублением научных знаний, привели к необычайно широкому использованию фотоэлементов.

Существует сравнительно много типов фотоэлементов, но по принципу своего действия они делятся всего лишь на два класса. К первому классу относятся все типы фотоэлементов, основанные на внешнем фотоэффекте, — вакуумные и газонаполненные, ко второму — полупроводниковые фотоэлементы с запирающим слоем, иначе еще называемые вентильными, чрезвычайно выгодно отличающиеся от всех остальных видов фотоэлектрических устройств тем, что под действием излучения они вырабатывают довольно значительную собственную электродвижущую силу, достигающую в ряде случаев на прямом солнечном свете десятых долей вольта.

Для того чтобы более наглядно представить себе важность этого факта, обратимся для сравнения к внешнему и внутреннему фотоэффектам. Первый положен в основу устройства вакуумных и газонаполненных фотоэлементов, второй — фотосопротивлений. Для получения заметных электрических токов в фотоэлементах с внешним фотоэффектом недостаточно одного воздействия света. Между фотокатодом и анодом необходимо создать нужной величины электрическое поле, обеспечивающее попадание всех эмитируемых электродов на анод. Поэтому эти фотоэлементы работают при условии обязательного включения в электрическую цепь фотоэлемента источника постоянного напряжения — сухой батареи или аккумулятора. Без источника напряжения вакуумные и газонаполненные фотоэлементы работать не могут и превращаются, следовательно, в совершенно бесполезные приборы.

Аналогичное положение существует также и у фотосопротивлений, у которых под воздействием поглощенного света возникают носители заряда, не вылетающие наружу, как в предыдущем случае, а остающиеся в самой толще полупроводникового слоя. Понятно, что освобожденные светом электроны и дырки приобретают способность хаотически перемещаться во всей массе вещества. Однако никакого тока при этом наблюдаться не будет. Для того чтобы в фотосопротивлении возник фототок, необходимо также прибегнуть к постороннему источнику электрического поля, соединив для этой цели один конец фотосопротивления с положительным полюсом батареи, а другой — с отрицательным.

Необходимость привлечения постороннего источника напряжения объясняется тем, что ни фотоэлементы с внешним фотоэффектом, ни фотосопротивления не вырабатывают под влиянием падающего излучения собственных электродвижущих сил. Излучение освобождает электроны, но последующая их «утилизация» может

быть осуществлена лишь при содействии источников постоянного напряжения.

В отношении фотоэлементов с внешним фотоэффектом это утверждение, строго говоря, не совсем точно. Падающее на фотокатод излучение приводит к эмиссии с его поверхности фотоэлектронов. При отсутствии внешнего электрического поля некоторая их часть, притом совершенно незначительная, попадает на анод, что и обусловливает возникновение некоторой фотоэлектродвижущей силы. Но ее величина столь исчезающе мала, что практически можно считать ее равной нулю.

Совершенно иная картина наблюдается в случае вентильного фотоэффекта. Если составить замкнутую цепь, куда будет входить вентильный фотоэлемент и гальванометр, а затем направить световой поток на фоточувствительную поверхность фотоэлемента, в цепи возникнет электрический ток. Разорвав цепь и продолжая освещать фотоэлемент, мы обнаружим на его клеммах некоторую электродвижущую силу, достигающую сравнительно больших значений. Создавая под действием излучения собственную электродвижущую силу, вентильные фотоэлементы, таким образом, позволяют осуществлять непосредственный переход лучистой энергии в электрическую. В этом заключается принципиальное отличие вентильных фотоэлементов от других фотоэлектрических устройств.

Подобное свойство полупроводниковых фотоэлементов делает их исключительно ценными и важными приборами с богатейшими возможностями и перспективами. В частности, создание кремниевых фотоэлементов с высоким коэффициентом полезного действия вплотную приблизило решение проблемы превращения энергии солнечного излучения непосредственно в электрическую в чисто энергетических целях.

Перейдем теперь к описанию конструкции вентильных фотоэлементов. Эффективность работы фотоэлемента в значительной степени обусловливается тем, сколько созданных светом пар достигнет контактного слоя. Чрезвычайно важно, чтобы при всех прочих равных условиях их число было бы максимальным. Это весьма существенное обстоятельство и определяет характер конструктивного построения фотоэлемента. Последний должен быть сделан таким образом, чтобы мигрирующие пары могли беспрепятственно подходить к *p-n* переходу. Осуществление этого условия может быть реализовано одним из двух способов. Первый предусматривает такую конструкцию фотоэлемента, в котором подвергается воздействию излучения непосредственно *p-n* переход и прилегающие к нему области полупроводника. Второй способ заключается в том, что освещается вся фоточувствительная область полупроводника, под которой располагается *p-n* переход, а еще ниже — второй слой полупроводника, обладающий противоположным механизмом проводимости. В этом случае пары электрон—

дырка создаются излучением в верхнем полупроводниковом слое. Для того чтобы максимальное число носителей достигло *p-n* перехода, необходимо, чтобы толщина верхнего слоя l была бы меньше диффузионной длины L. В противном случае, когда $l > L$, к *p-n* переходу сумеют подойти лишь те носители, которые создаются ослабленным лучистым потоком в области, непосредственно примыкающей к *p-n* переходу, протяженностью порядка L. Все носители, возникающие в той части полупроводникового слоя, который простирается от *p-n* перехода на расстояние больше L, «погибают», т. е. рекомбинируют, а следовательно, в возникновении фотоэлектродвижущей силы никакого участия не принимают.

Поэтому для изготовления высококачественных фотоэлементов применяют такое фоточувствительное полупроводниковое вещество, у которого диффузионная длина неосновных носителей имеет как можно большее значение. В качестве примера укажем, что у закиси меди L порядка 10^{-4} см, в то время как у германия она достигает 1 мм. Известно, что меднозакисные и селеновые фотоэлементы обладают невысокой интегральной чувствительностью. Это, помимо всего, определяется еще и тем, что у Cu_2O и Se диффузионная длина невелика, а поэтому не все генерируемые излучением носители достигают *p-n* перехода.

Перед исследователями стоит трудная задача создания полупроводникового вещества с большой диффузионной длиной L. Над решением этой задачи работают многие физики и химики.

Меднозакисные, селеновые и сернистосеребряные фотоэлементы имеют примерно одинаковое конструктивное построение. В каждом конкретном случае, разумеется, могут быть те или иные отклонения. Может, например, изменяться форма фотоэлемента, материал, из которого он построен, его размеры, способы нанесения верхнего электрода, вывод токовых электродов, армировка, но они не меняют общего характера строения фотоэлемента.

Конструктивно фотоэлемент должен быть построен таким образом, чтобы по возможности вся фоточувствительная поверхность полупроводникового слоя подвергалась воздействию излучения. Поэтому упомянутые выше фотоэлементы изготовляются следующим образом. Сначала выштамповывается так называемый нижний электрод, представляющий собой металлическую пластинку толщиной от 1 до 2 мм. Форма пластинки не имеет никакого принципиального значения и определяется лишь назначением фотоэлемента. Нижний металлический электрод выполняет две функции. Во-первых, он является электродом, при посредстве которого осуществляется контакт с полупроводником и фотоэлектрической цепью. Во-вторых, он служит держателем хрупкого и тонкого полупроводникового слоя. Поэтому он должен быть механически прочным. На него наносится тонкий слой того или иного полупроводника. Затем пластинка с нанесенным на него полупроводнико-

вым слоем подвергается специальной обработке. Цель этой обработки заключается в том, чтобы создать в толще полупроводника *p-n* переход, который образуется в результате осуществления одного из двух процессов. Первый из них заключается в том, что прилегающий к нижнему металлическому электроду слой полупроводника обогащается атомами металла или вступает в химическую реакцию с материалом электрода. Это приводит к тому, что нижняя область полупроводникового слоя приобретает механизм проводимости, противоположный верхнему. Когда эта цель достигнута, на наружную поверхность полупроводникового слоя у большинства типов вентильных фотоэлементов наносится верхний сплошной металлический электрод, представляющий собой тонкий полупрозрачный слой металла. Как известно, тонкие металлические слои обладают способностью пропускать сквозь себя свет. Через

Рис. 81. Структура вентильного фотоэлемента.

1 — нижний металлический электрод; *2* — электронный (дырочный) полупроводниковый слой; *3* — дырочный (электронный) полупроводниковый слой; *4* — верхний металлический полупрозрачный электрод. Заштрихованная область — *p-n* переход.

такие слои можно легко рассматривать предметы. Если такой слой нанести на гладкое стекло, то в отраженном свете оно будет вести себя как зеркало, а в проходящем — через него можно свободно рассматривать окружающие предметы.

Иногда обработка полупроводникового слоя с целью создания в нем *p-n* перехода проводится тогда, когда нанесен верхний металлический электрод. Бывают и такие случаи, когда полупроводник обрабатывается в отсутствие обоих электродов. Последние создаются уже после образования в полупроводниковом слое *p-n* перехода. При изготовлении некоторых фотоэлементов *p-n* переход образовывается в процессе нанесения электрода.

Из сказанного становится ясной структура вентильного фотоэлемента (рис. 81).

Подобная конструкция дает возможность максимально использовать фоточувствительную поверхность полупроводникового слоя. В том случае, когда конструкция фотоэлемента построена таким образом, что падающее излучение освещает *p-n* переход сбоку; фоточувствительная поверхность фотоэлемента ограничивается небольшой площадью.

Все типы фотоэлементов отечественного производства и подавляющее большинство заграничных построены в соответствии

с вышеуказанным принципом, обеспечивающим максимальную рабочую поверхность полупроводникового слоя.

Металлическая подложка с нанесенным на нее обработанным полупроводниковым слоем и верхним полупрозрачным электродом помещается в пластмассовую или эбонитовую оправку с окошком для света. В оправку вмонтированы две токовые клеммы. Одна из них соединяется с нижним электродом, другая — с верхним.

Для предохранения наружной поверхности полупроводникового слоя от вредного влияния атмосферного воздуха он иногда покрывается прозрачным лаком. При этом весьма важно, чтобы пленка лака была прозрачна в той области спектра, на которую рассчитан данный фотоэлемент. Некоторые типы фотоэлементов помещаются в маленькую стеклянную колбочку, из которой откачивается воздух, или же она наполняется каким-нибудь инертным газом.

Если фотоэлемент изготовлен из хорошо проводящего полупроводникового вещества, например кремния или германия, то верхний электрод может быть выполнен в виде кольца при условии, что фоточувствительная поверхность имеет форму диска или прямоугольной рамки. Конечно, могут быть и другие решения.

Фотоэлементы, выпускаемые в Советском Союзе, как правило, имеют форму диска, заключенного в эбонитовую оправку с двумя токовыми клеммами.

Падающий на поверхность фотоэлемента лучистый поток частично отражается от полупрозрачного металлического электрода и частично поглощается им. Часть потока, прошедшая через электрод, поглощается в прилегающем к нему полупроводниковом слое. В результате в этом слое возникают пары электрон—дырка. Электроны концентрируются на электроде, покрывающем полупроводниковый слой, у которого электронный механизм проводимости, а дырки — на электроде дырочного полупроводника. Между нижним и верхним электродами возникает разность потенциалов, величина которой до определенного предела будет возрастать по мере увеличения интенсивности лучистого потока. Замкнув электроды фотоэлемента внешней цепью, можно создать условия для протекания в ней электрического тока.

Для наиболее рационального использования фотоэлемента, а кроме того, правильного расчета фотоэлектрической цепи и самой схемы необходимы точные сведения о всех его свойствах — электрических, оптических и иных. Каждый тип фотоэлемента характеризуется рядом параметров и характеристик, определяющих не только его свойства, но и пределы его применения в той или иной области. К важнейшей характеристике фотоэлемента следует отнести его интегральную чувствительность и спектральную характеристику. Ранее уже указывалось, что под интегральной чувствительностью фотоэлемента понимают величину фототока, который течет к короткозамкнутой цепи фотоэлемента при падении

на него единицы потока лучистой энергии, состоящей из волн различной длины и соответствующей по своему спектральному составу излучению вольфрамовой лампы, нить которой накалена до температуры 2840° К.

Таким образом, интегральная чувствительность K — это отношение фототока к падающему на фотоэлемент световому потоку Φ, т. е.

$$K = \frac{I_{кз}}{\Phi}.$$

Рис. 82. Световые характеристики вентильного фотоэлемента при различных нагрузочных сопротивлениях.

Следует, однако, иметь в виду, что фототок I, протекающий во внешней цепи, уже при сравнительно малых Φ перестает линейно возрастать с ростом Φ. При не очень больших световых потоках ток короткого замыкания фотоэлемента практически линейно зависит от Φ. Когда в цепь фотоэлемента включено внешнее сопротивление, тогда эта линейность нарушается. С ростом величины лучистого потока Φ ток во внешней цепи фотоэлемента I будет также возрастать, но медленнее, чем возрастает Φ. Это происходит потому, что с ростом Φ уменьшается сопротивление запирающего слоя r. Отступление от линейности тем более заметно, чем больше величина сопротивления во внешней цепи фотоэлемента $R_н$ (рис. 82).

Фотоэлементы с запирающим слоем выгодно отличаются от вакуумных фотоэлементов с внешним фотоэффектом величиной своей интегральной чувствительности, что иллюстрируется следующими данными:

Фотоэлементы	Максимальная интегральная чувствительность, мка/лм
С внешним фотоэффектом	150
Меднозакисные	100
Селеновые	600
Сернистосеребряные	8000
Серноталлиевые	11000
Германиевые	30000
Кремниевые	35000

Выше, при определении понятия интегральной чувствительности, было отмечено, что она измеряется, когда источник света имеет

температуру 2840° К. Подобная оговорка заключает в себе четкий физический смысл. Дело в том, что распределение энергии в спектре излучающего источника зависит от его температуры. Кроме того, о чем более подробно будет сказано ниже, фотоэлемент из того или иного полупроводникового вещества не в одинаковой мере «чувствует» различные спектральные участки. Все это вместе взятое приводит к тому, что световые потоки, одинаковые по величине, но полученные от источников с различными температурами, вызовут в замкнутой цепи фотоэлемента различные по величине фототоки. Во избежание этого при определении понятия интегральной чувствительности принято подчеркивать определенность температуры светового источника.

Такой же важной характеристикой любого фотоэлемента является его спектральная чувствительность, которая характеризует величину фототока, возникающего от действия единицы лучистого потока определенной длины волны. Или, давая более точное определение, спектральная чувствительность фотоэлемента K_λ определяется отношением фототока короткого замыкания $I_{кз}$ к падающему на фотоэлемент потоку Φ_λ монохроматического излучения

$$K_\lambda = \frac{I_{кз}}{\Phi_\lambda}.$$

Знание спектральной чувствительности для какой-нибудь конкретной длины волны в большинстве случаев бывает недостаточным. Необходимо знать распределение чувствительности по спектру, т. е. спектральную характеристику. Из сказанного должно быть ясно, что спектральная характеристика отражает характер зависимости силы фототока, возникающего в цепи короткозамкнутого фотоэлемента, от воздействия на него лучистых потоков различных длин волн. Спектральная характеристика каждого фотоэлемента изображается в виде графика. Знание спектральной характеристики фотоэлемента совершенно необходимо в ряде случаев, когда принцип работы фотоэлектрической схемы основан на использовании селективных свойств фотоэлемента. Если спектральная характеристика известна, это значит, что, по существу, известны все необходимые для работы оптические данные. Кроме того, зная распределение спектральной чувствительности по спектру, можно с легкостью рассчитать ту силу тока, которая возникает в цепи фотоэлемента при падении на него лучистого потока от любого источника излучения, если, конечно, известен закон распределения энергии по спектру.

В течение последних лет внимание физиков было сконцентрировано на получении фотоэлементов из новых материалов, обладающих значительной интегральной чувствительностью. При этом ставилась дополнительная задача — как можно больше расширить спектральную характеристику фотоэлемента, чтобы он чувство-

вал не только всю видимую часть спектра, но и возможно больше невидимую — инфракрасную и ультрафиолетовую.

Увеличение интегральной чувствительности и расширение спектральной характеристики фотоэлемента имеют колоссальное значение. У фотоэлемента, чувствующего значительную часть инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра, были бы очень широкие возможности применения в самых разнообразных областях техники. Таких фотоэлементов еще не существует, поэтому понятна борьба за расширение спектральной характеристики фотоэлемента в сторону инфракрасной части спектра, так как температурные источники света посылают излучение, у которого максимум энергии лежит в инфракрасной области.

Рис. 83. Частотные характеристики некоторых вентильных фотоэлементов.

Фотоэлектрические процессы, протекающие в вентильных фотоэлементах, обладают заметной инерционностью, которая сказывается на форме их частотных характеристик. Эта инерционность возникает главным образом вследствие того, что вентильные фотоэлементы имеют собственную емкость, значительно большую, чем емкость фотоэлементов с внешним фотоэффектом. Поэтому при падении на вентильный фотоэлемент переменного светового потока с какой-то частотой ν возникающий фототок I зависит от ν; с увеличением частоты ток уменьшается. Для разных фотоэлементов характер этого уменьшения различен (рис. 83).

Сильное уменьшение отдачи большинства вентильных фотоэлементов при увеличении частоты ограничивает их применение, когда приходится работать с переменными световыми потоками сравнительно большой частоты, например в звуковом кино. Однако, несмотря на инерционность, несколько лет тому назад в порядке эксперимента сернотоллиевые фотоэлементы успешно применялись для звуковоспроизведения в некоторых ленинградских кинотеатрах.

Первый по времени вентильный фотоэлемент был изготовлен из закиси меди и в течение ряда лет имел некоторое применение. Почти одновременно с ним был изобретен селеновый фотоэлемент, который получил значительно более широкое распространение и не только не потерял своего значения в наши дни, но даже принадлежит к числу наиболее распространенных полупроводниковых фотоэлектрических приборов, нашедших себе многообразное применение в ряде технических и научных областей.

Селеновые фотоэлементы в Советском Союзе выпускаются несколькими организациями. Это в какой-то мере сказалось на технологии их изготовления, которая едина в своих главных чертах, но отличается в деталях.

В принципе всякий вентильный фотоэлемент представляет собой систему, состоящую из металлической подложки, тонкого слоя полупроводника и верхнего металлического полупрозрачного электрода. В процессе изготовления вентильного фотоэлемента обязательно должен быть создан *p-n* переход, который может локализоваться либо в районе подложки, либо в районе верхнего полупрозрачного металлического электрода. В зависимости от местонахождения *p-n* перехода фотоэлемент называется соответственно «заднестеночным», или «тыловым», и «переднестеночным», или «фронтальным». Известны случаи, когда фотоэлемент, изготовленный из какого-нибудь конкретного полупроводника, можно сделать или заднестеночным или переднестеночным.

Исходя из этого принципа и построена технология изготовления всякого вентильного фотоэлемента, в том числе, конечно, и селенового. Поскольку технологический процесс в своих частностях и деталях неодинаков, мы рассмотрим лишь один из существующих вариантов.

Прежде всего следует иметь в виду, что нижняя подложка будущего фотоэлемента, как уже указывалось выше, выполняет две функции. С одной стороны, она является просто держателем хрупкого селенового слоя, предохраняющим его от механических повреждений, с другой стороны, при помощи ее осуществляется надежный электрический контакт. Поэтому подложка делается достаточно массивной, из железного листа толщиной от 1 до 2 мм. Из полосы выштамповываются круглые диски, хотя форма фотоэлемента может быть и иной. Затем одна из поверхностей диска, на которую наносится селеновый слой, шлифуется или обрабатывается пескоструйным аппаратом. Это нужно для того, чтобы наносимый потом селеновый слой хорошо прилегал к железному диску. Отшлифованная подложка тщательно промывается, высушивается и подвешивается внутри колокола вакуумной установки отшлифованной поверхностью вниз. Методом испарения в вакууме на нее наносится селеновый слой.

Для этой цели под тем же колоколом вакуумной установки помещается электронагревательная печь, выполненная из нихромовой спирали. Внутрь печи помещается небольшая стеклянная чашечка из молибденового стекла, куда загружается некоторое количество плавленого селена. Железный диск подвешивается на расстоянии 70—100 мм от чашечки с селеном и по возможности посередине, что обеспечивает равномерное нанесение слоя.

После того как под колоколом вакуумной установки будет создан вакуум порядка 10^{-5} мм рт. ст., через обмотку нагревательной печи пропускается ток с таким расчетом, чтобы находящийся

в стеклянной чашечке селен быстро расплавился и начал испаряться. Как только начинается испарение селена, сила тока в печи понижается до такого значения, которое обеспечивает нормальный спокойный режим испарения материала.

Для получения фотоэлементов с высокими параметрами необходимо, чтобы толщина селенового слоя имела оптимальное значение. Опыт показал, что толщина слоя порядка 0.1 мм удовлетворяет поставленным требованиям. Если селен каждый раз наносится в одних и тех же условиях, нетрудно подобрать временнóй режим испарения таким образом, чтобы он обеспечивал получение слоя необходимой толщины.

Нанесение полупроводникового слоя методом испарения в вакууме дает возможность достаточно точно варьировать толщину слоя, а кроме того, обеспечивает хорошее его прилегание к шероховатой поверхности диска: летящие молекулы или атомы испаряемого вещества заполняют все мельчайшие углубления и шероховатости поверхности, в результате чего создается надежный электрический контакт со сравнительно небольшим значением величины переходного сопротивления на границе металл—полупроводник.

Нанесенный таким способом селен находится в аморфной модификации, имеет весьма высокое удельное сопротивление и не обладает нужными фотоэлектрическими свойствами. Поэтому следующая стадия технологического процесса заключается в переводе селена из аморфной модификации в кристаллическую, обладающую большой светочувствительностью. Для этой цели диск с нанесенным на него селеном вынимается из-под колпака и сразу же вносится в печь, предварительно нагретую до температуры 160—170° С. Вскоре же начинается кристаллизация селена, сопровождающаяся изменением его окраски с черной на серую. Через некоторое и вполне определенное время вся поверхность селена сереет, после чего повышается накал печи и ее температура доводится до 200—210° С. При такой температуре будущий фотоэлемент выдерживается в течение полутора часов.

Существует и иной метод нанесения селенового слоя. Он заключается в следующем. На железную подложку помещается одна—две капли расплавленного селена. Сверху накладывается гладкая стеклянная пластинка и прижимается. При этом жидкий селен покрывает железную подложку ровным и достаточно равномерным слоем. Толщина селенового слоя легко регулируется количеством селена и величиной давления, которое оказывает на него стеклянная пластинка. Затем производится отжиг селена при температуре 200—210° С, после чего стеклянная пластинка отделяется от селенового слоя.

После того как на металлическую подложку тем или иным способом нанесен слой селена, остается предпоследняя стадия технологического процесса — нанесение верхнего полупрозрачного металлического электрода. К нему предъявляются два основных

требования. Во-первых, он должен быть достаточно прозрачен в той области спектра, которую чувствует данный фотоэлемент, и, во-вторых, во избежание бесполезных потерь должен обладать высокой электрической проводимостью. А так как эти условия исключают друг друга и не могут быть совместимы, приходится подбирать наиболее оптимальные условия, в максимально возможной степени удовлетворяющие как первому, так и второму требованию. Подбор этих условий сводится, в сущности, к определению оптимальной толщины верхнего электрода.

Опыт показал, что наилучшие результаты получаются при нанесении верхнего электрода методом катодного распыления.

В процессе катодного распыления поверхность селена нагревается. Во избежание совершенно нежелательного перегрева распыление ведется не непрерывно, а небольшими периодами продолжительностью 10—12 сек., с последующими перерывами в 3—5 мин. Подаваемое на катод и анод напряжение регулируется таким образом, чтобы идущий ток не превышал 1 ма на 1 см^2 поверхности катода.

Заключительная стадия изготовления селенового фотоэлемента — его сборка. Фотоэлементы собираются в эбонитовую или пластмассовую оправку с выведенными наружу двумя клеммами.

Для предохранения фоточувствительной поверхности фотоэлемента от вредного влияния окружающей среды она покрывается пленкой прозрачного лака. При этом важно так подобрать состав лака, чтобы пленка пропускала всю ту область спектра, которую «чувствует» фотоэлемент.

Селен обладает дырочной проводимостью. Для того же, чтобы фотоэлемент действовал, необходимо осуществить контакт дырочного селена с электронным для создания *p-n* перехода. Поэтому технология изготовления селенового фотоэлемента построена таким образом, что в процессе нанесения на селеновый слой верхнего металлического электрода некоторое количество атомов наносимого металла диффундирует в глубь селена. Благодаря этому часть селенового слоя, в глубину которого проникают атомы металла, приобретает электронный механизм проводимости. Таким образом, в селеновом фотоэлементе осуществляется контакт электронного селена с дырочным. Между ними образуется *p-n* переход. При освещении фотоэлемента в наружном селеновом слое образуются электронно-дырочные пары. Электроны концентрируются у верхнего электрода, а дырки проходят сквозь *p-n* переход к нижнему электроду, заряжая его положительно.

Селеновые фотоэлементы имеют спектральную характеристику, захватывающую практически всю видимую область спектра. Добавление к селену атомов примесей несколько изменяет спектральные характеристики. Максимум чувствительности беспримесного селенового фотоэлемента лежит в области 0.59 мк.

Форма спектральной характеристики селенового фотоэлемента весьма близка к кривой чувствительности человеческого глаза (рис. 84). Это — очень важное обстоятельство, так как оно позволяет использовать селеновые фотоэлементы для фотометрирования дневного света. Из рис. 84 видно, что правые ветви прерывистой кривой и кривой *1* (желто-красная область спектра) достаточно хорошо совпадают друг с другом. В левых ветвях тех же кривых (сине-фиолетовая область) расхождение значительнее. Однако применение специальных корректирующих фильтров позволяет свести это расхождение до минимума (кривая *2*).

Применение корректирующего светофильтра, срезающего определенный спектральный участок, приводит к некоторому снижению интегральной чувствительности. Но это снижение столь незначительно, что не может ухудшить эксплуатационные качества фотоэлемента.

Выше уже отмечалось, что вводимые в селен примеси изменяют форму спектральной характеристики фотоэлемента. К этому следует еще добавить, что и различные чисто технологические приемы также могут приводить к аналогичным результатам.

Рис. 84. Спектральные характеристики селенового фотоэлемента.

1 — без корректирующего светофильтра; *2* — с корректирующим светофильтром. Прерывистой линией изображена кривая чувствительности глаза.

Интегральная чувствительность селеновых фотоэлементов превосходит чувствительность всех обычных фотоэлементов с внешним фотоэффектом и достигает значений порядка 600 мка/лм. Следует иметь в виду, что интегральная чувствительность рассматриваемых типов фотоэлементов в какой-то мере зависит от технологии их изготовления и может колебаться в пределах от 200 до 600 мка/лм.

Селеновые фотоэлементы приобрели широкую известность. Они с успехом применяются в ряде областей техники, особенно для целей фотометрирования. Надежность в работе, сравнительно простая технология их изготовления, а также невысокая стоимость делают эти приборы в настоящее время одними из наиболее популярных.

У нас в стране имеют распространение также и фотоэлементы из сернистого серебра (Ag_2S), разработанные еще в 1941 г. в Институте физики Академии наук УССР. Они выпускаются под марками ФЭСС-У2, ФЭСС-У3 и ФЭСС-У10. В этой маркировке числа

обозначают рабочую площадь фотоэлемента в квадратных сантиметрах. Интегральная чувствительность ФЭСС очень велика и достигает 9000 мка/лм. У них довольно широкая спектральная характеристика (от 0.4 до 1.4 мк) с максимумом чувствительности в ближней инфракрасной области (0.8—0.9 мк). Сернистосеребряные фотоэлементы обладают высокой стабильностью в работе.

Как уже указывалось в начале настоящего параграфа, фотоэлементы успешно применяются в науке, народном хозяйстве и даже в быту. Трудно указать отрасль техники, в которой они не могли бы быть использованы. Практически фотосопротивления и вентильные фотоэлементы, за исключением некоторых частных случаев, могут применяться в тех же самых схемах, в которых применяются и вакуумные фотоэлементы. Выбор типа фотоэлемента диктуется в каждом случае вполне определенными требованиями: спектральной чувствительностью, постоянством параметров, частотной характеристикой, пропорциональностью между силой фототока и интенсивностью светового потока, сроком службы и т. д.

Параллельно с развитием учения о полупроводниках непрерывно совершенствуются все свойства полупроводниковых фотоэлементов, непрерывно расширяется их практическое использование. Достаточно сказать, что даже в звуковом кино, где весьма существенную роль играет частотная характеристика, находят применение фотосопротивления, в частности сернистосвинцовые.

Существующие типы фотоэлементов имеют как положительные, так и отрицательные стороны. Последние можно свести до минимума, если разумно подходить к использованию фотоэлемента с учетом как его параметров, так и предъявляемых к нему требований. Каждый тип фотоэлемента имеет границы своей применимости. Существует много схем, в которых принципиально могут применяться все типы фотоэлементов, с той лишь разницей, что одни фотоэлементы по своим свойствам лучше подходят для конкретной цели, другие — хуже. Однако существуют и такие области, где применяются лишь фотоэлементы, основанные на внешнем фотоэффекте. В качестве примера можно указать на электронно-оптический преобразователь, решающий задачу видения в темноте только при помощи внешнего фотоэффекта, когда фотоэлектроны летят с катода на флуоресцирующий экран, где электронное изображение преобразуется в видимое.

Но все же можно сказать, что если несколько лет тому назад разные виды фотоэлементов имели свои преимущественные области применений и существовала четкая граница (практического использования) между фотоэлементами с внешним фотоэффектом и другими фотоэлементами, то теперь такой четкой границы практически не существует, а с течением времени она почти исчезнет. Останется лишь принципиальное отличие одного вида фотоэффекта от другого.

§ 21. СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ

Полупроводниковые фотоэлементы на протяжении уже многих лет применяются в технике. Они прекрасно выполняют роль чувствительных индикаторов света, хотя и обладают весьма малым коэффициентом полезного действия, не превышающим для обычных их типов десятых долей процента. Это обстоятельство в течение более чем четверти века накладывало на области их применения определенные ограничения, препятствовавшие использованию их в качестве экономически выгодных преобразователей солнечной энергии в электрическую. А между тем вентильный фотоэлемент — это прибор, превращающий лучистую энергию непосредственно в электрическую, без каких-либо промежуточных этапов.

Из самых общих физических соображений следует ожидать, что непосредственный переход любого вида энергии в какой-то другой должен быть энергетически более выгоден, чем переход, осуществляемый при посредстве промежуточных энергетических переходов.

Еще в 30-е годы академик А. Ф. Иоффе убежденно говорил, что физики должны самым усиленным образом заниматься изучением фотоэлектрических свойств полупроводников, добиваться создания новых типов вентильных фотоэлементов, способных осуществлять рентабельное преобразование энергии солнечного излучения в электрическую энергию. Высказывая эти мысли, А. Ф. Иоффе подчеркивал, что в энергетике будущего фотоэлектрические преобразователи найдут широкое применение.

Усилия А. Ф. Иоффе мобилизовать физиков на решение актуальных задач фотоэлектрической энергетики определялись его непоколебимой уверенностью в необходимости освоения человечеством энергии солнечного излучения.

Долгое время эта важнейшая научная, техническая и общемировая проблема не находила своего рационального разрешения. Объяснение подобного положения следует искать в поразительной беспечности энергетиков, почти до самого последнего времени не уделявших гелиофизике того большого внимания, которое она бесспорно заслуживает. Лишь сравнительно недавно ученые поняли, что необходимо коренным образом изменить свое отношение к проблеме использования солнечной энергии. В результате во многих странах всех континентов начались интенсивные исследовательские и инженерные работы, ставящие себе целью найти способы и средства эффективного преобразования мощного солнечного излучения в наиболее удобные для техники виды энергии. Уже сейчас можно говорить о довольно значительных результатах, достигнутых учеными разных стран. Так, например, во Франции, в Монлуи, профессор Ф. Тромб создал мощные рефлекторы, концентрирующие солнечные лучи, благодаря чему удается по-

лучать в фокальной плоскости отражателя температуры свыше 3000°. На своих установках Тромб организовал промышленное производство циркония и других высокотемпературных материалов. Опыт Тромба широко распространяется и в других странах.

Оригинальные солнечные энергетические установки, снабжающие энергией ряд промышленных предприятий, созданы в Израиле под руководством директора Национальной физической лаборатории в Иерусалиме профессора Г. Табора и заведующего гелиотехнической лабораторией Политехнического института в Хайфе профессора Н. Робинзона. Эти установки особенно успешно и широко применяются в южной части страны — Негеве.

Израильская промышленность освоила выпуск 10-киловаттных гелиотехнических агрегатов, вырабатывающих электроэнергию. Она снабжает ими не только свою страну, но и некоторые другие, главным образом африканские страны.

Под руководством профессора Г. Табора и при его личном участии совсем недавно были созданы солнечные турбогенераторы, работающие с большой эффективностью.

Крупнейшая солнечная станция СТС, спроектированная в СССР под руководством академика В. А. Баума, должна строиться в Армении, в Араратской долине, вблизи озера Айгерлыч. Эта станция будет ежегодно вырабатывать 22 млн квт-час. электроэнергии.

Интересные и безусловно важные работы в области гелиотехники проводятся в США, Индии, Японии, Италии, Англии и в других странах.

Усиление работ в области гелиотехники объясняется несколькими весьма существенными причинами. Первая из них заключается в том, что Солнце излучает гигантское количество тепла. Из всего этого огромного энергетического богатства лишь ничтожная часть расходуется на обеспечение жизни на Земле с ее животным и растительным миром, на приведение в действие сил природы (ветра, осадков, течения рек и т. п.). Большая часть солнечной энергии, падающей на поверхность Земли, не утилизируется, рассеивается в мировом пространстве и поэтому фактически для человечества пропадает. Если когда-то с подобным положением люди мирились, то теперь просто преступно не использовать абсолютно даровую энергию. Ведь для «выработки» тепла, электрической, механической или какой-либо иной энергии требуются огромные затраты человеческого труда. Солнце же буквально расточает свое тепло, заливая Землю своим излучением. Имеем ли мы право равнодушно взирать на то, как эти гигантские ресурсы энергии чрезвычайно неэкономично используются лишь природой, в то время как мы сами не прикладываем серьезных усилий для того, чтобы направить эту энергию для технических применений. Достаточно вспомнить, что коэффициент полезного действия ути-

лизации солнечной энергии в растительном мире фактически составляет 1—2%.

По современной классификации все известные человечеству энергетические источники делятся на две группы — постоянно возобновляющиеся и не возобновляющиеся. К первой группе относится Солнце и все, что оно порождает на Земле: ветер, движение рек, органическую жизнь. Ко второй принадлежат ядерное и минеральное горючее (уголь, нефть, газ). Правомочно ли такое деление? Безусловно. В недрах Солнца происходят такие процессы, которые непрерывно генерируют энергию в гигантских количествах, а их длительность измеряется миллиардами лет. В течение последующих 50 млрд лет эти процессы будут протекать практически с постоянной интенсивностью.

Какими же цифрами оценивается излучательная способность Солнца? Ежегодно оно посылает в окружающее пространство около $3 \cdot 10^{33}$ кал. энергии. На поверхность Земли поступает значительно меньшее количество, равное приблизительно 10^{24} кал.

С удивительным постоянством Солнце излучает свою энергию. Это обстоятельство позволило астрофизикам ввести в свой научный обиход величину, названную ими «солнечной постоянной». Последняя выражает то количество энергии, которое падает в течение 1 мин. на площадь в 1 см^2, ориентированную перпендикулярно к солнечным лучам и расположенную за пределами границ земной атмосферы. При этом предполагается, что Земля находится на среднем расстоянии от Солнца, т. е. на расстоянии 149.5 млн км. По последним уточненным данным численное значение солнечной постоянной равно 2 кал./см^2 · мин. Прибегая к более привычным величинам, мы можем констатировать, что прямые солнечные лучи после частичного поглощения их атмосферой приносят на 1 м^2 земной поверхности 1 квт мощности.

Итак, Солнце — источник гигантских и притом неиссякаемых запасов энергии, рассеиваемых в мировом пространстве. На долю Земли, удаленной от светила почти на 150 млн км, все же приходится такое огромное количество энергии, что неиспользование ее в энергетических целях представляет собой непростительное расточительство. Приведем некоторые цифры. Они не претендуют на абсолютную точность, но тем не менее в значительной степени отражают истинное положение вещей. Количество тепловой энергии, высвобожденной при сжигании всех разведанных мировых запасов ископаемого топлива, оценивается в $7 \cdot 10^{18}$ больших калорий. Тепловая энергия, которую мы смогли бы извлечь из всех известных нам запасов ядерного горючего с эффективностью преобразования, существующей на сегодняшний день, оценивается в $144 \cdot 10^{18}$ больших калорий. Между тем Солнце ежегодно посылает на земную поверхность $1000 \cdot 10^{18}$ больших калорий.[21]

[21] В. К. Субашиев. Фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии. ЛДНТП, Л., 1957.

Эти цифры достаточно убедительно указывают на первую причину возрожденного в наше время интереса к проблемам гелиотехники.

Обратимся к рассмотрению второй причины. Она заключается в том, что население земного шара быстро увеличивается и еще более быстро увеличиваются наши энергетические потребности. Предполагается, что в 2050 г. население земного шара достигнет цифры в 8 млрд человек.[22] При том уровне техники, который будет существовать, человечеству потребуется громадное количество энергии.

Есть основания полагать, что ежегодный прирост потребления энергии на душу населения составит примерно 5% относительно современного уровня. По довольно точным оценкам, общее потребление энергии всеми странами мира в 1952 г. достигло $29 \cdot 10^{12}$ квт-час., а земной шар населяло 2.5 млрд человек. В 2050 г., когда население возрастет до 8 млрд человек и непропорционально больше возрастут энергетические потребности людей, потребление энергии повысится до $8 \cdot 10^{14}$ квт-час., т. е. увеличится почти в 30 раз.[23] Для того чтобы выработать столько энергии, придется дополнительно построить очень много энергетических установок и сжигать в них ценное невосстанавливаемое минеральное горючее в громадных количествах. Рационально ли это? Не правильнее ли возможно большую часть этой потребности человечества в энергии покрывать за счет Солнца? Безусловно, правильно. Более того, рациональное использование солнечной энергии в будущем неизбежно.

Это утверждение станет ясным при рассмотрении третьей причины возрожденного интереса к проблеме гелиотехники. Она заключается в том, что мировые запасы ископаемого топлива — угля, нефти, природного газа, торфа — ограничены, они подходят к концу.

Обратимся вновь к цифрам. На протяжении прошедших 100 лет, с 1860 до 1960 г., было добыто более 15 млрд т нефти. По достаточно авторитетным оценкам, разведанные ее запасы во всем мире можно оценить в 300 млрд тонн. Если считать, что в среднем будет расходоваться в год до 2.5 млрд т нефти, выходит, что ее запасы исчерпаются через 120 лет, т. е. к 2080 году. В действительности же в некоторых странах истощение запасов нефти наступит значительно ранее этого срока, в других позднее, но существо дела от этого, естественно, не меняется. Значительно лучше положение с углем. По-видимому, его запасов хватит на большее число лет, хотя ежегодно его потребление достигает 1.5 млрд т.

Точно также ограничены и запасы ядерного горючего. По некоторым оценкам, мировые запасы урана и тория исчисляются

---

[22] Д. Томсон. Предвидимое будущее. ИЛ, М., 1958.
[23] А. И. Берг. Будущее науки и книга Дж. Томсона. Там же, предисл.

в 26 млн т. Однако следует помнить, что в качестве ядерного горючего могут быть использованы не все изотопы урана, а лишь ^{235}U, но он находится в таком соотношении в природном уране, что на 140 частей ^{238}U приходится лишь одна часть ^{235}U.

В статье американского энергетика Хатчисона, опубликованной в 1960 г. в одном американском журнале, автор пишет:

«Наши ученые и инженеры рассматривают новые методы получения электроэнергии из различных источников энергии. Однако в настоящее время подавляющая часть электроэнергии получается в результате сжигания горючего, образовавшегося миллионы лет назад. Действительно, 96% всего потребления энергии обеспечивает ископаемое горючее — уголь, газ и нефть. Остальные 4% почти целиком покрываются энергией гидростанций.

«Интересно оценить мировые запасы ископаемого топлива. В связи с тем, что оценки различных ученых значительно отличаются одна от другой, были взяты как наиболее оптимистичные, так и наиболее пессимистичные оценки. Таким образом, если перевести все ископаемое топливо в эквивалентное количество тонн угля, то, согласно самым оптимистичным оценкам, мировые запасы ископаемого горючего составят около 8000 миллиардов тонн; согласно самым пессимистичным оценкам, эти запасы в 10 раз меньше. При современном уровне потребления энергии этих запасов хватит по самым оптимистичным оценкам на 4000 лет, а по самым пессимистичным — на 400 лет.

«Необходимо отметить, что эти оценки делались в предположении, что потребление энергии будет сохраняться на современном уровне. Кроме того, в приводимых цифрах никак не учитывался рост населения. В настоящее время мировое население составляет более 2.6 миллиарда человек. К 1980 г., согласно оценкам Организации Объединенных Наций, оно достигнет 3.6 миллиарда. Предположим даже, что мировое население составит 3 миллиарда человек, а общемировое потребление энергии будет таким, как в современных развитых странах. В этом случае, согласно самым оптимистичным оценкам, запасов природного ископаемого горючего хватит не на 4000, а на 230 лет, а согласно самым пессимистичным — всего лишь на 23 года.

«Нельзя предугадать, какие факторы будут оказывать влияние на потребление энергии и запасы природного горючего. Но вполне определенно можно отметить: тенденция такова, что к концу текущего столетия проблема получения энергии, достаточной для того, чтобы поддерживать высокий уровень жизни, станет весьма актуальной».[24]

Цитированные строки были написаны в 1960 г. Тремя годами позднее, в 1963 г., другой ученый, английский физик Джон Гарднер писал:

---

[24] Ш. Чанг. Преобразование энергии. Атомиздат, М., 1965, стр. 13.

«При современных темпах потребления существующих запасов ископаемого топлива (включая и запасы ядерного горючего) хватило бы еще на тысячу лет. Но темпы потребления быстро возрастают, причем эти темпы должны нарастать и впредь, если мы хотим достичь „золотого века". Для того чтобы поддерживать очень высокий жизненный уровень мирового населения, численность которого, скажем, втрое превысит существующую, понадобится в 30 раз повысить потребление энергии. При столь высоких темпах расходования разведанных запасов угля, нефти и природного газа хватило бы не больше чем на 35 лет.

«Из-за крайне неравномерного распределения запасов ископаемого топлива по земному шару их нехватка ощутится в одних странах раньше, а в других позднее. Но едва ли можно усомниться в том, что недостаток топлива приобретет всемирные масштабы на протяжении жизни одного поколения. Такие формы энергии, как природный пар, ветер, приливы, могут найти в лучшем случае ограниченное применение. Следовательно, если и заглядывать далеко в будущее, то придется все больше и больше полагаться на использование непосредственной энергии Солнца и ядра.

Солнце излучает огромное количество энергии . . . Если бы нам удалось использовать только частичку столь щедрого дара, то с нашими энергетическими затруднениями было бы покончено».[25]

Перейдем теперь к следующей, четвертой, причине, побудившей гелиотехников активизировать свою деятельность. Когда-то ископаемое топливо употреблялось лишь по своему прямому назначению. С тех пор как химики научились из нефти, угля и природного газа делать разнообразные и весьма полезные материалы, ископаемое топливо превратилось в ценнейшее сырье, используемое различными областями промышленности. Из него получают смазочные масла, некоторые виды синтетического каучука, спирт, вазелин, моющие средства, парфюмерные изделия, пластмассы, парафин, взрывчатые вещества, лекарственные препараты, красители для тканей, асфальт, деготь, кислоты и многие другие важнейшие продукты. Достаточно сказать, что на современных химических и технологических заводах из одной только нефти получают более тысячи различных веществ. Запасы этого драгоценного сырья строго ограничены. Его можно или сжечь в сравнительно короткие сроки, или же на протяжении достаточно многих лет употреблять для изготовления весьма большого ассортимента необходимейших и полезнейших продуктов. Если бы минеральное топливо можно было заменить каким-нибудь другим равноценным по калорийности топливом, но не столь универсальным по своему использованию, как нефть, проблема решалась бы

---

[25] Дж. Гарднер. Электричество без динамомашин. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 46.

просто. Однако нам вовсе не нужно искать заменителей нефти, угля и газа, нам нужно лишь по-настоящему овладеть могучей энергией Солнца, и все поставленные вопросы будут решены самым наилучшим образом.

Рассмотрим пятую причину интенсификации деятельности исследователей в области гелиотехники. Она не менее важна, чем предыдущие, и заключается в следующем. Наша атмосфера непрерывно отравляется продуктами сгорания. Ежечасно выбрасывается в нее гигантское количество сгоревшего и несгоревшего топлива. Трудно представить себе, какой огромный вред приносят человеку эти отбросы энергетических установок. Особенно ощутим он в промышленных районах с большим числом фабрик и заводов. С этим злом чрезвычайно трудно бороться. Но это лишь одна сторона проблемы. Имеется и другая. Она заключается в том, что процесс горения неорганического топлива связан еще и с поглощением из атмосферы гигантского количества кислорода. Таким образом, сгорающее топливо не только загрязняет атмосферу, но и одновременно же обескислороживает ее. По утверждению директора Академии биотехнических наук в Лауфене (Австрия), основанному на анализе проверенных фактов, «население Земли потребляет сегодня столько кислорода, что его хватило бы на 43 миллиарда человек. Этот перерасход вызван индустриализацией: проехав 600 миль, автомобиль расходует столько кислорода, сколько человеку нужно на целый год, а для сжигания тонны угля требуется нормальный годовой рацион кислорода десяти человек. Леса и зеленые пояса, с помощью которых природа создает кислород, быстро исчезают в индустриальных районах, где они особенно нужны. Хотя в некоторых странах проводятся большие лесопосадки, расположены они обычно далеко от городов и индустриальных центров».[26]

Как предохранить атмосферу от загрязнения продуктами сгорания и от понижения доли кислорода в ее составе? Имеется, к сожалению, лишь единственный разумный способ — не сжигать топливо в таком колоссальном количестве, как это делается в наше время, заменив максимальное число энергетических установок гелиотехническими.

Имеются и другие обстоятельства, обусловливающие повышенный интерес к проблемам использования солнечной энергии. Одно из них отражает запросы современности и заключается в следующем. Во многих странах мира имеются пустыни или засушливые районы, полностью лишенные каких-либо энергетических источников и удаленные от культурных центров. Отсутствие энергии в этих районах не позволяет превратить их в цветущие места. Для развития жизни здесь недостает лишь воды. А между тем вода имеется совсем близко, ее нужно лишь извлечь на поверх-

---

[26] Курьер ЮНЕСКО, 1965, декабрь, стр. 42.

ность земли из глубин. Для этого необходимо применять насосы. По-видимому, рационально пользоваться маломощными насосами, до 1 квт, но иметь их очень много, рассредоточив по всему пространству пустыни. Вода, выкачиваемая из недр земли, оживит пустыню, коренным образом изменит ее облик, превратит ее в урожайный сельскохозяйственный район.

Приводить в действие однокиловаттные насосы, рассредоточенные на большой площади, рационально лишь при использовании для этой цели локальных двигателей, лучше всего электромоторов. Но где взять электрическую энергию? Лучший способ — применение для этой цели локальных однокиловаттных солнечных электрогенераторов: каждый насос должен иметь свой солнечный генератор. Заранее оговоримся, что даже сегодня эта задача в принципе технически выполнима.

Серьезнейшее значение в жизни народов приобретает проблема опреснения соленых вод — морских, океанских, подпочвенных. Уже сейчас во многих районах мира испытывается острая нужда в пресной воде. Такие районы имеются фактически во всех странах и с течением времени число их растет. Весьма показательно, что пресной воды не хватает даже во многих больших и малых городах, например в Нью-Йорке с его более чем 8-миллионным населением. В столицу Перу, город Лима, воду подают с другой стороны Кордильер за сотни километров от города. В Лос-Анжелос питьевая вода поступает по трем колоссальным трубопроводам, протяженностью в 400, 600 и 800 км, между тем как этот город, также как Нью-Йорк и Лима, расположен на берегу океана. Кувейт, начиная с 1954 г., импортирует пресную воду в количестве 1 млн · $м^3$ в год. Эти примеры можно было бы значительно умножить.

Проблема ликвидации водного голода требует безотлагательных и решительных действий. Современный мир с его многочисленным, быстро растущим населением и интенсивно развивающейся индустрией вступил в такую фазу существования, когда дальнейший его прогресс определяется также и тем, насколько успешно будет разрешена водная проблема. Пресная вода нужна не только всему живому миру, но также индустрии и сельскому хозяйству. Достаточно указать, что «на выработку 1 т угля требуется 3 тыс. литров воды, 1 т стали — 30 тыс. л., искусственного волокна — 500 тыс. л. и 1 т бумаги — 3 млн. л».[27]

Все ныне существующие города перенаселены, строятся новые. Но невозможно строить городские и сельские селения лишь на берегах полноводных рек. Между тем многие страны имеют обширные и незаселенные районы, расположенные на побережьях океанов и морей. На сотни километров тянутся эти просторы, и

---

[27] Б. С. Колычев. Атом утоляет жажду. Атомиздат, М., 1965, стр. 3.

ни одна река не пересекает их. Освоение этих районов чрезвычайно затруднено. Основная преграда — отсутствие пресной воды. Между тем люди постепенно заселяют их и с большими трудностями добывают себе питьевую воду, но промышленность развиваться там не может.

Вот что говорит по этому поводу заместитель председателя Государственного комитета по использованию атомной энергии СССР Н. М. Синев:

«Вода сейчас все больше становится промышленным сырьем, таким же, как уголь, нефть, газ. Дальнейший технический прогресс, рост городов и интенсивное развитие сельскохозяйственного производства могут поставить человечество перед угрозой „водного голода". Во многих районах мира нехватка пресной воды — острая проблема и теперь. СССР по водным ресурсам занимает первое место в мире. Однако и у нас это богатство распределено неравномерно. Лишь двадцать процентов речного стока приходится на те части страны, где население наиболее плотное и где расположена основная промышленность страны. Один из наиболее нуждающихся в пресной воде районов — Донбасс. Не хватает ее и в таких областях нашей Родины, как Крым и Северный Кавказ. На восточное побережье Каспийского моря питьевая вода доставляется танкерами. На нефтепромыслы Восточной Туркмении питьевую воду привозят самолетами, такой „воздушный" кубометр стоит больше ста рублей. На обширных пастбищах Казахстана можно было бы держать еще десятки миллионов овец, если б там была пресная вода.

«В то же время и на территории СССР и других стран имеются неисчерпаемые ресурсы соленых вод океанов, морей, озер и солоноватых подземных вод. Поэтому проблема опреснения выдвигается в число наиболее злободневных научно-технических задач».[28]

Совершенно очевидно, что радикальное изменение положения наступит лишь тогда, когда будут построены мощные опреснительные установки. Инженеры ряда стран работают над созданием наиболее экономически рентабельных опреснительных устройств. Уже достигнуты большие успехи. В СССР, США, Израиле, Франции разработаны конструкции мощных опреснителей. Их действие основано на различных физических принципах. Но все они, разумеется, требуют топлива. В настоящее время создаются установки, в которых источником энергии служат ядерные реакторы. Ядерное горючее, по-видимому, все шире и шире будет применяться для этих целей. Насколько большое значение придается проблеме опреснения, следует хотя бы из того, что одним из стержневых вопросов, обсуждавшихся на III Международной конференции ООН по мирному использованию атомной энергии,

---

[28] Известия, 1964, 22 ноября.

открывшейся в Женеве в конце августа 1964 г., был вопрос, посвященный этой проблеме.

Использование для целей опреснения воды энергии Солнца приобретает первостепенное значение: солнечные опреснители могут внести колоссальный вклад в решение одной из кардинальных проблем современности.

Есть еще ряд применений солнечной энергии, которые по своей значимости уступают всему тому, о чем написано выше. Речь идет о применении ее в технике, сельском хозяйстве и в быту для отопления и охлаждения зданий, приготовления пищи, кондиционирования воздуха в закрытых помещениях, нагрева и кипячения воды, для сушения фруктов, получения высоких температур и т. д. В настоящее время в южных районах различных стран, в которых обычное топливо является по каким-либо причинам дефицитным, стараются заменить его солнечной энергией. В некоторых случаях играют роль другие мотивы, чисто технологического порядка. Солнце — источник тепла в идеально чистом виде. Плавка в солнечных печах происходит таким образом, что плавящееся вещество не загрязняется никакими продуктами сгорания. Это обстоятельство имеет весьма существенное значение при изготовлении некоторых химических препаратов.

Из всего того, что было сказано выше, с очевидностью следует, что проблема освоения солнечной энергии представляет собой одну из актуальнейших проблем современной энергетики. Положительное решение всех ее многочисленных аспектов требует огромных усилий со стороны ученых и инженеров. Немало труда в это вкладывают физики и ботаники, химики и металлурги, физиологи, агрономы и другие специалисты. Лишь комплексное решение гелиофизических задач представляет собой наиболее рациональный, быстрейший и наилучший путь, который должен привести к желаемым результатам.

Наиболее заманчивая гелиотехническая перспектива — это непосредственное преобразование солнечной энергии в электрическую. Такого рода преобразование, как мы видели, осуществляется вентильными фотоэлементами. Однако до недавнего времени они обладали столь малым коэффициентом полезного действия, что применение их в чисто энергетических целях было совершенно нецелесообразным. Между тем в 1938 г. двум научным сотрудникам Ленинградского физико-технического института (теперь им. А. Ф. Иоффе) Б. Т. Коломийцу и Ю. П. Маслаковцу удалось создать полупроводниковый фотоэлемент из сернистого таллия с коэффициентом полезного действия, достигавшим на прямом солнечном свете 1.1%. Однако по-настоящему крупный успех пришел позже, спустя 15 лет. В 1953 г. американские физики Г. Л. Пирсон, Д. М. Чапин и К. С. Фулер создали новый вентильный фотоэлемент из монокристалла кремния, обладавший в то время кпд в 6%. Это было выдающимся достижением. Сейчас

кпд лучших кремниевых преобразователей достигает 15%, а обычных экземпляров 12—13%. Таких же замечательных результатов достиг и советский физик А. П. Ландсман со своими сотрудниками.

Такие фотоэлементы, получившие название «солнечных батарей», изготовляются из монокристаллического кремния высокой очистки. Из возможно крупных по величине монокристаллов кремния нарезаются тонкие пластинки. Введением соответствующих примесей в каждой из них создается *p-n* переход. Затем пластинка снабжается токовыми электродами. Пока еще не созданы кремниевые фотоэлементы с большой поверхностью, поэтому отдельные фотоэлементы соединяют друг с другом, образуя сравнительно большую батарею.

Создание кремниевого фотоэлемента открыло новую и притом блестящую страницу в истории гелиотехники, перед которой возникли совершенно иные перспективы. Действительно, все прежние способы получения электрической энергии за счет солнечной базировались на устройствах, обладавших коэффициентом полезного действия, в лучшем случае не превышавшим 10%, и имевших в качестве основных своих элементов паровой двигатель и электромагнитный генератор тока, т. е. машины с большим числом движущихся, а следовательно, сравнительно часто выходящих из строя деталей.

Отвлекаясь от реальной возможности производства дешевых кремниевых фотоэлементов с большими активными поверхностями, заметим, что гелиотехника, опирающаяся лишь на одни кремниевые фотоэлементы с кпд в 15%, принципиально в состоянии превратить безжизненные пустыни южных стран в цветущие области с бурноразвивающейся растительностью и животным миром и обеспечить человечество навсегда электрической энергией, освободив его от неустанных забот о своем энергетическом будущем.

Чем же объясняется столь высокое значение коэффициента полезного действия кремниевого фотоэлемента? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо выяснить, какие именно факторы определяют его величину, и учесть по возможности энергетические потери, возникающие в процессе фотоэффекта.

Вентильный фотоэффект, обнаруживающийся в полупроводниковых системах, — явление сложное. Особенности его проявления зависят от ряда параметров фотоактивного полупроводникового вещества. Поэтому вентильные фотоэлементы, изготовленные из разных веществ, далеко не идентичны по своим фотоэлектрическим свойствам. Современная теория указывает принципиальные пути изготовления высококачественных преобразователей. Согласно теоретическим представлениям, полупроводник должен обладать для данной длины волны излучения оптимальным значением ширины запрещенной зоны ΔE, носители тока (пары электрон—дырка) должны иметь возможно большее время жизни,

а скорость их рекомбинации, следовательно, должна быть как можно меньше.

Правильно сконструированный фотоэлемент и изготовленный из фотоэлектрически высокоактивного вещества работает с высокой эффективностью, но в нем неизбежны потери. Если бы каждый падающий фотон создавал одну пару электрон—дырка и эти носители все до одного достигли бы соответствующих электродов без потерь своих энергий, фотоэлемент работал бы с максимальной эффективностью. Однако подобный случай представляет собой лишь тот идеальный процесс, который никогда не наблюдается в реальных условиях. Что же происходит в действительности, в условиях нормальной эксплуатации любого фотоэлемента? Мы уже указывали, в фотоэлементе неизбежны энергетические потери, значительно снижающие его коэффициент полезного действия $\eta = \frac{W}{\Phi}$, где Φ — энергия падающего светового потока, а W — выделяемая фотоэлементом за то же время электрическая энергия. Все энергетические потери в фотоэлементе можно разделить на две группы. Первая группа может быть объединена единым термином «световые потери». Вторая группа характеризует энергетические потери в самом фотоэлементе.

Световые потери складываются из следующих частей.

1) Часть падающего на поверхность фотоэлемента светового потока Φ отражается и, следовательно, не участвует в создании носителей тока. Обозначим эту часть через $\Phi_{отр}$.

2) Вторая часть светового потока Φ проходит сквозь всю толщу полупроводника, доходит до заднего металлического электрода, поглощается в нем и, таким образом, в фотоэлектрическом смысле становится бесполезной. Обозначим ее через $\Phi_{пр}$.

3) Наконец, третья часть, обозначим ее через $\Phi_{н}$, поглощается толщей полупроводника, но при этом носители тока не создаются. Такой вид поглощения излучения называется фотоэлектрически неактивным поглощением.

Итак, световые потери $\Phi_{св}$ представляют собой сумму $\Phi_{св} = \Phi_{отр} + \Phi_{пр} + \Phi_{н}$. По общей оценке световые потери $\Phi_{св}$ достигают для некоторых фотоэлементов 60% от падающего на фотоэлемент светового потока Φ. Поэтому физики и техники, занимающиеся разработкой фотоэлектрических преобразователей, делают все от них зависящее для того, чтобы снизить эту цифру. Здесь борьба идет буквально за каждый процент.

Обратимся теперь к рассмотрению энергетических потерь, возникающих в результате образования пар и движения носителей тока в толще фотоэлемента. Они также складываются из нескольких частей.

1) Часть фотоактивного лучистого потока, поглощаемого полупроводником (она равна $\Phi - \Phi_{св}$), создает пары электрон—дырка. Однако не все электроны и дырки доходят до своих электродов.

В процессе их передвижения часть из них обязательно рекомбинирует. При этом рекомбинация сопровождается передачей энергии кристаллической решетке полупроводника.

2) Движение электронов и дырок сквозь толщу полупроводника и через контакты фотоэлемента также сопровождается потерей энергии.

3) В каждом фотоэлементе существуют шунтирующие сопротивления. В процессе движения фотоносителей через шунтирующие сопротивления происходит утечка как фотоэлектронов, так и фотодырок.

4) Наконец, движение фотоносителей сопровождается их переходом в пределах одной и той же энергетической зоны, с вышележащих уровней на нижележащие. Этот процесс обусловливается столкновением фотоносителей с атомами вещества.

Если подсчитать все потери, возникающие в результате движения фотоносителей в самом преобразователе, окажется, что они составляют весьма значительную величину, доходящую в некоторых типах фотоэлементов почти до 100% от энергии поглощенного фотоактивного лучистого потока ($\Phi - \Phi_{св}$).

Проведя оценку энергетических потерь, наблюдаемых в фотоэлектрическом преобразователе, мы должны теперь сформулировать те условия, которые в соответствии с требованиями теории должны быть выполнены при изготовлении высокоэффективного фотоэлемента. Главные из них сводятся к следующему: 1) в веществе, из которого создается фотоэлемент, время жизни фотоносителей должно быть максимальным; 2) создавая фотоэлемент, необходимо найти такие технологические приемы, которые обеспечили бы образование *p-n* перехода, находящегося от верхнего электрода на расстоянии, меньшем диффузионной длины; 3) разумная конструкция фотоэлемента должна предусматривать выполнение оптимального соотношения между глубиной залегания *p-n* перехода, резмером области, в которой происходит образование пар, шириной *p-n* перехода, диффузионной длиной и скоростью рекомбинации на поверхности фотоэлемента. Выполнение этих условий в значительной степени снижает рекомбинацию фотоносителей, происходящую внутри полупроводникового вещества, и тогда большая часть созданных излучением пар сможет достигнуть *p-n* перехода; 4) ширина запрещенной зоны полупроводника ΔE должна иметь оптимальное значение. Если говорить о монохроматическом излучении, то для него ΔE должна быть примерно такого же порядка, что и энергия фотона $h\nu$. Это и понятно, так как фотон, энергия которого $h\nu < \Delta E$, не может создать пары электрон—дырка.

Когда мы имеем дело с излучением широкого спектрального состава, например с солнечным светом, то, как показывает теория, ширина запрещенной зоны должна иметь значение, лежащее вблизи 1.5—1.6 эв.

Перечисленные четыре пункта оттеняют лишь самое главное из того, что может повысить величину коэффициента полезного действия фотоэлемента. Тем не менее они дают нам возможность понять, почему кремниевые фотоэлементы обладают столь высоким значением кпд.

В кремнии удачно переплелись его природные свойства с теми необходимыми нам свойствами, которые мы имеем возможность ему придать, применяя соответствующую технологическую обработку. Осуществляя высокую степень очистки кремния, а затем легируя его соответствующими примесями III и V группы периодической системы элементов, нам удается без особого труда создать высококачественный *p-n* переход с нужной глубиной залегания.

Возможность получения высокоочищенного материала, а также другие факторы позволяют добиться в Si больших диффузионных длин и времени жизни носителей тока.

Величина запрещенной зоны у Si $\Delta E = 1.12$ эв близка по своему значению к оптимальной теоретической величине. А введение примесей в чистый кремний дает возможность варьировать его удельную электропроводность в достаточно широких пределах, обнимающих по крайней мере 7 порядков. Кроме того, исследователи освоили технику получения кремниевых монокристаллов сравнительно больших размеров, что весьма важно в связи с созданием в материале всех тех необходимых свойств, которые оказывают существенное влияние на величину кпд.

Несмотря, однако, на высокие фотоэлектрические параметры кремниевых фотоэлементов, они пока еще не заняли доминирующего положения в гелиотехнике. Прежде всего следует подчеркнуть, что никаких принципиальных трудностей, закрывающих им путь в гелиотехнику, не существует. Более того, сейчас уже ясно видно, что в будущем им предстоит играть выдающуюся роль в деле преобразования солнечной энергии в электрическую. Однако в настоящее время они не находят себе широкого применения лишь потому, что они пока чрезвычайно дороги. Несмотря на то что кремний — второй по распространенности элемент в природе и его очень много в земной коре, он обнаруживается лишь в соединении с другими элементами. Поэтому его сначала извлекают из соединения, затем очищают от примесей и из расплава выращивают монокристаллы. Последние разрезаются на тонкие пластинки, из которых, собственно, и изготовляются фотоэлементы. Очищенный от примесей монокристаллический кремний необходим главным образом для того, чтобы обеспечить в нем максимальное время жизни фотоносителей и создать хороший *p-n* переход.

Все эти технологические операции требуют специального оборудования, высококвалифицированного персонала и выполнения ряда других достаточно сложных условий. В результате

стоимость монокристаллического кремния необходимой чистоты получается весьма высокой.

В мае 1957 г. установочная стоимость 1 квт. кремниевой гелиобатареи в США достигала 15 тыс. долларов (при цене кремния в 250 долларов за килограмм), в то время как установочная стоимость 1 квт крупных теплоэлектростанций равна 150 долларам. Совершенно очевидно, что при таких обстоятельствах постройка кремниевых гелиостанций обойдется чрезвычайно дорого и, следовательно, экономически не будет рентабельна. Поэтому пока кремниевые фотоэлементы используются только там, где это вызвано необходимостью, а вопросы стоимости не имеют существенного значения. Это — главным образом космические корабли, спутники, ракеты. Опыт советских и американских ученых в области ракетостроения показал, что кремниевые гелиобатареи, установленные на спутниках Земли, великолепно выполняют свои функции, а главное, они не могут быть заменены никакими другими источниками энергии в тех случаях, когда время жизни спутника должно быть более или менее продолжительным.

Известно, что кремниевая гелиобатарея, установленная на 3-м советском спутнике, блестяще выдержала экзамен и фактически проработала два года, пока сам спутник не сгорел в плотных слоях атмосферы.[29]

Запущенная 12 февраля 1961 г. к Венере советская автоматическая межпланетная станция также была снабжена солнечными батареями. Солнечными батареями снабжаются также и все американские спутники и космические корабли.

Применение кремниевых фотоэлементов для космических целей непрерывно увеличивается и в будущем, безусловно, примет весьма большие масштабы.

Помимо космической техники, солнечные батареи в настоящее время применяются в разнообразных устройствах, нуждающихся в маломощных источниках электрической энергии. В отдаленных неэлектрифицированных районах они могут служить для зарядки аккумуляторов, питания переносных радиоприемников и передатчиков, телефонных станций и т. п.

Существуют и получили распространение солнечные батареи, питающие автоматические метеостанции, расположенные вдали от городских центров. Подобные батареи снабжены следящим за Солнцем устройством и поэтому всегда работают в оптимальном режиме. Для указания опасных мест на пути прохождения судов устанавливаются буи и бакены, электрические лампы которых также питаются от солнечных батарей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока разработал устройство, обеспечивающее автоматическое включение и выключение этих ламп и питание их от кремниевых

---

[29] Станции в космосе. Сб. ст., изд. АН СССР, М., 1960.

фотоэлементов. На буе устанавливается аккумулятор. Последовательно с ним через реле соединяется солнечная батарея. Днем фотоэлементы заряжают аккумулятор. При наступлении темноты реле включает осветительные лампы буя, питаемые от аккумулятора, и отключает солнечную батарею. Площадь кремниевых фотоэлементов рассчитана таким образом, чтобы вырабатываемой ими в дневное время электрической энергии заведомо хватило на подзарядку аккумулятора.

К интересным инженерным разработкам ВНИИТа, несомненно, следует отнести экспериментальную солнечную электростанцию, успешно прошедшую эксплуатационные испытания осенью 1964 г. вблизи Геленджика. Солнечная электростанция предназначена для питания электронасоса «Кама», подымающего подпочвенную воду на пастбищах отгонного животноводства. Фотобатарея станции содержит некоторое количество фотоэлементов, общая фоточувствительная поверхность которых составляет 3.6 м^2. В оптимальных условиях эксплуатации станция дает на выходе 250 вт электрической мощности при напряжении в 45 в. Для повышения выходной удельной мощности в станции применены зеркальные концентраторы, благодаря которым удается направить на поверхность фотоэлементов поток солнечного излучения, в 2.5 раза превосходящий естественный поток.

Станция снабжена автоматическим следящим устройством, благодаря которому фоточувствительная поверхность фотоэлементов в любое время дня всегда оказывается направленной на Солнце.

Несмотря на небольшую выходную мощность, всего лишь в 250 вт, солнечная электростанция способна подымать на поверхность до 3 м^3/час. воды.

Сотрудники института — авторы этого интересного солнечного энергетического преобразователя — совершенно справедливо утверждают:

«Проведенная впервые разработка солнечной энергетической установки для задачи водоподъема и ее испытания показали техническую целесообразность и перспективность использования устройств такого рода. Разработанная конструкция и система автоматического управления установкой оказались надежными в работе и несложными в эксплуатации. Опыт проектирования и испытаний первого опытного образца солнечной энергетической установки определили дальнейшее направление разработок в этой области».[30]

Надо надеяться, что заинтересованные организации сделают все необходимое для того, чтобы эти солнечные преобразователи как можно скорее вышли за рубрику экспериментальных.

---

[30] Гелиотехника, 1965, № 3, стр. 9.

Тот же институт разработал фотоэлектрический «коврик», представляющий собой солнечную батарею из нескольких кремниевых фотоэлементов. Он может быть использован в экспедициях для питания маломощного радиовещательного приемника. Днем «коврик» заряжает портативный аккумулятор и одновременно позволяет пользоваться приемником. Вечером и ночью приемник получает питание от аккумулятора. Такой «коврик» очень удобен: занимает мало места, надежен в работе.

Среди разработок ВНИИТа следует отметить солнечную батарею, обеспечивающую одновременную работу двухдиапазонного радиоприемника на девяти полупроводниковых триодах, потребляющего 0.3 вт, и настольного вентилятора мощностью 0.2 вт. Площадь рабочей части поверхности батареи 36 см^2.

Вообще применение кремниевых фотоэлементов для питания транзисторных радиоприемников различных марок не только оправдало себя, но и приобрело довольно широкое признание.

ВНИИТ создал также счетчик космических частиц, в котором используется трубка Гейгера—Мюллера. Питание обеспечивает солнечная батарея, смонтированная на отдельной подставке. Батарея при солнечном освещении дает электродвижущую силу в 9 в и ток короткого замыкания 45 ма.

Одна японская фирма создала солнечную батарею из 648 кремниевых фотоэлементов для питания 10-ваттной электрической лампочки берегового маяка. Днем солнечная батарея подзаряжает 12-вольтовый никель-кадмиевый аккумулятор, питающий в ночное время электрическую лампочку, свет от которой виден на расстоянии 15 км. Этот маяк успешно эксплуатируется с осени 1959 г.

Разработаны и конструкции фотоэлектрических часов с кремниевыми фотоэлементами: в дневное время фотоэлемент подзаряжает микроаккумулятор и одновременно приводит в действие часы. Вечером и ночью питание дает аккумулятор.

Делается попытка применения солнечных батарей для электропитания разнообразных механизмов, машин и агрегатов. В качестве примера можно указать, что одна американская фирма построила солнечную батарею «Солнечный король», состоящую из 10 000 кремниевых фотоэлементов. Батарея занимает площадь в 2.4 м^2 и служит для электропитания автомобиля. При массовом производстве стоимость батареи будет равна 3000 долларов.

На германиевых триодах разработаны малогабаритные радиопередатчики, которые требуют настолько небольшой мощности, что она полностью доставляется несколькими кремниевыми фотоэлементами с небольшими фоточувствительными поверхностями.

Мы привели лишь отдельные примеры, иллюстрирующие применения на практике кремниевых фотоэлементов. Эти примеры можно было бы умножить, число их увеличивается с каждым днем.

Из рассмотренных случаев практического использования фотоэлементов видно, что в каждом из них фотоэлемент является поставщиком электрической энергии малой мощности. Пока фотоэлектрическая энергетика не перешла еще к большим мощностям по причинам, о которых мы уже говорили выше. Солнечные батареи применяются лишь в отдельных, пусть даже важных, областях техники, но еще в качестве маломощных энергетических источников, не превышающих 1000 вт.

Однако окончательная задача заключается в создании высокоэффективных и экономически рентабельных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии в электрическую, которые могли бы быть широко применены в народном хозяйстве. Здесь существует несколько путей. Все они покоятся на основах теории. Последняя утверждает, что максимальный кпд фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии может достигать 25%. Для того чтобы на практике реализовать это значение кпд, необходимо осуществить вполне определенные условия.

Согласно теории следует, что кремний не единственный материал, пригодный для высокоэффективных фотоэлементов, и что вещества с более оптимальными параметрами лучше подходят для этих целей. С другой стороны, та же самая теория указывает, что существующий кпд кремниевого фотоэлемента — не предел и что он может быть доведен примерно до 18—20%. Отсюда с логичной последовательностью и необходимостью вытекают пути и направления исследовательских работ: дальнейшее совершенствование кремниевого фотоэлемента, разработка методов получения высококачественного и вместе с тем дешевого кремния, создание вентильных фотоэлементов из других полупроводниковых веществ, обладающих по сравнению с кремнием лучшими параметрами, создание новых видов полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей.

Над этими вопросами усиленно работают физики ряда стран. В научной литературе уже появились сообщения о фотоэлементах из арсенида галлия, теллурида кадмия, сернистого кадмия, фосфида индия, антимонида алюминия, селенида кадмия, фосфида галлия и других соединений. По эффективности преобразования все они пока еще уступают кремниевому преобразователю.

Интересный и заслуживающий внимания путь повышения кпд фотоэлектрических преобразователей был предложен А. Ф. Иоффе.

Обычный фотоэлемент не может «использовать» всех фотонов солнечного потока, а лишь некоторую их часть. В связи с этим А. Ф. Иоффе предложил создавать, если можно так выразиться, сложный фотоэлемент, состоящий как бы из нескольких фотоэлементов, электрически соединенных друг с другом. На нижний металлический электрод наносится тонкий слой полупроводника, допустим германия, с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0.75$ эв. В нем создается p-n переход, и этот слой является фотоэлементом.

Поверх германия наносится тонкий слой кремния, ширина запрещенной зоны которого $\Delta E = 1.12$ эв. В нем также создается *p-n* переход, и кремниевый слой также представляет собой фотоэлемент. Затем наносится пленка, предположим, из теллурида кадмия с $\Delta E = 1.5$ эв. Так же, как и в предыдущих случаях, в этой пленке создается *p-n* переход. Специальными технологическими приемами необходимо создать между тремя фотоэлементами надежный электрический контакт. Чрезвычайно важно, чтобы толщина каждого полупроводникового слоя была оптимальной, для того чтобы в нем поглощался свет лишь с соответствующей энергией фотонов.

Как должен работать сложный фотоэлемент? На верхний слой падает поток солнечного излучения. Фотоны с энергией порядка 1.5 эв поглощаются в этом слое, создавая в нем фотоэдс. Остальная часть излучения проходит дальше. Во втором, кремниевом, слое поглощаются фотоны меньших энергий, порядка 1.12 эв, и создают в нем свою фотоэдс. Непоглощенная часть излучения, состоящая в основном из инфракрасных фотонов, проходит дальше, достигая последнего слоя из германия, где и поглощается, вызывая в нем появление фотоэдс. Таким образом, сложный фотоэлемент должен дать возможность «утилизировать» большую часть солнечного излучения не увеличивая при этом поверхности фотоэлемента. Фотоэдс такого сложного фотоэлемента равняется сумме фотоэдс отдельных слоев, а его кпд должен соответственным образом возрасти.

Идея А. Ф. Иоффе — пример того, что в области фотоэлектрической электроники последнее слово еще не сказано. Не может быть никаких сомнений в том, что в дальнейшем физики найдут пути усовершенствования существующих фотоэлементов, создания новых, более совершенных их типов и изобретения новых разновидностей полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей с более высоким коэффициентом полезного действия.

Мы уже имели случай подчеркнуть, что преобразование солнечной энергии в электрическую при посредстве полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей имеет весьма большие перспективы. При кпд будущих преобразователей 25% мы сможем снимать с 1 м^2 до 250 вт электроэнергии. Это — действительно замечательная перспектива.

§ 22. АТОМНАЯ БАТАРЕЯ

В 1953 г. был изобретен еще один полупроводниковый прибор, по принципу действия напоминающий вентильный фотоэлемент и получивший название атомной батареи. Свое название этот прибор получил потому, что в нем осуществляется непосредственное превращение энергии радиоактивного излучения какого-нибудь элемента в электрическую энергию.

Первая атомная батарея работала с радиоактивным стронцием (^{90}Sr), представляющим собой «золу» атомного реактора. Стронций — щелочноземельный металл, расположенный во II группе периодической системы. В природе обычно встречается в виде соединений — минералов целестина ($SrSO_4$) и стронцианита ($SrCO_3$). Природный стронций, представляющий собой смесь нескольких стабильных изотопов с различными атомными весами, не обнаруживает никаких радиоактивных свойств. Однако имеется несколько искусственно радиоактивных изотопов стронция. Один из них ^{90}Sr, как уже выше указывалось, представляет собой «золу», получающуюся в процессе работы атомного реактора. ^{90}Sr излучает быстрые электроны, имеющие, следовательно, большую кинетическую энергию. Период полураспада ^{90}Sr равен 28 годам. В течение этого времени распадается половина первоначального количества элемента. Характер спектра радиоактивного излучения, а также высокое значение периода полураспада позволили применить ^{90}Sr в атомной батарее.

Конструкция этого прибора принципиально почти ничем не отличается от конструкции вентильных фотоэлементов и, в частности, солнечной батареи. И тут, и там имеются: электронный полупроводник, контактирующий с дырочным полупроводником, запирающий слой, металлические электроды. Но в атомной батарее, сделанной из кремния, есть особенность, отличающая ее от вентильного фотоэлемента: на свободную поверхность кремниевого монокристалла наносится тонкий слой радиоактивного стронция, а поверх него — электрод. Стронций испускает электроны больших энергий, которые проникают в толщу кремниевой пластинки и вызывают в ней появление электронов проводимости и дырок. Каждый быстрый электрон создает в кремнии примерно 200 000 вторичных электронов проводимости, диффундирующих к одному из электродов. В результате создается разность потенциалов до 0.2 в. Ток короткого замыкания атомной батареи площадью в 0.32 см^2 составляет 5 мка, кпд — 1%, однако изобретатели батареи утверждают, что он может быть доведен до 10%. Поскольку период полураспада стронция достаточно велик, предполагалось, что срок службы батареи должен исчисляться по крайней мере 28 годами.

В рассматриваемом случае природа возникновения электродвижущей силы аналогична процессам, протекающим в вентильном фотоэлементе. Единственная разница лишь в том, что в фотоэлементе полупроводниковый слой подвергается облучению фотонами, а в атомной батарее — быстрыми электронами.

Мощность, отдаваемая одним кремниевым элементом, невелика, поэтому их соединяют друг с другом последовательно и параллельно. Получается батарея со сравнительно большой выходной мощностью. Подобная батарея могла бы с успехом применяться для зарядки аккумуляторов, питания небольших телефонных

станций, радиоприемников и передатчиков на кристаллических триодах.

Однако вскоре после обстоятельных эксплуатационных испытаний атомной батареи обнаружилось, что через две—три недели она снижает эффективность выработки электрической энергии. Выяснилось, что быстрые электроны, излучаемые ^{90}Sr, портят структуру *p-n* перехода, а это приводит к сравнительно быстрому выходу прибора из строя.

Дальнейшая разработка атомных батарей в основном ведется по трем направлениям. Во-первых, интенсивные поиски радиоактивных веществ, спектр излучения которых не содержит очень быстрых частиц. Во-вторых, предполагается использование замедлителей частиц с тем, чтобы *p-n* переход подвергался облучению, но не выходил из строя. В-третьих, энергию испускаемых радиоактивным элементом частиц пытаются предварительно преобразовать в лучистую энергию. Для этого на пути движения частиц помещают тонкий слой люминофора. Поглощаемые люминофором частицы вызывают его свечение. Последнее воздействует на *p-n* переход, в результате чего возникает фотоэффект запирающего слоя.

В печати уже появились сообщения об устройствах, работающих с люминофором. В качестве радиоактивного элемента применяется изотоп прометия ^{147}Pm, период полураспада которого оценивается в 2.6 года.

Изобретение атомной батареи представляет определенный успех в создании портативного и транспортабельного автономного источника энергии, способного работать достаточно долгое время.

§ 23. СВЕТОДИОДЫ

В 1927 г. ленинградский физик О. В. Лосев обнаружил свечение кристаллов карборунда в приконтактной области. В то время никто еще не знал о том, что могут существовать *p-n* переходы. И тем не менее О. В. Лосев сумел найти правильное объяснение открытого им явления, названного в наши дни рекомбинационным излучением. Позднее было установлено, что при соблюдении определенных условий рекомбинационное излучение хорошо наблюдается не только в карборунде, но и в других полупроводниках, таких, например, как GaAs, Ge, Si, GaP, InAs, InSb.

Каковы же условия, выполнение которых приводит к появлению рекомбинационного излучения? Рассмотрим систему, состоящую из *p*- и *n*-полупроводников, контактирующих друг с другом, в результате чего в этой системе возникает *p-n* переход. Лучше всего, если этой системой будет являться монокристалл с созданным в нем *p-n* переходом. Если к такому кристаллу в пропускном направлении приложить некоторую внешнюю раз-

ность потенциалов V (плюс к p-области, минус к n-области), сквозь эту систему пойдет электрический ток I. В дырочной области кристалла основные носители заряда — дырки, в электронной области — электроны. Под воздействием приложенной к кристаллу разности потенциалов дырки из p-области будут переходить в область n, а электроны из n-области будут переходить в область p, поэтому в цепи и возникает ток I.

Дырки, попавшие в n-область кристалла, будут там неосновными носителями заряда, точно так же как и электроны, проникшие в p-область. Какова их дальнейшая судьба?

Перешедшие в n-область кристалла дырки при встрече с электронами начинают рекомбинировать с ними. Рекомбинация происходит таким образом, что по мере удаления от p-n перехода в глубь полупроводника концентрация дырок уменьшается, между тем вблизи p-n перехода она максимальна. Совершенно аналогичное явление наблюдается и в p-области кристалла. Электроны, попавшие туда из n-области, начинают рекомбинировать с дырками. Как следствие этого процесса, концентрация электронов падает по мере удаления от p-n перехода и имеет максимальное значение у самой его границы.

Толщина каждой области, непосредственно примыкающей к p-n переходу в электронной и дырочной части кристалла, в которой происходит рекомбинация носителей, определяется диффузионной длиной L. Заметим, кстати, что дырки, пришедшие в n-часть кристалла, и электроны, попавшие в его p-часть, являются неравновесными носителями заряда, так как после ликвидации причины, их порождающей, т. е. после снятия с кристалла внешней разности потенциалов, они полностью исчезают.

В результате рассмотренных выше процессов получается такая картина. После приложения к кристаллу разности потенциалов V возникает накопление неосновных носителей заряда в областях, непосредственно примыкающих к p-n переходу: в n-области у p-n перехода концентрируются неравновесные дырки, а в p-области — неравновесные электроны. Это явление — введение неравновесных носителей заряда в области, непосредственно граничащие с p-n переходом, — называется инъекцией носителей. Этот термин находит себе оправдание в механизме накопления неравновесных носителей заряда вблизи p-n перехода: электроны и дырки как бы впрыскиваются внешним электрическим полем.

Итак, мы установили, что протекание электрического тока сквозь p-n переход в прямом направлении сопровождается рекомбинацией неосновных носителей заряда, причем эта рекомбинация происходит в основном или в самом p-n переходе, или в непосредственной близости от него, в узкой области, протяженность которой определяется диффузионной длиной L. При каждом акте рекомбинации выделяется энергия. Куда же она идет?

В некоторых полупроводниках энергия, выделяемая при рекомбинации, передается главным образом кристаллической решетке. Такого рода рекомбинация называется безызлучательной, так как в результате воссоединения электрона с дыркой не происходит перехода выделяющейся при этом энергии в лучистую. Однако в ряде других полупроводников, например в упомянутых выше GaAs, GaP, InAs, InSb, SiC, ZnS, процесс рекомбинации в энергетическом отношении характерен тем, что здесь энергия не передается решетке, а в основном выделяется в виде излучения: электрон, попавший в p-область кристалла, там рекомбинирует (или непосредственно или через какой-нибудь примесный центр) с дыркой, т. е. «падает» с вышележащего уровня на нижележащий и при этом испускает один фотон с энергией $h\nu$, равной разности энергий уровней. То же самое происходит и в n-области кристалла, когда дырка, пришедшая туда, рекомбинирует с электроном, и при этом так же испускается один фотон. Подобного рода переходы электрона с вышележащего уровня на нижележащий, сопровождающиеся испусканием света, называются излучательными переходами, а рекомбинация пар — излучательной.

В случае безызлучательной рекомбинации процесс, происходящий в кристалле, аналогичен только что описанному: и там и здесь электрон падает с вышележащего уровня на нижележащий, но итогом этих процессов в первом случае является увеличение энергии кристаллической решетки, во втором — испускание фотона.

Таким образом, в некоторых полупроводниках наблюдается рекомбинационное излучение каждый раз, когда имеет место прохождение тока сквозь p-n переход. В этом конкретном случае прохождение тока сопровождается сравнительно интенсивным свечением области p-n перехода.

Возникновение рекомбинационного излучения в упомянутых выше условиях позволило создать люминесцентные диоды. Их иначе еще называют инъекционными источниками света, или светодиодами. Они оказались весьма экономичными источниками света с высоким коэффициентом полезного действия.

Светодиоды, разработанные в Советском Союзе, созданы на основе некоторых полиморфных модификаций карбида кремния, имеющего большую ширину запрещенной зоны ΔE, порядка 3 эв. Монокристаллы этого соединения прозрачны. Советским исследователям удалось разработать технологию изготовления p-n перехода в SiC таким образом, что подача на светодиод в прямом направлении постоянного напряжения, порядка 2 в, вызывает равномерное его свечение. При этом токи, идущие сквозь светодиод, достигают значений в несколько миллиампер, яркость свечения — 100 нит (нт). Подобный светодиод может работать и в импульсном режиме. При возбуждении его токовыми импуль-

сами в несколько ампер и длительностью 100 мксек. яркость свечения может достигать 1 стильба (сб).[31]

В зависимости от рода примесей, вводимых в решетку SiC, и выбранного политипа монокристалла можно получать свечение различных цветов: красное, желтое, зеленое, голубое.

Светодиоды могут применяться в различного рода световых табло, в измерительных приборах со светящимися цифрами, в счетно-решающих машинах для целей ввода и вывода информации, вообще говоря, — всюду, где необходимы надежно действующие световые индикаторы с очень большим сроком службы. Это последнее обстоятельство, наряду с малыми рабочими напряжениями (что необходимо для стыковки с полупроводниковыми электронными схемами), выгодно отличают светодиоды от других электролюминесцентных источников света.

§ 24. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРЫ

В § 21 гл. I был рассмотрен вопрос о механизме возникновения термоэлектродвижущих сил и показано, что в любой термопаре осуществляется непосредственный переход тепловой энергии в электрическую.

На протяжении по крайней мере сотни лет открытие Зеебека не имело энергетических применений и использовалось лишь в измерительной технике. Это положение стало меняться в начале тридцатых годов нашего столетия, когда академик А. Ф. Иоффе возродил на новой основе идею о непосредственном превращении тепловой энергии в электрическую с помощью термоэлементов. Новое в этой идее заключалось в убеждении, что замена металлических ветвей термоэлемента полупроводниковыми приведет к значительному повышению его коэффициента полезного действия. Как известно, кпд лучших металлических термоэлементов в оптимальных условиях работы не превышает 1%.

Свою идею, покоящуюся на фундаменте чисто теоретических представлений, А. Ф. Иоффе решил обосновать надежными экспериментальными фактами. Он разработал подробный план исследовательских работ, который и был реализован его учениками и сотрудниками.

В результате многолетних исследований, а они не прекращаются и по сей день, установлено много новых важных фактов и закономерностей и показано, что идея А. Ф. Иоффе была прозорливым научным предвидением.

Удалось выяснить, что максимальное значение коэффициента термоэлектродвижущей силы, который во многом определяет рентабельность превращения тепловой энергии в электрическую,

[31] Ю. С. Бланк, Ю. А. Водаков и А. А. Мостовский. Некоторые результаты исследования электролюминесценции в *p-n* переходах карбида кремния. ФТТ, 1963, т. 5, в. 8, стр. 2229.

зависит от качества и количества введенных в полупроводник примесей. Каждая ветвь термопары (термоэлемента) должна быть сделана из вещества с резко выраженным примесным механизмом проводимости. Иными словами, одна ветвь термоэлемента должна быть изготовлена из полупроводника с электронной проводимостью, другая — с дырочной.

Заметим при этом, что цепь, образованная всего лишь двумя ветвями из разных материалов, называется термоэлементом, или термопарой. Термоэлементы, соединенные друг с другом последовательно или параллельно, образуют термоэлектробатарею. Прибор, включающий в себя термоэлектробатерею, источник тепла для нее и систему теплоотвода, получил название термоэлектрогенератора.

При анализе термоэлектрического способа превращения тепловой энергии в электрическую прежде всего следует решить вопрос о целесообразности его применения, т. е. о коэффициенте полезного действия устройства, его сроке службы, стоимости и т. д.

Академик А. Ф. Иоффе уже давно считал, что полупроводниковые термоэлементы смогут прекрасно выполнять функции экономически рентабельных преобразователей тепловой энергии непосредственно в электрическую. Свои идеи он облек в строгую математическую форму и в 1949 г. завершил разработку теории энергетических применений термоэлементов. Результаты своей работы он опубликовал в следующем году.[32] Из теории Иоффе вытекает, что коэффициент полезного действия термоэлектробатареи η определяется величинами α, $\varkappa$, σ, ΔT. Здесь $\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ — коэффициент термоэлектродвижущей силы, численно равной разности потенциалов, возникающей на каждой ветви термоэлемента при разности температур в 1° С; $\varkappa$ — удельная теплопроводность материалов, из которых сделаны ветви термоэлемента; σ — их удельная электропроводность; ΔT — разность температур между концами термоэлемента. Для упрощения будем считать, что параметры ветвей термоэлемента, которым соответственно приданы индексы 1 и 2, равны друг другу, т. е. $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa$; $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$; $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$; тогда $\eta \approx \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}\Delta T$.

Иначе говоря, Иоффе показал, во-первых, как следует производить для термоэлемента вычисление η, а главное, что он определяется величинами, характеризующими физические свойства вещества. Из выражения для η становится ясным, почему длительное время термоэлектричество не находило серьезных энергетических применений. Дело заключается в том, что у металлов α имеет малое значение, не превышающее в лучшем случае

---

[32] А. Ф. Иоффе. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.

100 мкв/град., а $\varkappa$, наоборот, весьма высок. Поэтому кпд металлических термопар обычно исчисляется долями процента.

Совершенно иная картина наблюдается в полупроводниках. У некоторых из них α достигает 1000 мкв/град. и даже больше, $\varkappa$ имеет малую величину, а σ доходит до сравнительно высоких значений. Среди существующих в природе веществ полупроводники занимают первое место по применению их в термоэлектрических устройствах. Ко всему этому следует добавить, что усилия физиков направлены на решение трудной, но, по-видимому, разрешимой проблемы — значительного повышения по сравнению с существующей величины $\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, которая в специальной литературе обозначается буквой $Z_{1,2}$ и определяет эффективность преобразовательной способности одной ветви термоэлемента. С решением этой задачи связан вопрос о повышении кпд термоэлектрогенератора.

В самом общем случае, когда физические параметры ветвей термоэлемента различны, величина, определяющая эффективность преобразовательной способности термоэлемента в целом (обозначим ее буквой Z без индексов), равна

$$z = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)(\rho_1 + \rho_2)},$$

где ρ_1 и ρ_2 — удельные сопротивления материалов ветвей термоэлемента.

Важный в теории термоэлектрического преобразования параметр Z характеризует, таким образом, качество материала, идущего на изготовление термоэлементов, его степень пригодности для этой цели. Именно Z, т. е. совокупность всех этих трех величин (α, σ, $\varkappa$), определяет добротность полупроводника. Вещество может обладать очень высоким значением α, например Tl_2S, но из этого вещества нельзя сделать высокоэффективного термоэлемента, потому что у него очень мала σ и $\varkappa$ не имеет минимального значения. Нам важно иметь такой материал, который обладает максимальным значением именно Z. У лучших современных термоэлектрических веществ величина Z достигает значений $3.5 \cdot 10^{-3}$ 1/град. при комнатной температуре. Это условие, к сожалению, резко ограничивает возможности достижения высоких значений кпд термоэлемента. Дело в том, что Z имеет температурную зависимость, неблагоприятную для нас. Идеальным был бы тот случай, когда с ростом температуры росло бы также и Z. Вполне приемлемым было бы и такое положение, когда Z не зависело бы от температуры вовсе. Однако ни того, ни другого на практике пока не наблюдается. В наиболее удачных материалах Z растет с ростом температуры, достигает максимума, а затем довольно быстро падает. Поэтому для полной характеристики добротности термоэлектродного материала необходимо

знать не только численное значение Z, но и его температурную зависимость.

В большинстве случаев для каждого полупроводника существует максимальное значение Z лишь в достаточно узком температурном интервале, по обе стороны от которого Z падает. Для того чтобы термоэлемент работал с максимальным кпд, его нужно эксплуатировать в том температурном интервале, в котором Z данного вещества имеет оптимальное значение. Выход за пределы этого интервала даже в сторону увеличивающихся температур чаще всего приводит к снижению максимального кпд. Он определяется следующим выражением:

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_1 - T_0)} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_1 - T_0)} + \frac{T_0}{T_1}}.$$

Первый множитель этого выражения есть не что иное, как термодинамический кпд идеального двигателя Карно, а второй — представляет собой коэффициент, численное значение которого, к сожалению, бывает всегда меньше единицы. Логично этот второй множитель называть коэффициентом реальности, так как он показывает, какую часть от термодинамического составляет реальный кпд данного термоэлемента. Коэффициент реальности — это показатель несовершенства нашего преобразователя, а его численное значение характеризует степень этого несовершенства. Основная задача физиков и заключается в том, чтобы создать такие полупроводниковые вещества, которые давали бы возможность коэффициент реальности приблизить к единице. Достичь такого положения, при котором коэффициент реальности равнялся бы единице, нельзя, так как это противоречило бы законам термодинамики, но стремиться к тому, чтобы он как можно меньше отличался от единицы, совершенно необходимо. Конечно, материализация этого стремления не может быть осуществлена каким-либо одним, да к тому же еще простым способом. Для этого требуется комплекс мероприятий. Несмотря на сложность этой задачи, над ее решением работают физики ряда стран. Уже достигнуты кое-какие успехи, и более четко вырисовываются дальнейшие пути исследовательских работ. С некоторыми из этих успехов читатель познакомится в конце настоящего параграфа.

Основоположник практического использования термоэлектричества А. Ф. Иоффе убежденно верил в осуществимость своей идеи — привлечение полупроводников для решения чисто энергетических задач.

Уже в 1941 г. он и его сотрудники разработали первый тип термоэлектрогенератора, т. е. устройства, в котором и осуществляется непосредственное преобразование тепловой энергии в элект-

рическую. Во время Великой Отечественной войны термоэлектрогенераторы нашли применение для питания маломощных радиопередатчиков. Подобные генераторы были очень несложно устроены. Несколько десятков полупроводниковых термоэлементов вмонтировывались в дно специального котелка. Котелок с водой ставили на небольшой костер. Кипящая вода задавала температуру холодных спаев, а температура горячих определялась температурой дна котелка. На протяжении всей войны котелки-генераторы добросовестно выполняли свои функции.

Затем последовали разработки других типов термоэлектрогенераторов, самый мощный из которых давал на выходе 100 вт и получал тепловую энергию от сжигания дров.

С 1953 г. наша промышленность приступила к массовому выпуску термоэлектрогенератора ТГК-3, предназначенного для питания батарейных приемников типа Родина-47, Родина-52, «Искра» и им подобных. Этот генератор, широко известный теперь и за рубежом, получает тепловую энергию от 20-линейной керосиновой лампы «Молния» и дает на выходе 3 вт.

Соединив последовательно друг с другом n термопар, можно при одинаковой разности температур получить в n раз большую по величине термоэлектродвижущую силу. С другой стороны, соединив n термопар параллельно, можно при той же разности температур получить в n раз более сильный ток короткого замыкания. Это обстоятельство используется во всех термоэлектрогенераторах. В ТГК-3 несколько термопар, соединенных одна с другой последовательно, образуют термобатарею, предназначенную для питания накальных цепей. В нарушение общего принципа составления термопары из дырочного и электронного полупроводников в ТГК-3 пара состоит из двух ветвей — полупроводниковой и металлической. Точно так же сделана вторая термобатарея для питания анодных и сеточных цепей радиоприемника. Все спаи, к которым подводится тепло, нагреваются горячими газами керосиновой лампы. Вторая система спаев охлаждается комнатным воздухом. Для создания на каждой ветви возможно большего перепада температуры наружные спаи соединены с металлическими ребрами радиатора.

Конструктивно ТГК-3 осуществлен следующим образом (рис. 85). На горелку лампы надевается вместо обычного стекла укороченное ламповое стекло (без верхней цилиндрической части). В отверстие колбообразного стекла вставляется нагреватель, в верхней части которого находится металлическая труба, создающая необходимую для горения лампы тягу. Термоэлементы расположены по радиусам вокруг нагревателя так, что их наружные спаи примыкают к ребрам радиатора, а внутренние — к горячей стенке нагревателя. Горящая керосиновая лампа выполняет одновременно две функции — освещает помещение и позволяет слушать радиопередачу. При нормальном горении лампы

Рис. 85. Внешний вид термоэлектрогенератора ТГК-3.

температура внутренних спаев термоэлементов доходит примерно до 380°С, а наружных — не превышает 70—80°С. При разности температур между наружными и внутренними спаями в 300° создается более чем достаточная термоэлектродвижущая сила, которая вызывает в цепи ток, полностью обеспечивающий питание радиоприемника.

В Институте полупроводников Академии наук СССР разработано несколько типов термоэлектрогенераторов. Один из них, ТГУ-1 мощностью в 15 вт, предназначен для питания радиостанций «Урожай», которые используются в сельском хозяйстве для связи между тракторными бригадами. Тепловую энергию ТГУ-1 получает от обычного керосинового керогаза.

Тот же институт совместно с Всесоюзным институтом электрификации сельского хозяйства ВАСХНИЛ разработал термоэлектрогенератор мощностью в 1 квт на дровяном отоплении. Этот агрегат вырабатывает электроэнергию для питания электрических ламп накаливания и одновременно выдает горячую воду или технологический пар, используемые в животноводческих хозяйствах. Описываемый термоэлектрогенератор демонстрировался на Выставке достижений народного хозяйства СССР.

Важный практический выход нашли полупроводниковые термоэлектрогенераторы, используемые в катодной защите магистральных нефте- и газопроводов.

Всякое подземное металлическое сооружение с течением времени разрушается из-за электролитической коррозии. В городах с трамвайным движением это явление особенно заметно. Контактный провод трамвайной линии обычно соединяется с положительным полюсом генератора, питающего моторы трамвая. Отрицательный полюс генератора подключен к рельсам, которые уложены непосредственно на земле. Электрический ток проходит такую замкнутую цепь: положительный полюс генератора подстанции—контактный провод—двигатель трамвая—рельсы—отрицательный полюс генератора. При этом электрические токи ответвляются от рельсов в землю. Встречая на своем пути подземные металлические сооружения, они проходят через них и далее по земле идут к генератору. Случается, что подземное сооружение находится в участке земли, называемом анодной зоной, где сооружение приобретает по отношению к земле положительный потенциал. Земля обычно бывает влажной, и прохождение тока сопровождается электролизом. На металлическом сооружении, становящемся анодом, выделяется кислород, окисляющий и разъедающий металл. Этот процесс и называется электролитической коррозией.

Подсчитано, что этот так называемый блуждающий ток силой в 1 а, проходящий через металлическое сооружение в анодной зоне, за один год разлагает 9 кг железа. Таково разрушительное

действие электролитической коррозии. Оно становится еще опаснее, если учесть, что блуждающие токи, проходящие через подземные металлические сооружения, могут достигать 50 а. В городах блуждающие токи могут возникать не только от трамваев, но и от других причин, например от агрегатов, питаемых источниками постоянного тока, у которых обратным проводом служит земля.

Находясь в земле, металлы подвергаются электролитической коррозии, причем не только в городах, а в любом месте. Земля по существу представляет собой электролит. Поэтому металл и приобретает относительно нее положительный потенциал, что приводит к возникновению вышеописанных процессов. Это становится в ряде случаев опасным, в частности, это грозит целостности магистральных нефте- и газопроводов. На сотни, а иногда и тысячи километров тянутся трубы, по которым перекачивается нефть или газ. Перед укладкой в землю металлические трубы покрываются слоем изоляционного материала, единственное назначение которого — предохранить их от эрозии. Однако и изолятор не в состоянии надежно защитить трубы от разрушительного действия электрических токов. С течением времени во многих местах трубопроводов появляются увеличивающиеся «язвочки», превращающиеся затем в небольшие отверстия, из которых происходит утечка нефти или газа.

Существуют разные методы защиты подземных металлических трубопроводов от электролитической коррозии. Мы кратко остановимся на одном из них, носящем название катодной защиты. Участок подземного сооружения подключается к отрицательному полюсу генератора постоянного тока, положительный полюс которого заземлен. Тогда металл по отношению к земле приобретает отрицательный потенциал и не будет подвергаться коррозии.

До появления термоэлектрических генераторов для катодной защиты применялись аккумуляторы, бензиновые двигатели с динамомашиной или же использовались проходящие поблизости электрические линии переменного тока. В последнем случае переменный ток предварительно выпрямлялся.

Для катодной защиты целесообразным оказалось применение полупроводниковых термоэлектрогенераторов. Первые же экспериментальные образцы показали хорошие эксплуатационные качества. Генератор получает топливо непосредственно из трубопровода, через специально сконструированную нефтяную или газовую горелку. Его мощность в зависимости от типа — от 16 до 200 вт. На трубопровод подается отрицательный потенциал порядка 1.8 в. Генераторы ставятся друг от друга на расстоянии от 12 до 18 км.

В рассматриваемом случае коэффициент полезного действия преобразователя не играет существенной роли, но первостепенное

значение приобретают стабильность всех параметров термобатареи и срок ее службы.

В технике наряду со сравнительно мощными агрегатами необходимы и маломощные источники тока (микротермогенераторы). Так, например, для своевременного обнаружения труднодоступного участка с повышенной температурой, который может вызвать пожар (например, сильно перегретый электрический провод), используется сконструированный в виде щупа микротермоэлектрогенератор. Подобным термощупом можно периодически проводить обследование любых объектов, для этого укрепленный на конце шеста микротермоэлектрогенератор прикладывают к поверхности обследуемого объекта. Если температура участка повышена, то милливольтметр, соединенный с термогенератором, достаточно быстро отметит это.

В рассмотренном случае термоэлектрогенератор выполняет роль индикатора или, точнее, датчика, посылающего в цепь электроизмерительного прибора слабый электрический ток, возникающий в результате появления разности температур. При помощи таких датчиков также можно констатировать повышение температур подшипников или каких-либо других узлов машин. В технике довольно часто тепловой эффект нужно трансформировать в электрический сигнал. И полупроводниковые микротермогенераторы можно успешно использовать для этого.

Надо полагать, что к борьбе за повышение коэффициентов полезного действия различных установок будут привлекаться термоэлектрогенераторы, утилизирующие тепловые «отходы»: отработанные газы автомобилей, тракторов и вообще двигателей внутреннего сгорания, неиспользуемую часть тепловой энергии котельных и атомных реакторов, любое тепло, не утилизируемое в настоящее время.

Советский Союз — родина термоэлектрического приборостроения. За рубежом также начали усиленно заниматься термоэлектрическими преобразователями. По сообщениям печати, вначале они создавались главным образом для военных целей. Первый американский промышленный тип термоэлектрогенератора мощностью в 5 вт и весом 4.5 кг был выпущен в продажу лишь в 1960 г. Источником тепла для него служит пропановая горелка. В течение года он потребляет 90 кг пропана. Он применяется в радиорелейных линиях связи, в навигационных маяках, на метеорологических станциях и т. д. Фирма «Вестингауз электрик» выполняет заказ военно-морского флота США на поставку термоэлектрогенераторов мощностью в 5 квт. Они будут работать на дизельном топливе. Та же фирма разработала по заказу военно-воздушных сил США термоэлектрогенератор мощностью 100 вт, весом 18 кг. Тепло для него поступает от специальной горелки, в которой сгорает пропан, керосин или газолин. Эта же фирма

ведет подготовительные работы по созданию термоэлектрогенератора мощностью 500 квт.

Военно-морской флот США провел конкурс с участием 35 фирм на создание портативных 500-ваттных генераторов, вырабатывающих ток напряжением 28 в. Генераторы должны обеспечивать питание радиолокационной и связной аппаратуры. В США предполагается также установить мощные термоэлектрические генераторы на океанских атомных подводных лодках. Достоинства безмашинного преобразования тепловой энергии в электрическую заставили более 80 крупных американских фирм начать разработку термоэлектрогенераторов для нужд военной и гражданской промышленности.

В современных конструкциях термоэлектрогенераторов тепловая энергия получается в результате сгорания твердого, жидкого или газообразного топлива. В последнее время появились новые разработки с радиоактивными и солнечными подогревателями. Идея, положенная в основу конструкции так называемых атомных термоэлектрогенераторов, заключается в следующем. Внутрь термоэлектрогенератора помещается капсула с каким-нибудь наиболее подходящим для этой цели радиоактивным элементом. Он должен отвечать определенным условиям, обеспечивающим оптимальный режим эксплуатации: иметь достаточную радиоактивность, соответствующий период полураспада, наиболее подходящий состав излучения и т. д. Капсула окружается специальным теплоколлектором. Излучение, выходящее из капсулы, поглощается в теплоколлекторе и нагревает его. К нему непосредственно примыкают горячие спаи термоэлементов, холодные охлаждаются воздухом или водой. Такова принципиальная схема атомного термоэлектрогенератора. Конкретные же их типы отличаются не по принципу своего действия, а лишь конструктивными особенностями, зависящими в значительной степени от их предназначения, родом того радиоактивного элемента, который служит источником тепла, и отдаваемой мощностью. Как правило, существующие типы атомных термоэлектрогенераторов с радиоактивными элементами конструируются на небольшие мощности, не превышающие нескольких сотен ватт.

Несколько лет тому назад были созданы экспериментальные 100-ваттные генераторы, получающие необходимую им тепловую энергию за счет распада ^{90}Sr. Один из подобных генераторов содержит примерно 200.000 кюри радиоактивного стронция. Он не потребует перезарядки по крайней мере на протяжении десяти лет. Эти источники электроэнергии должны найти применение на самолетных радиомаяках, морских буях, удаленных метеостанциях, в экспедиционных радиопередатчиках и приемниках.

В сентябре 1964 г. «Известия» сообщили своим читателям об одном из типов советского атомного термоэлектрогенератора «Бета-1», получающего тепловую энергию от радиоактивного

изотопа церий-144. Термоэлементы изготовлены «из низкотемпературных тройных полупроводниковых сплавов, обладающих наилучшими характеристиками в интервале от 20—260 градусов. Функционирование установки в таком низком интервале температур позволяет уменьшить объем тепловой изоляции, существенно повысить надежность работы и, конечно, снизить общий вес.

«Бета-1», использующая церий-144, в течение года способна обеспечить питание стандартных автоматических радиометеорологических станций.

«С помощью соответствующих накопителей создается электрическая мощность 150—200 ватт, необходимая для питания передатчика с радиусом действия в 200—600 км.

«Изотопные источники тока, естественно, снабжены надежной биологической защитой и безопасны для обслуживающего персонала. Возможность радиоактивного загрязнения окружающей среды практически исключена, поскольку ампула с изотопом и вся установка в целом герметичны и изготовлены из материалов высокой коррозийной стойкости. Кроме того, само радиоактивное вещество приготовляется в таком виде, что даже при нарушении герметичности корпуса и ампулы загрязнения окружающей среды практически не произойдет. . .

«Опытный изотопный источник тока „Бета-1“ в комплексе с типовой автоматической радиометеорологической станцией успешно эксплуатировался в этом году в г. Химках вблизи Москвы.

«В ближайшее время количество автоматических метеостанций с автономными источниками питания, сооружаемых в нашей стране, будет измеряться уже тысячами штук. При таком массовом производстве изотопные источники будут дешевле химических, и это сделает их конкурентноспособными во всех отношениях».[33]

Для питания радиоэлектронного оборудования искусственных спутников Земли и космических ракет создан своеобразный тип термоэлектрогенератора, получающий тепловую энергию за счет распада ^{144}Ce. Его мощность — 125 вт, срок службы — больше года.

Другой тип генератора мощностью 5.3 вт, нашедший применение на некоторых американских спутниках, содержит радиоактивный источник тепла ^{210}Po.

В США идет усиленная разработка атомных термоэлектрогенераторов типа SNAP (Systems Nuclear Auxiliary Power), используемых в качестве автономных источников питания (табл. 21).

В сентябре 1964 г. в некоторых газетах была опубликована беседа корреспондента с академиком М. Д. Миллионщиковым, который рассказал о том, что в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова в середине августа начал вырабатывать

---

[33] Известия, 1964, 4 сентября.

Таблица 21

Характеристика некоторых атомных термоэлектрогенераторов типа SNAP

Тип	Радиоактивный изотоп	Радиоактивность, кюри	Число термоэлементов	Мощность, вт	Назначение
SNAP-1A	^{144}Ce	880	277	125	Опытный образец.
SNAP-3	^{210}Po	2.3	27	3	Опытный образец.
SNAP-3	^{238}Pu	1.6	27	2.7	Навигационный спутник «Транзит-IУА».
SNAP-3	^{238}Pu	1.6	27	2.7	Навигационный спутник «Транзит-IУВ».
SNAP-7A	^{90}Sr	40.8	60	10	Навигационные буи.
SNAP-7B	^{90}Sr	225	120	60	Маяк в Балтиморе.
SNAP-7C	^{90}Sr	40	60	10	Антарктическая метеостанция.
SNAP-7D	^{90}Sr	225	120	60	Плавучая метеостанция.
SNAP-7E	^{90}Sr	31	60	6.5	Навигационный маяк.
SNAP-7E	^{90}Sr	17.5	60	4.5	Арктическая метеостанция.
SNAP-9A	^{238}Pu		36	25	Навигационный спутник «Транзит».
SNAP-11	^{242}Cm		30	25	Космический корабль «Сервейор».
SNAP-13	^{242}Cm			25	Опытный образец.

электроэнергию экспериментальный ядерный реактор-преобразователь «Ромашка». Весьма примечательно, что в «Ромашке» происходит прямое преобразование тепловой энергии реактора в электрическую, осуществляемое полупроводниковыми термоэлементами, которые отдают во внешнюю цепь 500 вт электрической мощности. Они расположены «на поверхности реактора». Таким образом, электрический ток снимается непосредственно с клемм реактора-преобразователя, представляющего собой единый агрегат.

«Ядерный реактор — полый цилиндр из металлического бериллия, внутри которого размещено 11 графитовых кассет с тепловыделяющими элементами из дикарбида урана. Эти материалы обеспечивают получение высокой температуры на горячем спае термоэлементов. Тепло от ядерного реактора к преобразователю передается путем теплопроводности, без применения теплоносителя. Температура в центре реактора составляет 1770° С. Термоэлектрический преобразователь, состоящий из нескольких тысяч кремний-германиевых столбиков (термоэлементов, — *М. С.*), плотно примыкает к внешней поверхности реактора с температурой около 1000° С. Наружная сторона преобразователя находится при более низкой температуре.

«Таким образом, на каждом термоэлементе обеспечена разность температур, благодаря которой возникает электродвижущая сила. Каждый термоэлемент представляет собой пару термостолбиков из кремний-германиевого сплава с различными примесями, определяющими проводимость. Батарея последовательно соединенных термоэлементов дает на нагрузке электрический ток 88 ампер. . .

«Исследования первой экспериментальной ядерно-энергетической установки продолжаются. Первые сотни киловатт-часов энергии, полученной на ней, вселяют уверенность в перспективности использования реакторов-преобразователей в различных областях науки и техники».[34]

Интересные работы по применению полупроводниковых термоэлектрогенераторов в гелиотехнике проводит Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского. Термоэлектрический гелиогенератор представляет собой термобатарею, установленную в фокальной плоскости параболического зеркала. Ее горячие спаи обращены к поверхности зеркала, холодные — наружу. Солнечные лучи, собранные зеркалом, направляются на поверхность спаев и нагревают их.

Для создания возможно большей разности температур необходимо обеспечивать интенсивный теплосъем с холодных спаев термобатареи. Это осуществляется за счет воздушного охлаждения или, лучше всего, омыванием холодных спаев проточной водой. Энергетический институт разработал ряд типов гелиогенераторов. Некоторые из них дают на выходе десятки ватт.

В Институте полупроводников АН СССР А. Н. Воронин пошел по иному пути. Он разработал и осуществил солнечный генератор, в котором собирающая излучение часть представляет собой не одно большое зеркало, а несколько алюминиевых рефлекторов размером с автомобильную фазу. В фокусе каждого такого рефлектора помещается лишь один термоэлемент, установленный на металлической ножке, имеющей хороший тепловой контакт с самим рефлектором. Сконцентрированные солнечные лучи падают на горячий спай термоэлемента и нагревают его. С холодного же спая тепло отводится непосредственно на металлический рефлектор. Таким образом, в этой конструкции рефлектор одновременно выполняет две функции — концентратора солнечных лучей и рассеивателя тепла в окружающее пространство. Следует отметить оригинальность этой конструкции. Она заключается, во-первых, в том, что удешевляет стоимость отражателя, так как одно большое зеркало стоит дороже, чем несколько маленьких зеркал, в сумме составляющих такую же площадь, а во-вторых, упрощает теплосъем с холодных спаев термоэлемента.

---

[34] Ленинградская Правда, 1964, 1 сентября.

Несколько позже подобная же конструкция была разработана американскими гелиотехниками.

В настоящее время солнечные термоэлектрогенераторы находят применение главным образом в качестве опытных маломощных энергетических устройств и используются в технике связи для питания радиоприемников и электроламп накаливания. В последнее время в печати появились сообщения об использовании их на спутниках.

Полупроводниковые термоэлектрические генераторы по сравнению с другими источниками тока обладают рядом серьезных преимуществ. В частности, они совершенно не боятся коротких замыканий, могут сколько угодно долго храниться, для изготовления их требуется мало цветного металла. Освоение термоэлектрических свойств полупроводников связано главным образом с изучением физико-химических свойств полупроводниковых соединений. Термоэлементы должны отвечать определенным требованиям, главные из которых: высокий кпд, большой срок службы, отсутствие старения, т. е. необратимой потери термоэлектрических свойств, невысокая стоимость веществ, служащих исходными при изготовлении термоэлементов, доступность сырья, простая технология изготовления термобатарей.

Существующие термоэлементы не в полной мере отвечают перечисленным требованиям. В Институте полупроводников АН СССР созданы термоэлементы, максимальный кпд которых достигает 8%, что, безусловно, является значительным успехом. Однако термоэлектрогенератор, собранный из таких термоэлементов, будет иметь меньший кпд, так как теплотехнический блок генератора имеет собственный кпд, часто заметно меньший 100%. Пока полупроводниковые термоэлектрогенераторы не могут конкурировать с современными методами получения промышленной электроэнергии.

Выше указывалось, что η термоэлемента при всех прочих равных условиях пропорционально величине $Z \cong \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, поэтому вещества, из которых изготавливаются ветви термоэлементов, должны обладать большими α и σ и малыми $\varkappa$. Однако зависимости, существующие между α, σ и $\varkappa$, противоречат этому требованию: с увеличением α уменьшается σ, а с увеличением σ увеличивается и $\varkappa$. Таким образом, предстоит выявить пути устранения всех этих противоречий. Уже сейчас найдены некоторые способы, позволяющие, например, не снижая электропроводности, резко уменьшить теплопроводность вещества.

Стремление максимально повысить коэффициент полезного действия термоэлектрических устройств привело А. Ф. Иоффе к идее сложного термоэлемента. Эта идея появилась в результате того, что величина Z имеет сильную температурную зависимость и разные термоэлектрические вещества имеют разную

температуру плавления. Если вещество плавится при 700° С, то из него нельзя создать высокотемпературные преобразователи. А между тем кпд термоэлемента пропорционален и величине Z, и разности температур ΔT. Поэтому чрезвычайно выгодно увеличивать ΔT.

Учитывая эти два обстоятельства, А. Ф. Иоффе предложил создать термоэлемент, состоящий из нескольких скоммутированных друг с другом веществ. Рассмотрим для наглядности схематическое строение лишь одной ветви сложного термоэлемента, состоящей из трех компонентов (рис. 86). Холодная часть ветви сделана из вещества, у которого величина Z максимальна, допустим, в пределах от 0 до 150° С. Средняя часть ветви сделана из материала, с максимальной величиной Z, предположим, при температуре от 150 до 350° С. Наконец, горячая часть ветви изготовлена из материала, имеющего более высокую температуру плавления, с Z, максимальном при температуре от 350 до 600° С. Точно так же составлена и вторая ветвь термоэлемента.

Рис. 86. Ветвь термоэлемента, состоящая из трех частей.

1 — металлические электроды; *2*, *3*, *4* — полупроводниковые компоненты с величиной Z, принимающей максимальное значение в разных температурных интервалах.

Таким образом, сложный термоэлемент в нашем случае работает при разности температур в 600° С. При этом каждая из его трех частей изготовлена из такого материала, у которого величина Z максимальна в том именно температурном перепаде, в котором она находится. Если бы в каждую ветвь добавить еще и четвертый компонент с Z, принимающей максимальное значение в температурном диапазоне 600—1000° С, то термоэлемент обладал бы еще более высокими показателями. Между тем не существует такого термоэлектрического вещества какого-нибудь одного состава, которое могло бы с той же эффективностью работать в таких условиях.

В принципе сложный термоэлемент может состоять из любого числа частей. Увеличение их лишь усложняет технологию его изготовления. Подбор вещества для каждой части определяется двумя параметрами — величиной Z (для заданного температурного перепада) и температурой плавления вещества. Изобретение сложного термоэлемента усилило работы по созданию высокотемпературных веществ с хорошими термоэлектрическими свойствами.

Рассмотренная выше проблема может быть решена и несколько иным способом — путем применения многокаскадных термоэлементов. Последний способ принципиально ничем не отличается от только что рассмотренного, но выполняется несколько иначе.

Для работы при сравнительно большой разности температур применяют многокаскадную термобатарею. Первый каскад — батарея, работающая при относительно низких температурах. С ней контактирует вторая батарея, выдерживающая более высокие температуры. Затем идет третья батарея и т. д. Каждая из них работает в том температурном диапазоне, в котором ее эффективность максимальна.

Все эти ухищрения преследуют единственную цель — повысить коэффициент реальности, т. е. добиться увеличения кпд термоэлектрогенератора. В ближайшем будущем необходимо создать термоэлементы с кпд в 25%, которые могли бы работать по крайней мере 20—30 тыс. час., вместо нынешних 5—6 тыс. Решение этой задачи приведет к необычайно широкому внедрению полупроводниковых термоэлектрогенераторов во все отрасли народного хозяйства.

§ 25. ФОТОТЕРМОЭЛЕМЕНТ

В последнее десятилетие для получения электрической энергии все чаще используется солнечная энергия. Последнюю, как мы видели, можно эффективно и непосредственно преобразовывать в электрическую энергию при помощи полупроводниковых термоэлементов и фотоэлементов. Однако коэффициент полезного действия лучших кремниевых фотоэлементов не превышает 15%, а термоэлементов — 10%. Между тем нередко возникают ситуации, когда появляется необходимость, не увеличивая площади солнечного преобразователя, снимать с него мощность, превышающую ту, которую снимают с термо- или фотоэлемента такой же точно площади. Для этой цели прибегают к использованию концентрированных солнечных лучей. В фокальной плоскости параболического рефлектора устанавливается фотоэлемент. В этом случае величина вырабатываемой им эдс $\mathcal{E}_k$ в k раз больше эдс $\mathcal{E}_0$ фотоэлемента, освещаемого неконцентрированными солнечными лучами, т. е. $\mathcal{E}_к = k\mathcal{E}_0$, где k — коэффициент концентрации рефлектора. С увеличением k увеличивается нагрев фотоэлемента, а его коэффициент полезного действия падает. Это обстоятельство лимитирует использование большинства из существующих типов фотоэлементов в сильно концентрированных световых потоках, приводящих к повышению их температуры свыше 200° С.

Однако в последнее время удалось создать фотоэлемент на основе соединений $A^{III}B^{V}$, которые не снижают своих фотоэлектрических параметров вплоть до температур 250° С. Это чрезвычайно важная особенность нового типа фотоэлемента дала возможность автору книги создать фототермоэлемент, который одновременно выполняет функции фотоэлемента и термоэлемента и поэтому с большей эффективностью использует солнечные лучи,

так как значительная часть возникающего при нагреве фотоэлектрической части прибора тепла утилизируется его термоэлектрической частью.

Разработано три вида этого преобразователя, по вполне естественным соображениям названного фототермоэлементом. Рассмотрим принцип действия первого из них, понятного из рис. 87. К нижней поверхности фотоэлемента через тонкую изоляционную прокладку непосредственно примыкает полупроводниковый термоэлемент. Между ними осуществляется хороший и надежный тепловой контакт. В такой конструкции горячими спаями термоэлемента служат спаи, примыкающие к нижней поверхности фотоэлемента. Холодные спаи заканчиваются пластинчатыми радиаторами для рассеивания тепла в воздух. Таким образом, получается комбинированный прибор, фототермоэлемент, который при заданной площади облучения с большей эффективностью вырабатывает электроэнергию, чем порознь фотоэлемент и термоэлемент. Действительно, при разности температур между горячими и холодными спаями порядка 200° термоэлемент будет вырабатывать некоторую термоэдс $\mathcal{E}_т$, а суммарная электродвижущая сила фототермоэлемента $\mathcal{E}$ будет равна

Рис. 87. Принципиальная конструкция фототермоэлектрогенератора.

1 — фотоэлемент; 2 — изоляционная прослойка; 3 — рассеивающие тепло радиаторы; 4 — токовые выводы.

$$\mathcal{E} = k\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_т.$$

В связи с этим общий кпд прибора по сравнению с кпд фотоэлемента и термоэлемента отдельно соответственным образом повышается.

При сборе нескольких таких устройств в единую фототермоэлектрическую батарею токовые выводы, идущие самостоятельно от фототермоэлектрической части преобразователя, соединяются друг с другом соответственным образом.

Второй вид фототермоэлемента конструируется следующим образом. Из полупроводникового вещества с высокими термоэлектрическими свойствами изготовляется ветвь термоэлемента любой геометрической формы, допустим, в виде параллелепипеда. Само вещество должно обладать каким-нибудь одним типом проводимости — электронным или дырочным. На торцовой части ветви создается *p-n* переход с высокими фотоэлектрическими параметрами. Последнее достигается соответствующей обработкой поверхности ветви, приводящей к изменению знака проводимости ее наружного слоя. Поверх *p-n* перехода наносится полупрозрачный металлический электрод. На противоположной торцовой

части ветви создается надежный металлический электрод с примыкающими к ней пластинчатыми радиаторами для рассеивания в воздухе той части тепла, которая не утилизируется ветвью термоэлемента. Верхний и нижний электроды замыкаются на нагрузку R. Здесь соединительный провод выполняет роль второй ветви термоэлемента. При облучении фототермоэлемента концентрированным потоком солнечных лучей он вырабатывает электродвижущую силу $\mathcal{E}$, которая слагается из фотоэлектродвижущей силы $k\mathcal{E}_0$ и термоэлектродвижущей силы $\mathcal{E}_т$.

Третий вид преобразователя принципиально не отличается от второго. Единственное различие заключается лишь в том, что p-n переход создается в тонком слое полупроводникового вещества, специально для этой цели нанесенного, например, посредством транспортных реакций на торцовую часть ветви термоэлемента.

Среди рассмотренных выше трех видов термоэлементов первый представляется наиболее удобным в эксплуатации, если учитывать чисто электротехническую сторону преобразования. Однако дальнейшие усовершенствования остальных двух типов позволяют использовать и их с наилучшей эффективностью.

Для того чтобы электрическая мощность, снимаемая с зажимов фототермоэлемента, была бы максимальной, необходимо, чтобы он находился в оптимальных условиях, обеспечивающих ему нужный режим притока света и тепла. Для достижения этой цели он должен устанавливаться в фокальной плоскости такого рефлектора, коэффициент концентрации которого обеспечивал бы на фоточувствительной поверхности фототермоэлемента соответствующую интенсивность солнечного потока.

§ 26. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОХЛАЖДАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

В 1950 г. академик А. Ф. Иоффе начал работы, конечная цель которых заключалась в том, чтобы, используя явление Пельтье в полупроводниках, получать холод. Несколько лет интенсивной работы в лаборатории завершились созданием первых образцов термоэлектрических охлаждающих устойств. Была создана и теория, позволяющая рассчитывать их конструкции.

Главные функции термоэлектрического охлаждающего устройства выполняет батарея термоэлементов, составленная из полупроводников с возможно более высокими термоэлектрическими свойствами. Коммутация ветвей батареи друг с другом осуществляется следующим образом. Элемент с электронным механизмом проводимости металлической коммутационной планкой последовательно соединяется с элементом, имеющим дырочную проводимость; последний в свою очередь соединяется с элементом, имеющим электронную проводимость, и т. д. Так последовательно соединяются чередующиеся друг с другом электронные и дыроч-

ные ветви. Получается «столбик», составленный из некоторого числа элементов. Несколько подобных столбиков также соединяются друг с другом последовательно, получается батарея из сравнительно большого числа ветвей. Правда, не всегда нужна такая батарея, составленная из большого числа термоэлементов. Существуют, например, охлаждающие устройства всего лишь с одним термоэлементом.

При протекании через батарею электрического тока одна система спаев охлаждается, в то время как другая нагревается. При перемене направления тока первая система спаев будет нагреваться, вторая же — охлаждаться. Это свойство термоэлектрической батареи выделять или поглощать тепло в одном и том же ее участке, в зависимости от направления тока, играет весьма существенную роль.

Важнейшей характеристикой, определяющей эффективность работы всякой холодильной машины, служит холодильный коэффициент K. В применении к термоэлектрическим охлаждающим устройствам коэффициент K равен отношению тепловой мощности Q, поглощаемой холодными спаями, к затрачиваемой электрической мощности W

$$K = \frac{Q}{W}.$$

Следовательно, коэффициент K характеризует эффективность устройства, вырабатывающего холод, т. е., по существу, представляет собой тот же коэффициент полезного действия.

При заданной разности температур на горячих и холодных спаях K полностью определяется величиной $Z = \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, где α — коэффициент термоэлектродвижущей силы; σ — удельная электропроводность; $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности. У всех металлов α — мало, а $\varkappa$ — большое, поэтому для получения высокого значения K в охлаждающем устройстве нужно использовать не металлы, а полупроводники с возможно более высоким значением Z. Величина Z определяется физико-химическими свойствами вещества. В настоящее время уже имеются полупроводниковые вещества, термобатареи из которых, работая без тепловой нагрузки, снижают температуру на 60— 80° С.

Часто бывает необходимо охлаждение более глубокое, чем на 60—80° С. Для этого используют многокаскадную батарею, состоящую из нескольких батарей (допустим, из трех). Каждая батарея в электрическом отношении совершенно самостоятельна и работает независимо от других. Эти три батареи приводятся в соприкосновение так, чтобы между ними был по возможности хороший тепловой контакт. Все три батареи, например, ставятся друг на друга, между ними прокладываются тонкие прокладки, обладающие высокими электроизоляционными свойствами, но

в то же время хорошо проводящие тепло. При таком способе холодные спаи первой (нижней) батареи охлаждают горячие спаи второй, а холодные спаи второй батареи охлаждают горячие спаи третьей. Когда в каждой из батарей идет электрический ток, общий перепад температуры трехкаскадной батареи будет складываться из перепадов, создающихся на каждой батарее.

К сожалению, увеличение каскадов не может привести к значительному снижению температуры холодных спаев самой последней батареи, так как каждый последующий каскад дает все меньшее снижение температуры. Поэтому имеет смысл использовать максимум трехкаскадные термобатареи.

Всякая термоэлектрическая холодильная машина позволяет плавно регулировать температуру охлаждаемого объема путем изменения силы тока, текущего через термоэлементы. С увеличением тока количество теплоты Пельтье, поглощаемое холодными спаями, увеличивается, а следовательно, уменьшается их температура, и наоборот, уменьшение силы тока приводит к выравниванию температур горячих и холодных спаев. Таким образом, задавая различные значения тока, можно получать различные степени охлаждения.

Однако существует предел: увеличивая ток, все же нельзя добиться слишком большого охлаждения, так как наряду с поглощением и выделением теплоты Пельтье на спаях термоэлектрической цепи в ней выделяется еще теплота Джоуля. Теплота Пельтье Q пропорциональна первой степени тока I, т. е. $Q=\pi It$, в то время как теплота Джоуля A пропорциональна квадрату тока $A=I^2Rt$.

Для максимального охлаждения необходимо подобрать оптимальное значение электрического тока. Если в батарее ток становится больше оптимального, то охлаждение начинает уменьшаться, переходя с дальнейшим увеличением тока в нагрев. Таковы в самых кратких чертах основные принципы, положенные в основу конструкции термоэлектрических охлаждающих батарей.

Перейдем теперь к расссмотрению некоторых охлаждающих устройств, разработанных в Институте полупроводников АН СССР.

Домашний холодильник. Разработано несколько конструкций домашних холодильников для хранения продуктов.

Внутрь шкафа помещается термоэлектрическая батарея, состоящая из полупроводниковых термоэлементов. Все охлаждающиеся спаи термоэлектрической батареи размещаются во внутреннем пространстве холодильного шкафа, нагревающиеся спаи выведены наружу. Обе системы спаев сконтактированы с металлическими радиаторами. Радиаторы, непосредственно соединенные с холодными спаями термобатареи, отбирают тепло из внутреннего пространства шкафа. Радиаторы, соединенные с горячими спаями, располагаются с наружной стороны задней стенки

шкафа и специально предназначены для теплосъема и рассеивания тепла.

Основные преимущества термоэлектрических холодильников заключаются в том, что в отличие от компрессорных установок они не имеют никаких движущихся частей, просты в изготовлении и при массовом выпуске должны стоить дешево.

Высокие термоэлектрические свойства полупроводников позволяют создавать самые различные типы охлаждающих устройств для хранения продуктов. Подобные устройства можно устанавливать, например, на автоцистернах, в вагонах-рефрижераторах, на судах, в элеваторах, на самолетах — повсюду, где нужен холод и есть источники постоянного тока

В отличие от всех остальных типов холодильных установок полупроводниковые охлаждающие устройства могут быть разных размеров. В частности, они незаменимы для охлаждения небольших объемов, порядка одного литра и меньше. Полупроводниковые микрохолодильники находят себе все более широкое применение, они не только удобнее всех остальных, но и значительно экономичнее.

Не менее важное значение в науке и технике приобретают микротермоэлектрические устройства, в которых используются обе стороны явления Пельтье — охлаждение и нагрев. При перемене направления тока, текущего сквозь цепь из термоэлементов, они или охлаждают, или, наоборот, подогревают рабочий объем. В Институте полупроводников АН СССР разработано несколько типов подобных устройств. Рассмотрим некоторые из них.

Термоэлектрический гигрометр. Институт полупроводников АН СССР совместно с Главной геофизической обсерваторией им. А. И. Воейкова разработал конструкцию термоэлектрического гигрометра. Термоэлемент охлаждает маленькое зеркальце, на которое падает от осветителя узкий пучок света, отражающийся затем на поверхность фотоэлемента. В момент, когда температура зеркальца понизится, на его поверхности появится конденсат и интенсивность отраженного светового пучка заметно уменьшится, что практически мгновенно будет отмечено фотоэлементом. Температура поверхности зеркальца измеряется полупроводниковой термопарой. Соответствующий прибор проградуирован непосредственно в единицах влажности.

После измерения можно изменить направление тока в термоэлементе, зеркальце довольно быстро нагревается, конденсат испаряется, и прибор готов к следующему измерению.

Гигрометр — прибор, широко применяемый в практике научных исследований, в технике и сельском хозяйстве. Не во всех перечисленных областях используется один и тот же тип прибора.

Поэтому для удовлетворения разных запросов созданы различные конструкции гигрометров. Кратко остановимся на описании двух из них.

Гигрометр периодического действия. Здесь точка росы устанавливается по изменению поверхностной проводимости стеклянной пластинки. К термобатарее из двух термоэлементов приклеивается маленькая стеклянная пластинка длиной 5 мм и шириной 2 мм. Поверхность стекла методом катодного распыления покрывается очень тонким слоем платины. В этом слое поперек пластинки прочерчена канавка шириной от 10 до 50 мк. На краевые области пластинки наложены металлические электроды, позволяющие включать ее в схему электрометрического моста. Воздух, влажность которого определяется, прогоняется вентилятором через камеру прибора. До начала измерения балансируется мост, затем включается батарея, и стеклянная пластинка начинает охлаждаться. При некоторой температуре $T_р$, измеряемой микротермистором, на поверхности платинового слоя выпадает роса, покрывающая также и канавку. В результате увеличивается поверхностная электропроводность пластинки и происходит разбалансирование моста. Усиленный сигнал разбаланса приводит в действие реле, размыкающее цепь питания термобатареи, и начинается испарение сконденсированной влаги. После полного ее испарения восстанавливается прежняя электропроводность пластинки, реле включает питание термобатареи, и процесс снова повторяется. Полный цикл одного измерения занимает примерно 30 сек.

Рис. 88. Визуальный термоэлектрический гигрометр.

Визуальный гигрометр. Изображенный на рис. 88 гигрометр рассчитан на визуальный метод наблюдений. Холодный спай термоэлемента представляет собой рабочую поверхность гигрометра. После включения термоэлемента его холодный спай начинает охлаждаться. Тепло с горячего спая снимается радиаторами и рассеивается в окружающий воздух. Через небольшое окошко наблюдатель следит за состоянием рабочей поверхности гигрометра. В некоторый момент при температуре $T_р'$ на поверхности

выпадает роса, что и фиксируется наблюдателем. Он же определяет температуру $T_р$, измеряемую термометром.

Как видно из описания, визуальный гигрометр не претендует на высокую точность измерений, но он дешев, удобен в обращении и может применяться там, где не требуется особой прецизионности.

Микротомный столик с термоэлектрическим охлаждением. В практике гистологических исследований одним из важнейших лабораторных приборов является микротом — аппарат, с помощью которого приготовляются тонкие срезы тканей. Чтобы сделать тонкий срез толщиной в несколько микрон, находящуюся на столике микротома ткань необходимо заморозить до строго определенной температуры.

В существующих системах микротомов температура ткани понижается при испарении углекислоты. Баллон с углекислотой под давлением до 150 атм подключается через редуктор к небольшой камере микротома. На верхней крышке камеры помещается исследуемая ткань. Выходя из баллона и попадая в камеру-столик, углекислота охлаждает ткань, которая заведомо перемораживается. Затем экспериментатор выжидает некоторое время, пока температура ткани несколько поднимется, и делает срез. Выбор момента среза обусловливается лишь опытом экспериментатора.

Этот способ обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, он громоздок, нужен тяжелый стальной баллон с углекислотой, что особенно неудобно в полевых условиях. Во-вторых, описываемый способ исключает регулирование температуры ткани.

Появилась необходимость найти методы замораживания ткани, у которых не было бы указанных недостатков. Новая конструкция основана на применении термоэлементов.

Небольшая полупроводниковая термоэлектрическая батарея из двух термоэлементов расположена непосредственно на столике так, что охлаждающиеся спаи обращены наружу, а нагревающиеся — внутрь. При включении термоэлементов в цепь постоянного тока наружные спаи начинают охлаждаться. Регулируя электрический ток, можно получить различную степень охлаждения спаев, а следовательно, и ткани, которая помещается непосредственно на них. К поверхности столика можно прикрепить шарик полупроводникового микротермистора для точного измерения температуры. Нужная степень охлаждения ткани достигается через 4—5 мин. после включения электрического тока.

В стационарных условиях клиники или научно-исследовательского института охлаждающий столик микротома может получить питание от обычной осветительной сети через типовой селеновый выпрямитель ВСА-10. В полевых условиях его можно подключить к автомобильному аккумулятору. Мощность, потребляемая столиком, невелика и составляет около 2 вт при токе порядка 10 а.

Срок службы самой батареи практически неограничен, она может выйти из строя только в результате механических повреждений. Микротом с термоэлектрически охлаждаемым столиком позволяет делать срезы толщиной до 2 мк.

Рис. 89. Микротом с термоэлектрическим охлаждающим столиком.

Охлаждающий столик конструктивно сделан так, что его можно устанавливать на обычном микротоме, предварительно сняв с него углекислотный столик. На рис. 89 представлен общий вид подобного микротома с термоэлектрическим столиком.

Радиотехнический термостат. Заменители электронных ламп — полупроводниковые диоды и триоды — надежно работают лишь при температурах от —50 до +60° С. Ниже и выше этих пределов параметры приборов резко ухуд-

шаются, и их необходимо термостатировать, т. е. поместить в объем со строго постоянной температурой при значительных колебаниях температуры окружающей среды. Существующие методы термостатирования для этого малопригодны из-за своей громоздкости. Наиболее рациональный выход — применение термоэлектрического термостата. Он устроен следующим образом. Ко дну алюминиевого стакана примыкают холодные спаи термоэлектрической батареи. На стакан надевается металлический кожух со съемной крышкой. Между стенками стакана и кожуха помещается слой пенопласта — материала с высокими теплоизоляционными свойствами. Блок из полупроводниковых приборов введен внутрь алюминиевого стакана, туда же введены два термистора, которые служат температурными датчиками. При повышении или понижении температуры относительно заданной они соответствующим образом переключают направление тока в цепи термобатареи. Поэтому последняя подогревает или охлаждает рабочий объем термостата.

Температура внутри такого термостата поддерживается с точностью до $\pm 0.2°$ С.

Следует подчеркнуть, что подобные термостатирующие устройства успешно могут применяться и для термостатирования любых других объектов, в том числе кварцевых стабилизаторов частоты, требующих особенно строгого постоянства температуры.

Термостатирование фотосопротивлений. Ранее отмечалось, что некоторые свойства фотосопротивлений зависят от температуры. С понижением температуры снижается уровень шумов, улучшается стабильность, а спектральная чувствительность сдвигается в более длинноволновую часть, что особенно важно для фотосопротивлений, используемых в качестве индикаторов инфракрасного излучения. Поэтому иногда фотосопротивления приходится охлаждать и при этом поддерживать определенную температуру.

Термоэлектрический термостат позволяет понизить температуру фотосопротивления на 60° С относительно температуры окружающего воздуха. Постоянство температуры поддерживается с точностью до $\pm 0.1°$ С при помощи несложной схемы, включающей в себя микротермистор.

Внутри него расположена двухкаскадная термоэлектрическая батарея, к наружным холодным спаям ее прикрепляется фотосопротивление. На верхней крышке термостата есть отверстие, закрытое слюдяным окошком, через которое на фотосопротивление направляется световой пучок.

Для создания возможно более стабильного теплового режима термостат откачивается до давления, при котором обеспечиваются оптимальные термические условия. Размеры термостата невелики: высота — 60 мм, диаметр — 47 мм. Необходимая для питания термоэлементов мощность не превышает 1.2 вт при токе в 12 а.

Для удобства включения в прибор вмонтирован ламповый октальный цоколь.

Микрохолодильник для биологических препаратов. В ветеринарной и медицинской практике часто приходится иметь дело с биологическими препаратами, которые могут сохраняться более или менее продолжительное время лишь при температуре не свыше +20° С. Это довольно трудно осуществить, если препарат приходится транспортировать на дальние расстояния, особенно в летнее время. Во избежание порчи препаратов создано несколько типов небольших по размерам термоэлектрических термостатов. Термоэлектрическая батарея в одном из них укрепляется на дне полого цилиндра с двойными стенками. К нагревающимся спаям батареи примыкают алюминиевые радиаторы, предназначенные для рассеивания тепла. Пространство между стенками цилиндра заполняется теплоизоляционным материалом — пенопластом. Термобатарея потребляет небольшую электрическую мощность, не свыше 10 вт. Сопротивление термоэлементов подобрано так, чтобы для их питания было достаточно обычного автомобильного аккумулятора. При транспортировке по железной дороге достаточен малогабаритный серебряноцинковый аккумулятор.

Термоэлектрический ультратермостат. Питающие синхрофазотрон напряжения должны быть строго стабилизированы. Отклонения свыше 10^{-6} от номинального напряжения совершенно недопустимы. Поэтому в системе электрического питания синхрофазотрона имеются стабилизаторы. Не углубляясь в рассмотрение методов стабилизации и устройства самих стабилизаторов, заметим лишь, что некоторые из них требуют источника строго постоянного напряжения, выполняющего роль «опоры», относительно которой и производится стабилизация. Подобным источником может быть так называемый «нормальный элемент», вырабатывающий электродвижущую силу в 1.0183 в. Однако ее величина колеблется в зависимости от температуры воздуха. Хотя эти колебания и невелики, но они все же сказываются на работе синхрофазотрона. Поэтому температура нормального элемента должна поддерживаться постоянной с точностью до $\pm 0.01 \div 0.001°$ С, что достигается помещением его в специальный ультратермостат. Существующие типы ультратермостатов довольно сложны и громоздки. Термоэлектрический термостат прост по конструкции и в обращении. Он позволяет осуществлять термостатирование с точностью до $\pm 0.001°$ С при колебаниях температуры окружающей среды до 30° С.

Указанная точность поддержания постоянной температуры достигается тем, что внутрь большого термостата помещается второй термостат. Регулировка температуры осуществляется специальными электронными схемами.

Микрохолодильник для фотоумножителей. В различных областях науки и техники широко применяются фотоэлектронные умножители — высокочувствительные индикаторы излучения. Так же как и многие другие приборы, фотоумножители нередко эксплуатируются в условиях повышенных температур, что отрицательно сказывается на их параметрах. В связи с этим возникает проблема их охлаждения. В ряде случаев приходится прибегать к охлаждению фотокатода фотоумножителя еще и по другим причинам. Важные свойства фотоумножителя: спектральная характеристика, величина темнового тока, уровень шумов и т. д., в какой-то мере зависят от температуры фотокатода. Например, снижение температуры катода всего лишь на 10° С уменьшает уровень шумов примерно в 5 раз.

Рис. 90. Микроскопный столик с термоэлектрическим охлаждением и нагревом.

Указанные обстоятельства привели к необходимости создания термоэлектрических микрохолодильников, специально предназначенных для охлаждения катодов фотоумножителей, которые позволяют понижать их температуру примерно на 30° С.

Микроскопный столик с нагревом и охлаждением. Иногда нужно проводить микроскопические исследования объектов при разных температурах. Создание таких условий обычными средствами сопряжено с серьезными неудобствами, особенно если приходится иметь дело с отрицательными температурами. Применение полупроводниковых термоэлементов значительно упрощает решение задачи.

На рис. 90 дан вид сверху на предметный микроскопный столик с термоэлектрическим охлаждением и нагревом. На рисунке видна термобатарея из четырех термоэлементов. В зависимости от направления тока, текущего через батарею, верхние ее спаи либо нагреваются, либо охлаждаются. Такое термоэлектрическое устройство позволяет изучать объекты при температурах от —10 до +70° С.

Размеры столика (диаметр — 80 мм, высота — 10 мм) и его конструктивное оформление таковы, что позволяют устанавливать его на существующих типах биологических и металлографических микроскопов. Регулировка тока позволяет плавно менять температуру исследуемого объекта. Столик потребляет небольшую мощность, 2 вт при силе тока в 12 а. Для его питания может быть использован или типовой селеновый выпрямитель ВСА-10, или аккумулятор.

Разработаны конструкции столиков также и для изучения рассматриваемых объектов в отраженном свете.

Термоэлектрическая высоковакуумная ловушка. В современных вакуумных установках высокий вакуум в откачиваемом объеме достигается путем одновременной работы двух видов насосов — форвакуумного и высоковакуумного — и обязательного применения специальных устройств, получивших название ловушек. Высоковакуумный паромасляный насос вступает в действие, когда уже создан предварительный вакуум порядка 10^{-3} мм рт. ст. Совместная работа обоих насосов позволяет получить в объеме высокий вакуум.

Однако высокая степень разреженности, если в системе нет натечек, лимитируется рядом факторов, главным образом упругостью паров масла. Лучшие сорта высоковакуумных масел имеют при комнатной температуре упругость пара порядка 10^{-7} мм рт. ст. Получение более высокого вакуума требует применения ловушек, препятствующих проникновению масляных паров в откачиваемый объем.

Существуют различные виды ловушек, однако наибольшее распространение получили вымораживающие ловушки. Они делаются в виде сосудов с двойными стенками, между которыми наливается жидкий воздух, жидкий кислород или жидкий азот, поэтому стенки ловушки имеют низкую температуру. Ловушка включается в цепь вакуумной системы и помещается между откачиваемым объемом и высоковакуумным насосом. Когда пары масла достигают стенок ловушки, они вымораживаются и, следовательно, не попадают в откачиваемый объем.

Такие ловушки просты и работают вполне надежно. Однако при работе со стеклянными высоковакуумными масляными насосами опасно заливать ловушки жидким кислородом или воздухом, так как если ловушка лопается и кислород смешивается с маслом, то происходит взрыв. Кроме того, не всегда под руками имеются указанные охлаждающие жидкости.

Ловушка с термоэлектрическим охлаждением лишена этих недостатков. Она представляет собой цилиндрическую металлическую насадку, которая при помощи двух фланцев и свинцовых прокладок соединяется с насосом и откачиваемым объемом.

Основной элемент, создающий пониженную температуру, — термоэлектрическая батарея, охлаждающиеся спаи которой сконтактированы с конденсирующими и одновременно отражающими пластинками, а нагревающиеся — с корпусом ловушки. Корпус, а следовательно, и нагревающиеся спаи термобатареи охлаждаются проточной водой. Пластины расположены наклонно, чтобы мигрирующие молекулы масляных паров испытали более чем однократное отражение. Температура пластин снижается полупроводниковой батареей примерно до —50° С, если температура окружающего воздуха порядка 20° С.

Сочетание сравнительно низкой температуры экранов с их пространственным расположением, обусловливающим эффективное отражение и конденсацию паров масла, приводит к тому, что их проникновение в откачиваемый объем резко снижается, а следовательно, соответственно повышается степень разрежения.

Для того чтобы снизить температуру экранов до указанной величины, нужно пропускать через термоэлектрическую батарею постоянный ток 10—12 а при напряжении 0.6—0.8 в. Таким образом, для своего питания батарея потребляет мощность порядка 10 вт. Если в лаборатории нет источника постоянного тока, можно воспользоваться стандартным селеновым выпрямителем ВСА-10.

Рис. 91. Разрез прибора для тарирования термометров.

После успешной эксплуатации термоэлектрических ловушек для малопроизводительных насосов ММ-40 и ЦВЛ-100 в настоящее время созданы ловушки и для более мощных диффузионных насосов.

Термозонд. В практике физических лабораторий, изучающих электрические свойства полупроводников, часто возникает необходимость выяснить механизм электропроводности различных полупроводниковых веществ. Для этого служат термозонды. О нагревающемся зонде уже рассказывалось ранее.

Однако в тех случаях, когда электропроводность вещества близка к собственной, целесообразно иногда применять в качестве индикатора не нагретый зонд, а наоборот, охлажденный. Для этой цели и служит охлаждающий термозонд.

К основанию металлического коллектора, заканчивающегося снаружи острием, непосредственно примыкает термоэлемент. Его холодный спай контактирует с коллектором, а горячий — с ребрами-охладителями, которые и обеспечивают съем тепла.

При рабочем токе в 20 а острие зонда через 2—2.5 мин. приобретает температуру —17° С при окружающей температуре воздуха +20° С. Термозонд потребляет мощность, не превышающую 1.5 вт. Высота всего зонда — 161 мм, его вес — 470 г.

Прибор для тарирования термометров. Описываемый прибор используется на заводах, производящих

жидкостные термометры, и в различных метрологических организациях. Всевозможные жидкостные термометры, например ртутные, выборочно сверяют с эталоном. Существуют различные методы такой сверки, однако все они довольно неудобны. При тарировке термометров в сторону отрицательных температур обычная методика еще более осложняется. Более удобен для этого термоэлектрический прибор.

На рис. 91 изображен разрез прибора для тарирования термометров. В кожух *6* помещается стакан *2*, который, собственно, и представляет собой рабочий объем прибора. Небольшая термоэлектрическая батарея *1* помещается непосредственно под стаканом так, чтобы ее холодные спаи контактировали с дном стакана, а горячие — с медными пластинами *3*, которые омываются проточной водой, поступающей через штуцер *4*. Таким способом происходит теплосъем. Слегка нагревающаяся вода затем выходит через второй штуцер, не показанный на рисунке. Для повышения эффективности работы прибора между наружным кожухом и внутренним стаканом закладывается слой теплоизоляции *5*, обычно пенопласт.

Внутрь стакана заливается какая-нибудь жидкость *8* с температурой замерзания, лежащей ниже 0° С, например смесь спирта с водой. Верхняя часть прибора закрывается съемной крышкой с теплоизоляцией *7*, в которой предусмотрено отверстие *9*. В него вводятся два термометра — эталонный и калибруемый. Плавное изменение тока, питающего термобатарею, позволяет с такой же плавностью изменять температуру жидкости, налитой в стакан, например повышать ее. Переменив направление тока и постепенно увеличивая его, мы будем понижать температуру внутри стакана. Таким образом, управление температурой сводится лишь к регулировке тока через термоэлементы и к изменению его направления.

Высота прибора — 120 мм, диаметр — 65 мм, внутренний объем — 75 см^3. При токе в 25 а достигается снижение температуры внутри стакана на 40° С относительно температуры охлаждающей воды. Потребная для питания мощность не превышает 20 вт.

Термоэлектрический термод. Прибор с таким названием употребляется в медицинской и физиологической практике для лечебных и, главным образом, для исследовательских целей. Некоторые кожные заболевания лечат прикладыванием к больному участку кожи охлажденных тел. При всевозможных физиологических исследованиях возникает необходимость изучения реакции кожного покрова на изменение его температуры. Последнее достигается прикладыванием к поверхности кожи тел, обладающих различной температурой. Нет нужды говорить о том, как много неудобств испытывал физиолог в своих попытках простым способом осуществить эту, казалось бы, несложную операцию. Термоэлектрический термод снимает все неудобства и великолепно выполняет свои функции.

Конструктивно термод устроен таким образом, что к его рабочему участку непосредственно примыкает красно-медный диск, который и прикладывается к исследуемому участку кожи. С внутренней поверхностью диска контактируют холодные спаи термоэлементов. Их горячие спаи охлаждаются проточной водой, протекающей по резиновым шлангам.

При температуре воды 7° С на поверхности красно-медного диска можно получить температуру —30° С, максимальная температура нагрева +50° С. Длина самого прибора — 150 мм, диаметр — 40 мм. Потребляемая мощность — 6—7 вт.

Подобно термоду, предназначенному главным образом для исследовательских целей, можно легко сконструировать приборы для чисто лечебных надобностей, основное назначение которых — понижение температуры. Такой прибор можно на десятки минут привязать к больному органу человека. Простота его устройства и надежность в эксплуатации не требуют наблюдения за его работой. Регулируя силу тока термобатареи, можно получить различную степень понижения температуры.

Криоэкстрактор. При некоторых глазных заболеваниях возникает необходимость удалять поврежденный или пораженный хрусталик глаза. Прежние методы этой операции требовали от хирурга очень точных действий и были сопряжены с преодолением определенных трудностей. Термоэлектрический метод охлаждения позволил сделать операцию более легкой. Новый способ удаления хрусталика осуществляется с помощью специального прибора — криоэкстрактора. Не вдаваясь в описание его конструкции, заметим лишь, что он представляет собой род металлического зонда, охлаждаемого термоэлементами. Зонд вплотную касается поверхности хрусталика и погружается в него на некоторую глубину. Через непродолжительное время хрусталик замерзает и примерзает к зонду, после чего он довольно свободно извлекается из глазного яблока.

Прибор «искусственный нуль». Во многих областях науки и техники нашли широкое применение обычные металлические термопары, при помощи которых измеряется температура. Всякая термопара измеряет не абсолютную температуру объекта, а разность температур между холодным спаем и тем спаем, который непосредственно контактирует с объектом. Для грубой оценки температуры объекта обычно довольствуются приблизительным знанием температуры холодного спая. Для точных измерений такая методика не пригодна.

При прецизионном определении истинной температуры холодный спай помещается в такую среду, температура которой на протяжении всех измерений поддерживается при 0° С. Обычно функции подобной среды выполняет тающий лед. Однако в реальных условиях не всегда удается достать лед, особенно летом. Это обстоятельство привело к разработке специального прибора

(рис. 92). По существу он представляет собой термостат, во внутреннем пространстве которого с достаточно хорошей точностью поддерживается 0° С.

Термостат выполнен в виде оребренного цилиндра, внутри которого помещен медный брусок с термопарной втулкой. В ней закрепляются контрольные спаи измерительных термопар. В термостате же помещается и ртутный датчик температур. Снизу термостат охлаждается термоэлектробатареей. С ее горячих спаев тепло отводится и рассеивается в окружающую среду видимыми на

Рис. 92. Прибор «искусственный нуль».

рис. 92 ребрами. Весь блок надежно защищен теплоизоляцией.

После включения прибора в его рабочем объеме начинает понижаться температура. Примерно через 20—30 мин. она достигает 0° С. В этот момент ртутный датчик разрывает цепь питания термобатареи и температура термостата начнет повышаться. Однако повышение на 0.005° С заставит сработать ртутный датчик, включающий питание батареи. Таким образом, в рабочем объеме прибора поддерживается температура 0 ±0.005° С. Прибор надежно работает при температурах окружающего воздуха до +35° С.

При некоторых особо тонких температурных измерениях нужна еще более высокая точность; для этого создан прецизионный нуль-термостат (рис. 93). Толстостенный медный цилиндр *3* заполнен дистиллированной водой. К нижней стороне дна цилиндра примыкают холодные спаи термобатареи *4*. Ее горячие спаи охлаждаются проточной водой через штуцеры *5*. Они же используются для подведения электропитания батареи, состоящей из восьми соединенных последовательно термоэлементов.

После включения батареи вода в цилиндре *3* начинает охлаждаться. Это происходит до тех пор, пока ее температура не достигнет 0° С. Дальнейшая работа батареи приводит к тому, что часть воды, примыкающая к стенкам и дну цилиндра, замерзает. Вследствие этого суммарный объем воды и льда увеличивается, непосредственно контактирующий с ней сильфон *6* сжимается и замыкает контакты *7*, приводящие в действие реле, разрывающее цепь питания термобатареи. Тогда лед начинает оттаивать. Общий объем

Рис. 93. Конструкция прецизионного нуль-термостата.

воды и льда при этом становится меньше, сильфон постепенно расширяется, и контакты *7* снова размыкаются. Сразу же после разрыва контактов *7* срабатывает реле, включающее питание термобатареи, и цикл снова повторяется. Подбирая соответствующим образом ширину зазора между контактами *7*, можно регулировать величину объема льда в цилиндре.

При такой работе прибора температура воды внутри цилиндра будет непрерывно поддерживаться на уровне 0° С с отклонением ±0.001° С.

Контрольный спай измерительной термопары *1* через специальное уплотнение *2* вводится внутрь цилиндра. Сам цилиндр, а также термобатарея помещены в алюминиевый стакан. Между

стенками стакана и цилиндра находится теплоизоляционная прослойка. Диаметр всего прибора — 100 мм, высота — 210 мм, вес — 1.1 кг. Нормальная работа термостата возможна при температурах окружающей среды от 0 до 40° С.

Термостат для фотораствора. Хорошее качество фотоснимка зависит от ряда причин, в том числе от методики проявления негатива. Весьма важно правильно приготовить состав проявителя, установить оптимальное время проявления и производить эту операцию при температуре проявителя 18—20° С. Однако поддерживать строго фиксированную температуру проявителя довольно затруднительно. Колебания температуры особенно неприятны, когда приходится обрабатывать большое количество негативной пленки, что обычно бывает, например, на кинофабриках. Существуют разные методы термостатирования ванн с фоторастворами, но они громоздки и неудобны. В 1960 г. был создан компактный и удобный в эксплуатации полупроводниковый термостат для фоторастворов в проявочной машине 4ІП-1. Не углубляясь в детали конструкции термостата, заметим, что он позволяет поддерживать строго постоянную температуру в тех пределах, которые необходимы в условиях работы машины.

Из всех вышеприведенных примеров видны преимущества термоэлектрического способа охлаждения, стоящего вне конкуренции там, где возникает необходимость в охлаждении небольших объемов.

В настоящей главе приведено краткое описание всего лишь нескольких термоэлектрических охлаждающих устройств. В действительности же число их значительно больше. Достаточно сказать, что к настоящему времени в одном лишь Институте полупроводников АН СССР разработано несколько десятков приборов, основанных на использовании эффекта Пельтье. По мере же того как будут улучшаться термоэлектрические параметры вещества, идущего на изготовление термоэлементов, описанный способ охлаждения будет все энергичнее проникать и в те области науки и техники, которые по ряду причин пока еще ему недоступны.

§ 27. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОБОГРЕВ ПОМЕЩЕНИЙ

Разрабатывая теорию термоэлектрических устройств, академик А. Ф. Иоффе в 1949 г. предложил использовать явление Пельтье для обогрева помещений. Если сконструировать термоэлектрическую батарею так, чтобы нагревающиеся спаи были введены внутрь помещения, а охлаждающиеся — наружу, то при прохождении сквозь эту батарею постоянного электрического тока нужного направления помещение будет нагреваться главным образом за счет тепловой энергии наружного холодного воздуха.

Целесообразность использования явления Пельтье для обогрева помещений несомненна. Термоэлектрическая цепь позволяет осуществлять такой физический процесс, при котором затрачивается некоторое количество электрической энергии, а переносится в помещение бо́льшее количество тепловой энергии. Таким образом, термоэлектрический обогрев экономически чрезвычайно выгоден.

«Коэффициент полезного действия» термоэлектрического обогревателя выше 100%. Как это следует понимать? Ведь обычный кпд, определяемый отношением получаемой энергии к затрачиваемой, никогда не может превышать 100%. В противном случае это противоречило бы закону сохранения и превращения энергии.

Физический смысл рассматриваемого процесса заключается в том, что при помощи термоэлектрической системы происходит перекачивание в помещение тепловой энергии, которой обладает воздух улицы. Перекачиваемая энергия как бы берется взаимообразно. Потом сквозь стены здания она возвращается обратно. И по мере того как работает этот тепловой насос, непрерывно происходит круговой процесс — насильственная перекачка тепла и самопроизвольный уход его обратно наружу. Известно, однако, что в соответствии с законами термодинамики тепловая энергия сама по себе не может переходить от тела, менее нагретого, к более нагретому. Для такого перехода необходимо, во-первых, создать специальное устройство, а во-вторых, затратить некоторое количество энергии. Одним из подобных устройств и является термоэлектрическая цепь Пельтье, составленная из последовательно соединенных друг с другом электронных и дырочных полупроводников.

Каков характер и механизм процессов, протекающих в термобатарее, уже выяснено ранее (§ 22, гл. I). Но там рассматривались главным образом причины, вызывающие охлаждение одной системы спаев и нагревание другой. Здесь необходимо дополнить предыдущие разъяснения указанием на то, что при протекании через термоэлектрическую батарею постоянного тока I при напряжении на ее концах V затрачивается электрическая мощность $W=IV$. При протекании тока температура горячих и холодных спаев становится различной. Но всякая реальная термобатарея находится в контакте с окружающей ее средой, и если температура ее горячих спаев выше температуры комнатного воздуха, то выделяющаяся на этих спаях тепловая энергия будет нагревать комнату. С другой стороны, если температура холодных спаев становится ниже температуры воздуха улицы, то тепловая энергия уличного воздуха будет переходить к холодным спаям термобатареи и, в конечном счете, перекочует внутрь помещения.

Итак, затрачиваемая электрическая мощность $W=IV$ частично идет на нагрев горячих спаев термоэлементов, а частично, если можно так выразиться, на приведение в действие теплового

насоса, перекачивающего тепловую энергию из области с более низкой температурой в область с более высокой температурой. Следовательно, если сопоставить затраченную электрическую мощность W с тепловой мощностью Q, полученной помещением, то окажется, что $Q > W$, а их отношение $\frac{Q}{W} > 1$. Таким образом, характеризуя эффективность действия нашего теплового насоса своеобразным кпд $\eta = \frac{Q}{W}$, мы должны констатировать, что он больше единицы. Величина η определяет степень совершенства машины, на работу которой затрачивается электрическая мощность W и которая перекачивает за 1 сек. тепловую энергию Q из одного объекта в другой. При этом необходимо всегда помнить, что в отличие от обычных машин, которые преобразуют один вид энергии в другой, рассматриваемая машина имеет совершенно другие функции.

Рис. 94. Цепь Пельтье.

Термоэлектрический способ обогрева помещений несет с собой в отопительную технику подлинный революционный переворот. Котельные и печи будут уничтожены, а следовательно, чище станет воздух, человек перестанет дышать продуктами сгорания угля, нефти, газа и дров. А кроме того, термоэлектрический способ обогрева дает большой экономический выигрыш: отопительные агрегаты станут в десятки раз более экономичными.

Для иллюстрации последнего утверждения приведем самые элементарные расчеты. Составим цепь Пельтье из источника постоянного напряжения и трех полупроводниковых стержней — дырочного, электронного, дырочного, соединенных последовательно друг с другом (рис. 94). При некотором направлении тока температура одного спая будет T_1, а другого — T_2, допустим, что $T_1 > T_2$. Во время прохождения тока в рассматриваемой системе в первом спае выделяется некоторое количество тепловой энергии Q_1, а от второго спая отнимается некоторое количество тепловой энергии, равное Q_2. Теплота Пельтье Q пропорциональна абсолютной температуре спая: $Q = \alpha T I t$, где α — коэффициент термоэлектродвижущей силы; T — абсолютная температура спая; I — ток и t — время. Поэтому Q_1 и Q_2 не равны друг другу, в горячем спае выделяется большее количество тепловой энергии, нежели отнимается от холодного, $Q_1 > Q_2$. Следовательно, в горячем спае выделяется на $Q_1 - Q_2 = P$ больше тепла, чем отнимается от холодного спая. Этот избыток энергии P возникает за счет энергии электрического тока.

Так как $P < Q_1$ в отношении $\frac{P}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, а $Q_1 = AT_1$ и $Q_2 = AT_2$, где $A = \alpha It$ — коэффициент пропорциональности, то $Q_1 - Q_2 = A(T_1 - T_2)$. Разделив левую часть последнего выражения на Q_1, а правую — на AT_1, получим

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

следовательно,

$$\frac{P}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставим в это выражение какие-нибудь конкретные числа. Допустим, что температура горячего спая $T_1 = 290°$ К, а температура холостого спая $T_2 = 260°$ К. Тогда $\frac{P}{Q_1} \cong {}^1/_{10}$. Это означает, что при температуре помещения в 17° С (290° К) всего лишь ${}^1/_{10}$ часть тепловой энергии, выделяемой на спае, будет доставляться за счет электрического тока, в то время как ${}^9/_{10}$ энергии будут черпаться из запасов тепла наружного холодного воздуха.

Делая эти несложные идеализированные расчеты, мы умышленно не учли ряда других факторов, в частности необратимые потери. Но если провести этот расчет совершенно строго, с учетом всех тех явлений, которые для простоты рассуждений не были учтены, то все равно $\frac{P}{Q_1}$ будет меньше единицы. Следовательно, термоэлектрический способ отопления представляет собой не только гигиеничную, удобную для пользования, но и экономически выгодную систему.

Ко всему этому добавляется еще один немаловажный фактор. Перемена направления тока в термоэлектрической цепи влечет за собой обратные тепловые эффекты: на тех спаях, на которых раньше выделялась тепловая энергия, теперь она будет поглощаться. Следовательно, летом в южных областях можно будет охлаждать помещения той же самой термоэлектрической батареей, которая его отапливает. Регулируя силу и направление электрического тока, можно будет получать наиболее желаемую для помещения температуру с учетом особенностей всех времен года.

При сегодняшнем состоянии полупроводниковой технологии еще не созданы условия для внедрения в жизнь термоэлектрического способа отопления. Он еще недостаточно отработан, для него нужны термоэлементы из полупроводниковых веществ с большим значением параметра $Z = \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, высокой механической прочностью и рядом других свойств. Таких веществ еще

нет. Однако можно предполагать, что эта проблема в недалёком будущем будет решена.

Первые реальные успехи в этом направлении были достигнуты Научно-исследовательским институтом сантехники Академии строительства и архитектуры, где под руководством С. М. Лукомского в 1957 г. начались исследовательские работы по термоэлектрическому обогреву и охлаждению помещений. Были разработаны первые в мире полупроводниковые отопительно-охладительные агрегаты для отопления и вентиляции жилищ зимой и охлаждения и вентиляции летом, работающие по принципу описанного выше теплового насоса.

Рис. 95. Схема действия отопительно-охладительного агрегата, использующего воздух в качестве рабочей среды.

а — нагрев помещения зимой; *б* — охлаждение помещения летом.

На рис. 95 изображена схема действия агрегата С. М. Лукомского с использованием воздуха в качестве рабочей среды.

Агрегат состоит из термобатареи, двух теплообменников и двух вентиляторов. Из рис. 95, *а* видно, как он работает зимой. Наружный холодный воздух засасывается верхним вентилятором и прогоняется через систему холодных спаев термоэлектробатареи, вмонтированных в первый теплообменник. Соприкасаясь с радиаторами холодных спаев, наружный воздух охлаждается, и к моменту, когда он выбрасывается наружу, его температура понижается примерно на 2° С. Другой вентилятор засасывает комнатный воздух и прогоняет его через второй теплообменник, в котором расположены радиаторы горячих спаев батареи. Во втором теплообменнике комнатный воздух нагревается на несколько градусов и выбрасывается обратно в комнату.

Таким образом, нагреваемая комната получает некоторое количество тепла, отнятое от наружного воздуха за счет его охлаждения, плюс некоторое количество тепла, эквивалентное затрачен-

ной электроэнергии, приводящей в действие тепловой насос.

В этих рассуждениях мы, разумеется, пренебрегаем необратимыми потерями. Однако если их учесть, то реальный отопительный коэффициент рассматриваемой установки, т. е. отношение количества тепла, выделяемого горячими спаями батареи, к затрачиваемой электрической энергии, достигает четырех, т. е. на 1 квт затраченной электрической мощности в помещение поступает 4 квт тепла.

Рассмотрим теперь противоположный цикл установки С. М. Лукомского, совершающийся летом. При этом все остается на своих местах, меняется лишь направление постоянного тока в термоэлектробатарее. Прежде горячие спаи становятся теперь холодными, а те, которые при первом цикле были холодными, становятся теперь горячими.

Как это представлено на рис. 95, *б*, теплый комнатный воздух засасывается вентилятором и прогоняется через теплообменник, в котором помещены радиаторы холодных спаев батареи. Охлаждаясь на несколько градусов, он выбрасывается обратно в помещение. Во втором теплообменнике происходит следующее. Наружный воздух прогоняется вентилятором через радиаторы горячих спаев батареи и после нагрева на несколько градусов снова поступает наружу.

В ряде случаев целесообразно в качестве рабочей среды иметь не воздух, а воду. Эта схема не имеет никаких принципиальных отличий от предыдущей. Ее главные преимущества заключаются в том, что в стенах помещений не нужно пробивать отверстий для засасывания и выбрасывания наружу воздуха, при использовании водопроводной воды отпадает надобность иметь два вентилятора, уменьшаются размеры самой установки, снижается рабочий перепад температур, а это приводит к повышению отопительного и холодильного коэффициентов, уменьшаются размеры радиаторов, омываемых водой.

Лаборатория НИИ сантехники, возглавляемая С. М. Лукомским, создала несколько опытных образцов полупроводниковых отопительно-охладительных агрегатов различной тепло- и холодопроизводительности, работающих как по одной, так и по другой схеме.

В 1959 г. разработан агрегат теплопроизводительностью в 1000 ккал./час. В качестве рабочего вещества здесь используется водопроводная вода. В 1960 гг. создан более мощный агрегат теплопроизводительностью в 3000 ккал./час. В качестве рабочего вещества также используется водопроводная вода. Почти одновременно с предыдущей создана установка с теплопроизводительностью в 1000 ккал./час. В качестве рабочего вещества она использует воздух.

Во всех этих отопительно-охладительных агрегатах применяются термоэлементы, изготовленные из сплавов на основе вис-

мута, теллура, селена и сурьмы. На рис. 96 показана единичная полупроводниковая батарея, состоящая из 20 термоэлементов. Число таких батарей, вмонтированных в тот или иной агрегат, определяется его мощностью.

В настоящее время, когда величина Z существующих термоэлементов еще не превышает $2 \div 2.5 \cdot 10^{-3}$, на термоэлектрический способ отопления помещений имеет смысл переходить в тех

Рис. 96. Термоэлектрический блок, составленный из 20 термоэлементов.

районах, где средняя температура отопительного периода не ниже $+10°$ С. По мере улучшения параметров термоэлементов будут увеличиваться возможности применения термоэлектрического отопления в более северных районах.

Интересные работы, проводимые НИИ сантехники в области термоэлектрического обогрева и охлаждения помещений, уже сейчас позволяют делать обнадеживающие выводы. При существующем уровне развития полупроводниковой электроники можно рекомендовать термоэлектрические агрегаты не только для охлаждения воздуха жилых помещений, но и для других объектов. Например, весьма целесообразно летом снижать температуру операционных и больничных палат, горячих цехов заводов. То же самое можно сказать и относительно пассажирских железнодорожных вагонов, кают теплоходов, кабин автомобилей, перевозящих пассажиров летом в южных районах.

§ 28. ПОЛУПРОВОДНИКИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

В 1932 г. по инициативе А. Ф. Иоффе в Ленинграде было создано новое научно-исследовательское учреждение — Агрофизический институт (АФИ), входящее в систему Всесоюзной сельскохозяйственной академии. Создание этого института явилось логическим следствием ряда идей А. Ф. Иоффе, в том числе и такой, что «основой технического прогресса в социалистическом сельском хозяйстве должно стать широкое внедрение в сельскохозяйственную науку и практику точных методов физического эксперимента, мощных средств физического анализа».[35]

---

[35] А. Ф. Чудновский. Что такое агрофизика. Физматгиз, М.—Л., 1963, стр. 5.

В результате большой и многолетней работы физического отдела этого института, возглавляемого известным советским физиком профессором А. Ф. Чудновским, удалось создать несколько типов полупроводниковых приборов, предназначенных для измерения различных физических величин, термостабилизации некоторых биологических объектов, обеспечения работы разных автоматических устройств и т. д.

Применение полупроводниковых приборов в науке и практике сельского хозяйства необычайно перспективно и в какой-то степени служит основой, обеспечивающей научное ведение хозяйства. Рассмотрим некоторые из этих приборов.

Штанговый электротермометр. Описываемый прибор предназначен для измерения температуры почвы на разных глубинах, что для агротехников представляет значительный интерес. Конструктивно он оформлен в виде цилиндра длиной немногим больше метра и диаметром 20 мм. Внешняя оболочка цилиндра сделана из винипласта. Внутри цилиндра на определенных расстояниях друг от друга размещены пять термосопротивлений таким образом, что нижнее находится на дне цилиндра, второе — выше первого на 50 см, третье — выше второго на 30 см, четвертое — выше третьего на 10 см и, наконец, пятое — выше четвертого на 5 см. В исследуемом почвенном слое бурится отверстие, куда и вводится штанговый электротермометр. Через оболочку цилиндра термосопротивления контактируются с почвой на разных глубинах, от 5 см до 1 м. От каждого температурного датчика выводятся провода к измерительному прибору и к источнику питания. Прибор проградуирован в градусах. Диапазон измеряемых температур лежит в пределах от —20 до +40° С с точностью измерений ± 0.2°.

Пахотный электротермометр. В сельскохозяйственной практике нередко возникает необходимость в быстром измерении температуры верхнего слоя почвы глубиной до 50 см. Для этой цели служит пахотный электротермометр, могущий измерять температуру от 0 до 50° С с точностью ±0.75° С и выполненный в виде металлической трубки, закрывающейся алюминиевым наконечником, внутри которого помещено термосопротивление. Выводы от термосопротивления подключаются к неравновесному мосту с измерительным прибором.

Почвенный точечный электротермометр. Этот прибор предназначается для дистанционных измерений температур почвы в пределах от —20 до +40° С с точностью ±0.25°. Электротермометр погружается в почву на необходимую глубину, провода от него подведены к измерительному пункту. Последний может быть удален от исследуемого участка на сотни метров. Обычно почвенные точечные электротермометры применяются на опытных полях.

Термопаук. Этот прибор используется для измерений температур поверхности почвы в 16 точках, находящихся на площади в 1 м^2. Так много точек необходимо для получения усредненной температуры почвы, что исключает случайные отклонения от ее типичного температурного состояния. Работа термопаука основана на применении термопар. Их холодные концы вмонтированы в металлический диск, температура которого измеряется термосопротивлением. Горячие спаи непосредственно контактируют с поверхностью почвы. Возникающая термоэдс пропорциональна разности температур между горячими и холодными спаями. Эта эдс измеряется микроамперметром, проградуированным в градусах Цельсия. «Параметры схемы рассчитаны так, чтобы напряжение, возникающее в диагонали, полностью компенсировало изменение эдс термопары, вызванное изменением температуры холостых спаев. Диапазон температур —5—+25° С и —5—+55° С, вследствие чего предусмотрены две самостоятельные мостовые схемы, необходимые для температурной компенсации. Четвертым плечом в обоих мостах служит термосопротивление. Через его контакты включается термобатарея в цепь микроамперметра».[36]

Компенсационный радиометр. В научно-исследовательских сельскохозяйственных организациях приходится исследовать физическое состояние поверхности почвы, листьев растений, травяного покрова, кожи животных и т. д. Важным параметром при этом является температура. Иногда нужно измерить температуру поверхности исследуемого объекта бесконтактным методом. Для этого применяются разные приборы, в том числе и компенсационные радиометры.

Компенсационный радиометр состоит из нескольких термопар из ленточного полупроводникового материала. Термопары соединяются последовательно друг с другом, образуя так называемый термостолбик. Одна система спаев чернится и подводится к окошку радиометра, другая — контактируется через тонкий слой изолятора с полупроводниковым термоэлементом, через который может протекать постоянный ток в прямом и обратном направлениях. Термостолбик включен в схему чувствительного нуль-прибора.

Если окошко радиометра направить на какую-нибудь нагретую поверхность, стрелка нуль-прибора отклонится, так как лучистый поток с поверхности нагретого тела, падая на зачерненные спаи термостолбика, вызывает повышение их температуры, в результате чего появляется термоэлектродвижущая сила. Подобное явление происходит каждый раз, когда температура исследуемого тела выше температуры зачерненных спаев термостолбика. Если эти температуры равны, то тогда наблюдается динамическое

---

[36] Там же, стр. 70, 71.

равновесие между излучениями обоих объектов — исследуемым телом и термостолбиком, между ними происходит непрерывный обмен энергиями без какого бы то ни было повышения их температуры.

Отклонение стрелки нуль-прибора означает, что температура на поверхности объекта и зачерненных спаев термостолбика различна. Необходимо температуру спаев термостолбика или повысить, или понизить для того, чтобы возможно точнее уравнять ее с температурой поверхности объекта. Для этого через термоэлемент пропускают ток в нужном направлении и плавно регулируют его так, чтобы спаи термоэлемента, примыкающие к незачерненным спаям термостолбика, в необходимой степени охлаждались или нагревались. Этот процесс длится до тех пор, пока стрелка прибора не установится на нуль. Последнее означает, что температуры поверхности объекта и термостолбика сравнялись. Теперь остается измерить температуру термостолбика, что легко выполняется при помощи микротермосопротивления, вмонтированного в определенное место радиометра.

Таким образом, измерение температуры поверхности объекта сводится к измерению температуры термостолбика.

Полупроводниковый термоанемометр. В § 3 настоящей главы были описаны принципы, на основе которых устроены приборы для измерения скоростей жидких и газовых потоков. Те же принципы использованы и в работе полупроводникового термоанемометра для измерений скоростей ветра в приземных слоях атмосферы.

Существуют различные конструкции этих приборов. Однако, несмотря на различие в схеме и конструктивном решении, главный элемент каждого из этих приборов — термосопротивление, обдуваемое воздушным потоком, вследствие чего изменяется его температура, а следовательно, и ток, текущий в его цепи и регистрируемый электроизмерительным прибором.

Термоэлектрический холодильник для молочно-товарных ферм. В Агрофизическом институте Академии сельскохозяйственных наук Н. Г. Голубятниковым разработан проект холодильного агрегата для охлаждения молока, поступающего на молочно-товарные фермы.

Устроен он следующим образом. Примерно тысяча термоэлементов соединены последовательно друг с другом. Теплосъем с горячих спаев осуществляется проточной водой, которая, нагреваясь, используется тут же, на ферме. Радиаторы от холодных спаев введены внутрь бака, куда попадает молоко, поступающее с температурой выше 30° С. После охлаждения оно приобретает температуру порядка 4—8° С и насосом перекачивается в танки хранения, а затем транспортируется к месту назначения. На рис. 97 изображена холодильная камера и пункт приемки молока от доярок.

Выше кратко описаны лишь семь полупроводниковых приборов, специально предназначенных для сельскохозяйственной науки и практики, однако число их значительно больше. Разработаны и выпускаются приборы для определения абсолютной влажности воздуха, применяющиеся как в лабораториях, так и в полевых условиях. Созданы устройства для непосредственного измерения малых разностей температуры. Важное значение приобретают

Рис. 97. Термоэлектрический холодильник для молочно-товарных ферм.

1 — помост для доярок; *2* — бак для слива молока; *3* — приемный бак для взвешивания молока; *4* — автоматические весы; *5* — фильтр; *6* — камера хранения молока; *7* — молокопровод к генератору; *8* — генератор холода; *9* — танки хранения; *10* — распределительный щит; *11* — центробежный насос; *12* — микстер-вентилятор; *13* — молокопровод выдачи молока; *14* — подъемник.

приборы для измерения радиационного и теплового баланса почвы. При изучении роста и развития растений полезные сведения сообщает прибор, который автоматически регистрирует испарение. Большую пользу приносят приборы автоматического регулирования и сигнализации температурного режима, устанавливаемые в зернохранилищах и помещениях для хранения сельскохозяйственных продуктов. Недавно в Агрофизическом институте был создан сигнализатор ночных заморозков, предупреждающий заранее о наступлении похолодания, что позволяет принять необходимые меры для сохранения растений от гибели.

Все шире в сельскохозяйственную практику проникают гелиотехнические устройства. Пока — это сравнительно простые установки: солнечные водонагреватели и кипятильники, опреснители для засушливых районов страны, фруктосушилки, гелиотеплицы для раннего созревания овощей и т. д. На смену этим примитивным устройствам приходят мощные гелиотехнические

полупроводниковые агрегаты, превращающие солнечную энергию непосредственно в электрическую.

Перспективы использования в сельском хозяйстве замечательных свойств полупроводников значительно шире и глубже того, что было рассказано в этом параграфе. Существующие и будущие полупроводниковые приборы, наряду с другими техническими установками, прочно войдут в мощный арсенал технических средств сельского хозяйства, обеспечивая его максимальную продуктивность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баракан Н. А. Фотосопротивления в автоматических контрольных и сортировочных устройствах. ЛДНТП, Л., 1953.
2. Берман Л. С. Нелинейная полупроводниковая емкость. Физматгиз, М., 1963.
3. Берман Л. С. Новые радиотехнические полупроводниковые приборы. ЛДНТП, Л., 1963.
4. Берман Л. С. Варикапы. Изд. «Энергия», М.—Л., 1965.
5. Богомолов В. Н. Устройства с датчиками Холла и датчиками магнитосопротивления. Госэнергоиздат, М., 1961.
6. Винокуров В. И. Фотоэлектрическое ограждение прессов и другого оборудования. ЛДНТП, Л., 1959.
7. Геллер И. Х., С. С. Мескин. Полупроводниковые выпрямители. ЛДНТП, Л., 1957.
8. Геллер И. Х. Селеновые выпрямители. Изд. «Энергия», М.—Л., 1964.
9. Дирнли Дж., Д. Нортроп. Полупроводниковые счетчики ядерных излучений. Изд. «Мир», М., 1966.
10. Дьяченко В. Д. Автоматическое управление режимом электрического освещения. ЛДНТП, Л., 1959.
11. Жилевич И. И., Е. Л. Немировский. Электрофотография. «Искусство», М., 1961.
12. Жилевич И. И. Электрография. ЛДНТП, Л., 1963.
13. Жузе В. П., А. Р. Регель. Технические применения эффекта Холла. ЛДНТП, Л., 1957.
14. Илисавский Ю. В. Полупроводниковые тензометры. ЛДНТП, Л., 1963.
15. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
16. Иоффе А. Ф., Л. С. Стильбанс, Е. К. Иорданишвили, Т. С. Ставицкая. Термоэлектрическое охлаждение. Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
17. Колесенко Е. А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
18. Коломиец Б. Т. Фотосопротивления в автоматике. Знание, М., 1956.
19. Коломиец Б. Т. Фотосопротивления. ЛДНТП, Л., 1956.
20. Мирлин Д. Н. Полупроводниковые болометры. ЛДНТП, Л., 1957.
21. Наследов Д. Н., Ю. С. Сметанникова. Полупроводниковые приемники инфракрасного излучения. ЛДНТП, Л., 1964.
22. Олеск А. О. Высокочувствительные селенисто-кадмиевые фотосопротивления. ЛДНТП, Л., 1958.
23. Олеск А. О. Фоторезисторы. Изд. «Энергия, М.—Л., 1966.
24. Пасынков В. В., Г. А. Савельев, Л. К. Чиркин. Нелинейные полупроводниковые сопротивления. Судпромгиз, Л., 1962.

25. Полупроводники в науке и технике. Под ред. акад. А. Ф. Иоффе, т. I. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
26. То же, т. II, 1958.
27. Полупроводниковые тензодатчики. Под ред. М. Дина, Изд. «Энергия», М.—Л., 1965.
28. Регель А. Р. Полупроводниковые измерители напряженности магнитного поля. ЛДНТП, Л., 1956.
29. Рывкин С. М., О. А. Матвеев, Н. Б. Строкан. Полупроводниковые счетчики ядерных частиц. ЛДНТП, Л., 1963.
30. Смоленский Г. А., Г. А. Гуревич. Ферриты. ЛДНТП, Л., 1957.
31. Смоленский Г. А., В. А. Исупов. Сегнетоэлектрики. ЛДНТП, Л., 1957.
32. Стафеев В. И., Э. И. Каракушан. Магнитодиоды. Полупроводниковые приборы с высокой магниточувствительностью. ЛДНТП, Л., 1964.
33. Стильбанс Л. С. Полупроводниковые термоэлектрохолодильники. ЛДНТП, Л., 1957.
34. Сумецкий А. Т. Полупроводниковые фотоэлектрические устройства программного управления механизмами. ЛДНТП, Л., 1959.
35. Сунь Су-Фо. Измерение мощности в многофазных цепях посредством полупроводниковых приборов (основанных на эффекте Холла). Госэнергоиздат, М., 1958.
36. Тучкевич В. М. Мощные полупроводниковые выпрямители. ЛДНТП, Л., 1964.
37. Федотов Я. А. Основы физики полупроводниковых приборов. «Советское радио», М., 1963.
38. Фюрон Р. Проблема воды на земном шаре. Гидрометеоиздат, Л., 1966.
39. Чанг Ш. Преобразование энергии. Атомиздат, М., 1965.
40. Чудновский А. Ф. Физика теплообмена в почве. Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1948.
41. Чудновский А. Ф. Заморозки. Гидрометеоиздат, М., 1949.
42. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1954.
43. Чудновский А. Ф., Б. М. Шлимович. Полупроводниковые приборы в сельском хозяйстве. Сельхозгиз, М., 1961.
44. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных сред. Физматгиз, М.—Л., 1962.
45. Чудновский А. Ф. Что такое агрофизика. Физматгиз, М.—Л., 1963.
46. Шайв Дж. Н. Физические свойства и конструкции полупроводниковых приборов. Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
47. Шефтель И. Т. Термосопротивления. Физматгиз, М 1958.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Глава первая. **Введение в физику полупроводников**

§ 1. Электроны в атоме 5
§ 2. Идеальные кристаллы 24
§ 3. Реальные кристаллы 52
§ 4. Металлы 59
§ 5. Полупроводники 72
§ 6. Электропроводность полупроводников 84
§ 7. Собственная и примесная электропроводность полупроводников 90
§ 8. Энергия диссоциации 101
§ 9. Подвижность электронов и дырок 107
§ 10. Эффективная масса носителей заряда 115
§ 11. Статистика электронов в полупроводниках 120
§ 12. Работа выхода 130
§ 13. Полупроводники в сильных электрических полях . . . 133
§ 14. Теплопроводность полупроводников 135
§ 15. Гальваномагнитные явления 139
§ 16. Внутренний фотоэффект 143
§ 17. Экситоны 151
§ 18. Люминесценция 153
§ 19. Выпрямление 163
§ 20. Вентильный фотоэффект 171
§ 21. Термоэлектричество 176
§ 22. Явление Пельтье 183
§ 23. Ферромагнетизм 186

Литература 188

Глава вторая. **Полупроводниковые материалы и их свойства**

§ 1. Элементарные полупроводники 190
Бор (191). Кремний (192). Германий (193). Селен (195). Серое олово (196). Теллур (198).

§ 2. Полупроводниковые соединения 198
Закись меди (199). Сурьмянистый цинк (201). Антимонид кобальта (202). Теллуристый свинец (203). Селенистый свинец (204). Кремний—германий (204). Сернистый свинец (205). Теллурид висмута (205). Теллурид кадмия (206). Сульфид кадмия (207). Сульфид таллия (207). Селенид ртути (208). Теллурид ртути (208). Карбид кремния (209). Соединения типа $A^{III}B^{V}$(210). Антимонид алюминия (210). Фосфид галлия (211). Арсенид галлия (211). Антимонид галлия (212). Нитрид

индия (212). Фосфид индия (212). Арсенид индия (213). Антимонид индия (213). Мышьяковистый индий (215).

Литература 215

Глава третья. **Некоторые технологические приемы**

§ 1. Несколько слов о вакууме 217
§ 2. Синтез полупроводниковых соединений путем сплавления компонентов 224
§ 3. Очистка полупроводниковых материалов 229
Переплавка вещества в вакууме (230). Открытая переплавка (231). Перегонка в вакууме (231). Очистка возгонкой (232). Зонная очистка (233).
§ 4. Выращивание монокристаллов 237
§ 5. Резка кристаллов 239
Резка металлическим диском (239). Резка алмазным диском (240). Резка абразивными дисками (240). Резка металлическими полотнами (240). Резка ультразвуковыми приборами (240).
§ 6. Нанесение тонких металлических слоев 241
§ 7. Острение металлических зондов 244
§ 8. Серебрение стекол 245
§ 9. Измерение температуры образца 246
§ 10. Сверление тонких отверстий 247
§ 11. Подготовка образца к измерениям 248

Литература 249

Глава четвертая. **Методы измерения основных величин**

§ 1. Измерение удельной электропроводности 251
§ 2. Измерение ширины запрещенной зоны 254
§ 3. Исследование распределения потенциала вдоль образца 256
§ 4. Термозонд 257
§ 5. Снятие вольтамперных характеристик выпрямительных элементов 258
§ 6. Измерение коэффициента термоэлектродвижущей силы 260
§ 7. Измерение подвижности и концентрации носителей заряда 262
§ 8. Измерение напряженности магнитного поля 265
§ 9. Коэффициент теплопроводности 267

Литература 268

Глава пятая. **Полупроводниковые приборы и их применение**

§ 1. Нагревательные элементы 269
§ 2. Тензодатчики 270
§ 3. Термосопротивления 271
§ 4. Полупроводниковые болометры 282
§ 5. Нелинейные сопротивления (варисторы) 283
§ 6. Фотосопротивления 285
§ 7. Электрография 301
§ 8. Кристаллические счетчики 303
§ 9. Ферриты 304
§ 10. Сегнетоэлектрики 306
§ 11. Пьезоэлектрики 309
§ 12. Вариконды 311
§ 13. Датчики холл-эффекта 313
Магнитометр (314). Преобразователь постоянного тока в переменный (315). Сильноточный амперметр (315). Электри-

ческий ваттметр (316). Защитные реле (316). Холловский микрофон (317).
§ 14. Люминофоры 317
Люминесцентные лампы (320). Люминесцентный анализ (320). Сцинтилляционный счетчик (321). Флуоресцирующие экраны (322). Светящиеся составы (323). Люминесцентный микроскоп (325). Ночное видение (325).
§ 15. Полупроводниковые выпрямители 328
Селеновые выпрямители (329). Меднозакисные выпрямители (330). Германиевые выпрямители (332). Кремниевые выпрямители (334). Выпрямители из других полупроводниковых материалов (335). Вольтамперные характеристики выпрямляющего вентиля (336).
§ 16. Варикапы 340
Фотоварикапы (340).
§ 17. Туннельные диоды 342
§ 18. Транзисторы 345
Устройство и принцип действия транзистора (345). Вольтамперные характеристики транзистора (347). Транзисторные усилители (349).
§ 19. Полупроводниковые переключающие диоды 351
§ 20. Полупроводниковые фотоэлементы 354
§ 21. Солнечные батареи 369
§ 22. Атомная батарея 387
§ 23. Светодиоды 389
§ 24. Полупроводниковые термоэлектрогенераторы 392
§ 25. Фототермоэлемент 407
§ 26. Термоэлектрические охлаждающие устройства 409
Домашний холодильник (411). Термоэлектрический гигрометр (412). Микротомный столик с термоэлектрическим охлаждением (414). Радиотехнический термостат (415). Термостатирование фотосопротивлений (416). Микрохолодильник для биологических препаратов (417). Термоэлектрический ультратермостат (417). Микрохолодильник для фотоумножителей (418). Микроскопный столик с нагревом и охлаждением (418). Термоэлектрическая высоковакуумная ловушка (419). Термозонд (420). Прибор для тарирования термометров (420). Термоэлектрический термод (421). Криоэкстрактор (422). Прибор «искусственный нуль» (422). Термостат для фоторастворов (429).
§ 27. Термоэлектрический обогрев помещений 425
§ 28. Полупроводники в сельском хозяйстве 431

Литература 436