

# **Строение и основные свойства полупроводников**

Лекция по курсу ФХОМиНЭ

# Традиционная классификация материалов электронной

## техники

В электронной технике существует следующая традиционная классификация материалов:

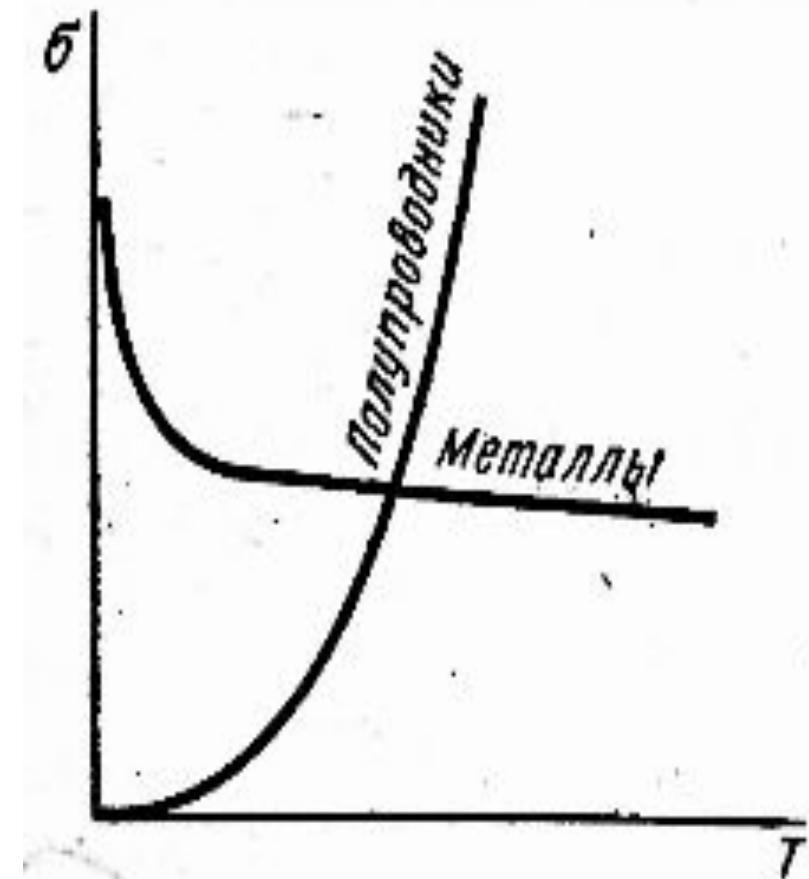
- проводники,
- полупроводники,
- диэлектрики
- магнитные материалы.

Полупроводники занимают промежуточную область между проводниками и диэлектриками. К полупроводникам относится большинство веществ, имеющихся в природе: это - минералы, различные окислы и сульфиды, Элементы - кремний, германий и др. Электрическая проводимость полупроводников колеблется в широком интервале:

$$\sigma = 10^{-12} \text{ - } 10^{12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

# Температурная зависимость проводимости

- От металлов полупроводники, прежде всего, отличаются не величиной, а характером зависимости удельной электрической проводимости от температуры: у металлов она слабо уменьшается, а у полупроводников она сильно увеличивается при нагревании кристалла.



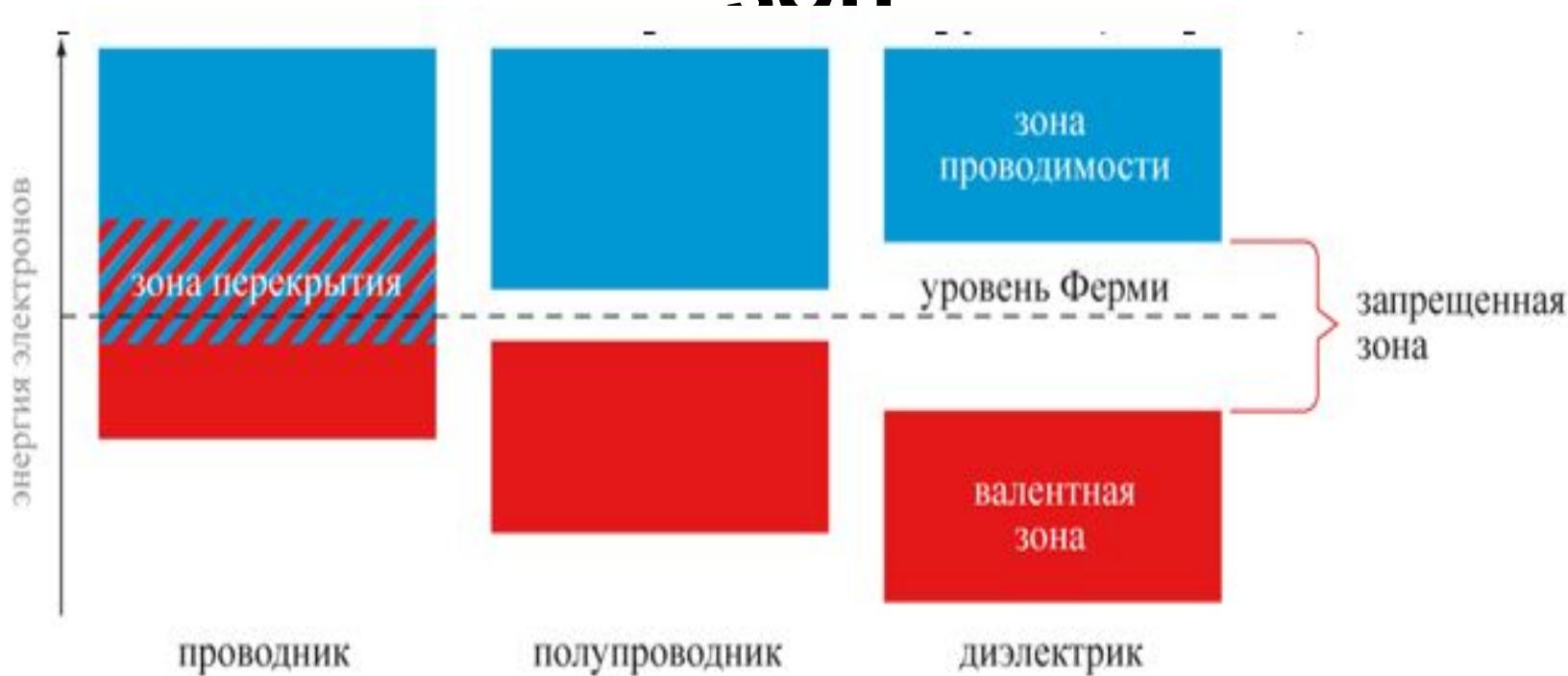
# Особенности химической связи атомов в твердом теле

- Образование химических соединений обусловлено возникновением химической связи между атомами в молекулах и кристаллах.
- Химическая связь - это взаимное сцепление атомов в молекуле и кристаллической решётке в результате действия между атомами электрических сил притяжения.
- Различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную, металлическую*.
  - *Ионная связь* связывает атом металла и атом неметалла, например  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaO}, \text{NaOH}$ ;
  - *Ковалентная связь* соединяет атомы неметаллов, например  $\text{C}$ (алмаз),  $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ ;
  - *Металлическая связь* характерна для металлов и сплавов.
- Для веществ с полупроводниковыми свойствами характерна ковалентная связь. Эта связь в простейшем случае образуется путем обобществления электронов двух атомов и характеризуется такими признаками, как локализованность, направленность, насыщаемость. Так, при образовании ковалентных связей в кристаллической решетке кремния четыре валентных электрона образуют электронные облака, направленные к вершинам тетраэдра таким образом, чтобы потенциальная энергия системы была минимальна. Каждая пара атомов связана парой электронов с симметричным распределением электронной плотности.
- У германия характер связи аналогичен, но электронные облака более протяженны и имеют меньшую плотность в области перекрывания.

# Элементы зонной теории

- **Зонная теория** — один из основных разделов квантовой теории твердого тела, описывающий движение электронов в кристаллах, и являющейся основой современной теории металлов, полупроводников и диэлектриков.
- Энергетический спектр электронов в твердом теле существенно отличается от энергетического спектра свободных электронов (являющегося непрерывным) или спектра электронов, принадлежащих отдельным изолированным атомам (дискретного с определенным набором доступных уровней) — он состоит из отдельных разрешенных энергетических зон, разделенных зонами запрещенных энергий.
- Согласно квантово-механическим постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (электрон находится на одной из орбиталей). В случае же системы нескольких атомов, объединенных химической связью, электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном количеству атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического уровня, количество орбиталей становится очень велико, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой — энергетические уровни расщепляются до двух практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон.
- Наивысшая из разрешенных энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной, следующая за ней — зоной проводимости. В проводниках зоной проводимости называется наивысшая разрешенная зона, в которой находятся электроны при температуре 0 К. Именно по принципу взаимного расположения этих зон все твердые вещества и делят на три большие группы.

# Расположение энергетических зон



- Уровень Ферми (энергия Ферми) - максимальная энергия электронов при температуре в 0 К. В любом полупроводнике при стремлении температуры к абсолютному нулю уровень Ферми находится посередине запрещенной зоны.

# Определение материалов ЭТ

- *Проводники* — материалы, у которых зона проводимости и валентная зона перекрываются (нет энергетического зазора), образуя одну зону, называемую зоной проводимости (таким образом, электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию);
- *Диэлектрики* — материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними составляет более 3 эВ (для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят);
- *Полупроводники* — материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними (ширина запрещенной зоны) лежит в интервале 0,1–3 эВ (для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые полупроводники слабо пропускают ток).

# Значение зонной теории

- Зонная теория является основой современной теории твердых тел. Она позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства металлов, полупроводников и диэлектриков. Величина запрещенной зоны (энергетическая щель между зонами валентности и проводимости) является ключевой величиной в зонной теории и определяет оптические и электрические свойства материала.
- Например, в полупроводниках проводимость можно увеличить, создав разрешенный энергетический уровень в запрещенной зоне путем легирования — добавления в состав исходного основного материала примесей для изменения его физических и химических свойств. В этом случае говорят, что полупроводник примесный.
- Именно таким образом создаются все полупроводниковые приборы: солнечные элементы, диоды, транзисторы, твердотельные лазеры и др. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости называют процессом генерации носителей заряда (отрицательного — электрона, и положительного — дырки), а обратный переход — процессом рекомбинации.

# Особенности полупроводников

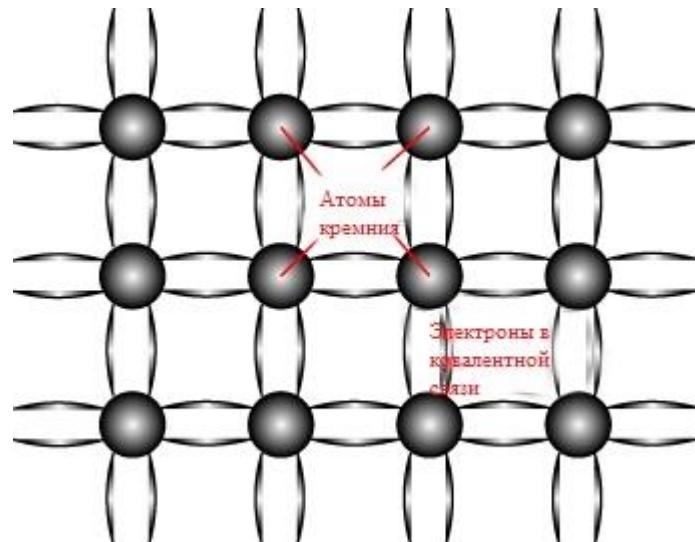
- Наиболее существенной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства в чрезвычайно широких пределах под влияние различных воздействий (температура, освещение, электрическое и магнитное поля, внешнее гидростатическое давление и т.д.). Под их действием характеристики полупроводников, например, электропроводность могут изменяться в  $10^6$  -  $10^7$  раз.
- Такой чувствительностью не обладают ни металлы, ни диэлектрики. Столь большая чувствительность и обусловила широкое применение полупроводников в технике.
- Чувствительность к температуре лежит в основе действия таких приборов, как *термисторы*.
- На большой чувствительности к свету основано действие полупроводниковых *фотоприемников*.
- Чувствительность к слабым сигналам электрического напряжения позволила создать различные полупроводниковые *диоды и триоды*.
- Чувствительность к магнитному полю используют при создании полупроводниковых *приборов для измерения* весьма слабых величин напряженности магнитного поля и т.д.
- Свойства полупроводников определяются особенностями их зонного строения. Как и у диэлектриков, зона валентных электронов и электронов проводимости у них разделены запрещенной зоной, ширина которой от 0,1 до 3 эВ. Электропроводность определяется свободными электронами (-) и дырками (+), которые образуются при переходе валентных электронов в зону проводимости или ионизации примесей. В зависимости от степени чистоты полупроводники бывают *собственными и примесными*.

# Строение полупроводника

- Полупроводниками называют элементы четвертой группы, соединения 3-ей и 5-ой, 2-ой и 6-ой групп периодической таблицы.
- Самым широко используемым полупроводниковым элементом является **кремний**, так как на его основе чаще всего изготавливают интегральные схемы.
- Технология производства и обработки кремния сегодня находится на очень высоком уровне.
- Большинство солнечных элементов так же изготовлены на основе кремния.

## Ковалентные связи в кристаллической решетке кремния.

Полупроводники состоят из отдельных атомов, объединенных друг с другом в кристаллическую упорядоченную структуру, в которой каждый из атомов имеет восемь электронов.



# Вещества с полупроводниковыми свойствами

- На фрагменте периодической таблицы элементы, образующие наиболее распространенные полупроводниковые материалы, выделены синим. Полупроводниками могут быть или отдельные элементы, например, кремний или германий, соединения, например, GaAs, InP и CdTe, или сплавы, как, например,  $\text{Si}_x\text{Ge}_{(1-x)}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$  где x - это доля элемента, изменяющаяся от 0 до 1.

A fragment of the periodic table highlighting elements with semiconductor properties. The highlighted elements are: Boron (B), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), Phosphorus (P), Sulfur (S), Chlorine (Cl), Arsenic (As), Selenium (Se), Bromine (Br), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Indium (In), Tin (Sn), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), and Polonium (Po). These elements are grouped into the following categories:

- Group IIIA:** Boron (B)
- Group IVA:** Carbon (C)
- Group VA:** Nitrogen (N)
- Group VIA:** Oxygen (O)
- Group VIIA:** Fluorine (F)
- Group IB:** Copper (Cu)
- Group IIB:** Zinc (Zn)
- Group IIIB:** Gallium (Ga)
- Group IVA:** Germanium (Ge)
- Group VIB:** Tin (Sn)
- Group VIIB:** Antimony (Sb)
- Group VIIIB:** Tellurium (Te)
- Group IVA:** Indium (In)
- Group IVA:** Tin (Sn)
- Group VIIB:** Iodine (I)
- Group VIIB:** Polonium (Po)

The table also includes the following information:

- VIIIA:** Helium (He) atomic number 2, mass 4.003; Neon (Ne) atomic number 10, mass 20.183.
- IB:** Silver (Ag) atomic number 47, mass 107.870.
- IIB:** Cadmium (Cd) atomic number 48, mass 112.40.
- IIIB:** Thallium (Tl) atomic number 81, mass 204.37.
- IVB:** Lead (Pb) atomic number 82, mass 207.19.
- VIB:** Bismuth (Bi) atomic number 83, mass 208.980.
- VIIB:** Radium (Ra) atomic number 86, mass 222.

# Главное свойство полупроводников

Ковалентная связь между атомами является причиной того, что электроны существуют в кристалле в двух состояниях:  
**связанном либо свободном.**

В связанном состоянии энергия электрона минимальна. Однако, если электрон получит достаточно энергии, чтобы разорвать связь, он станет свободным. Электрон может находиться либо в состоянии с более низкой энергией, образуя связь, либо получить определенное минимальное количество энергии, чтобы разорвать связь и стать свободным. Эта минимальная энергия называется **энергией запрещенной зоны полупроводника**.

Количество и энергия свободных электронов - основа микроэлектроники.

Место, оставленное электроном, позволяет оборванной ковалентной связи перемещаться от одного электрона к другому. Это движение можно представить, как движение положительного заряда по решетке. Само пустое место обычно называют **дыркой**. Дырка - такой же носитель, как и электрон, только с положительным зарядом.

# Носители заряда в полупроводниках

- Когда электрон оказывается в зоне проводимости, он может свободно двигаться по полупроводнику. В то же время, после электрона, перешедшего в зону проводимости, остается свободное место. Его может занять электрон соседнего атома, оставляя в свою очередь пустое место за собой. Последовательное движение электронной вакансии, которую называют "**дыркой**", можно представить, как движение положительно заряженной частицы по кристаллической решетке. Таким образом, перемещение электрона в зону проводимости приводит не только к электронной проводимости, но еще и к дырочной.
- И электроны и дырки могут участвовать в проводимости. Их называют "**носителями**". Движение "дырки" можно представить, как движение пузырька воздуха в жидкости. Не смотря на то, что движется на самом деле жидкость, движение пузырька легче описать, как будто он сам движется в противоположном направлении.

# Параметры полупроводника

Самыми важными параметрами полупроводникового материала, определяющие работу солнечного элемента являются:

- ширина запрещенной зоны
- число свободных носителей заряда, обеспечивающих проводимость
- генерация и рекомбинация свободных зарядов под действием света, падающего на полупроводник

# Ширина запрещённой зоны

- **Ширина запрещенной зоны** полупроводника - это минимальная энергия, необходимая для того, чтобы переместить электрон из связанного состояния в свободное, в котором он может участвовать в проводимости. Более низкий уровень энергии связанного электрона называется "**валентной зоной**" ( $E_v$ ), а уровень энергии, при котором электрон считается свободным, "**зона проводимости**" ( $E_c$ ).  
**Запрещенная зона** ( $E_g$ ) - это расстояние между зоной проводимости и валентной зоной.
- Когда электрон оказывается в зоне проводимости, он может свободно двигаться по полупроводнику. В то же время, после электрона, перешедшего в зону проводимости, остается свободное место. Его может занять электрон соседнего атома, оставляя в свою очередь пустое место за собой. Последовательное движение электронной вакансии, которую называют "**дыркой**", можно представить, как движение положительно заряженной частицы по кристаллической решетке. Таким образом, перемещение электрона в зону проводимости приводит не только к **электронной** проводимости, но еще и к **дырочной**.
- И электроны и дырки могут участвовать в проводимости. Их называют "**носители**".

# Собственная концентрация носителей

- Тепловое возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости создает свободные носители в обоих зонах. Концентрация этих носителей называется **собственной концентрацией** и обозначается  $n$ . Полупроводниковый материал, не имеющий примесей для изменения концентрации носителей, называется **собственным**.
- Собственная концентрация носителей - это число электронов в зоне проводимости или число дырок в валентной зоне собственного полупроводника. Число носителей зависит от ширины запрещенной зоны материала и его температуры. Чем больше запрещенная зона, тем сложнее электронам преодолеть ее в результате теплового возбуждения. Поэтому в материалах с широкой запрещенной зоной концентрация собственных носителей ниже чем в материалах с низкой запрещенной зоной. С другой стороны увеличение температуры делает переход электронов в зону проводимости более вероятным, что увеличивает собственную концентрацию носителей.
- В собственном полупроводнике при любой температуре число электронов равно числу дырок.

## Температурная зависимость собственной концентрации носителей

Общепринятое значение собственной концентрации носителей в кремнии при 300 К равно  $1.01 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Ранее использовалось значение  $1.45 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Эмпирическую зависимость, полученная для температур в пределах 275 К - 375К можно записать так:

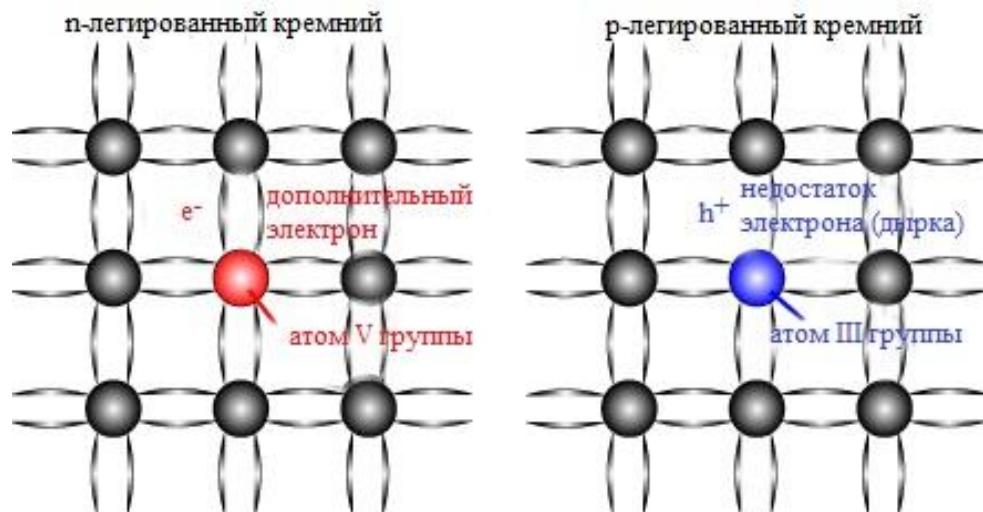
$$n_i = 9.38 \times 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^2 \exp \left( -\frac{6884}{T} \right)$$

где:

температура, Т в градусах Кельвина

# Легирование

- Нелегированный (собственный) кремний редко используется в электронной промышленности. Почти всегда при изготовлении приборов кремний легируется примесями.
- Баланс электронов и дырок в кристалле кремния можно нарушить с помощью его легирования другими атомами. Атомы, у которых на один валентный электрон больше, чем у кремния, используются для получения полупроводника "п-типа". Эти атомы добавляют электроны в зону проводимости, увеличивая общее число электронов. Легирование атомами, у которых на один валентных электрон меньше, приводит к материалу "р-типа". В полупроводниках "р-типа" количество электронов, образовавших связи больше, что увеличивает количество дырок. В легированных материалах одних носителей всегда больше, чем других. Носители с более высокой концентрацией называются "основными носителями", в то время как носители с более низкой концентрацией - "неосновными". Структура кристаллической решетки кремния легированного примесями для получения материала р- и п-типа.



# Свойства полупроводников р- и н-типа проводимости

	P-тип	N-тип
Легирующая примесь	Группа III (например, Бор)	Группа V (например, Фосфор)
Связи	Недостающие электроны (дырки)	Избыточные электроны
Основные носители	Дырки	Электроны
Неосновные носители	Электроны	Дырки

# Равновесная концентрация носителей

- **Равновесной концентрацией** носителей называется число носителей в валентной зоне и зоне проводимости при отсутствии внешних возмущений (свет, электрическое поле). Равновесная концентрация основных носителей равна сумме концентраций собственных носителей и свободных носителей, появившихся в результате легирования. В большинстве случаев примесная концентрация на несколько порядков больше собственной, поэтому число основных носителей зарядов практически равняется концентрации легирующей примеси.
- В равновесии произведение концентрации основных и неосновных носителей постоянно, что выражается в виде закона действующих масс:  
$$n_0 p_0 = n_i^3$$

где  $n_i$  - собственная концентрация,  $n_0$  и  $p_0$  - равновесная концентрация электронов и дырок.

- Из закона действующих масс можно получить концентрацию основных и неосновных носителей:  
п-типа:  $p_0 = N_D$        $n_0 = \frac{n_i^2}{N_D}$   
р-типа:  $n_0 = N_A$        $p_0 = \frac{n_i^2}{N_A}$

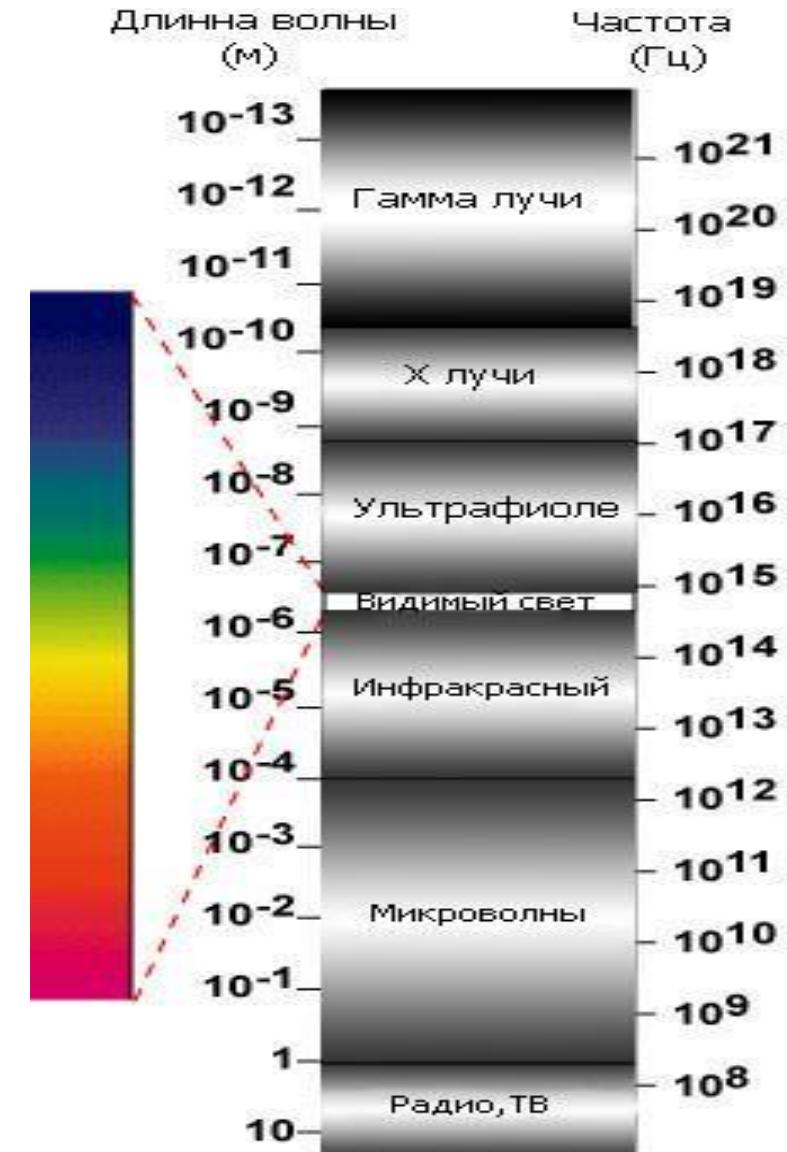
р-типа:

Эти уравнения показывают, что **число неосновных носителей уменьшается с увеличением уровня легирования**. Например, в материале п-типа, некоторые электроны, введенные примесью, займут вакантные места в валентных связях,

# **Поглощение света полупроводником**

# Спектр электромагнитных излучений

- Солнечный свет - это вид электромагнитного излучения, и свет, который видит наш глаз, является лишь небольшой частью всего электромагнитного спектра



# Энергия фотона

## Размерность в Джоулях

Фотон характеризуется либо длиной волны  $\lambda$ , либо эквивалентной этой длине волны энергией, обозначаемой  $E$ . Они связаны между собой соотношением:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626\,068\,96 \cdot 10^{-34}$  Дж•с  
или  $4,135\,667\,33 \cdot 10^{-15}$  эВ•с;

$c$  – скорость света в вакууме, равная  $299\,792\,458 \pm 1,2$  м/с.

- Так как энергия фотона обратно пропорциональна длине волны, фотоны с высокой энергией, например, фотоны синего света, имеют длину волны меньше, чем фотоны красного света с более низкой энергией.

# Энергия фотона

## Размерность в электронвольтах

Если энергию фотона записать в электронвольтах (эВ), (1 эВ равен энергии необходимой одному электрону для преодоления поля, создаваемого разностью потенциалов 1 Вольт,  $1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ ), а длину волны в микрометрах ( $\mu\text{м}$ ), то предыдущее уравнение можно представить, как

$$E = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{м})}$$

Можно воспользоваться калькулятором для нахождения соответствующей энергии фотона в любой части электромагнитного спектра.

Введите длину волны,  $\lambda = 0,6 \text{ мм}$   
Энергия фотона ,  $E = 2,0667 \text{ эВ}$

# Взаимодействие света с полупроводником

- Фотоны, падающие на полупроводник, могут:
  - отразиться от его поверхности,
  - поглотиться в нем,
  - будучи ни поглощенным ни отраженным, пройти через него.
- Для фотоэлектричества отраженные и пропущенные электроны являются потерянными, так как они не участвуют в производстве энергии.
- Когда фотон поглощается, он переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости.
- Определяющим фактором того, будет ли поглощен фотон, является его энергия. Фотоны, падающие на полупроводник, можно разделить на три группы в зависимости от их энергии:
  1.  $E_{ph} < E_G$ . Фотоны с энергией  $E_{ph}$  меньше, чем ширина запрещенной зоны  $E_G$ , слабо взаимодействуют с полупроводником, проходят через него, как будто он является прозрачным.
  2. Фотоны с  $E_{ph} = E_G$  имеют как раз достаточно энергии, чтобы создать электронно-дырочную пару, поэтому они хорошо поглощаются.
  3.  $E_{ph} > E_G$ . Фотоны с энергией больше ширины запрещенной зоны сильно поглощаются.

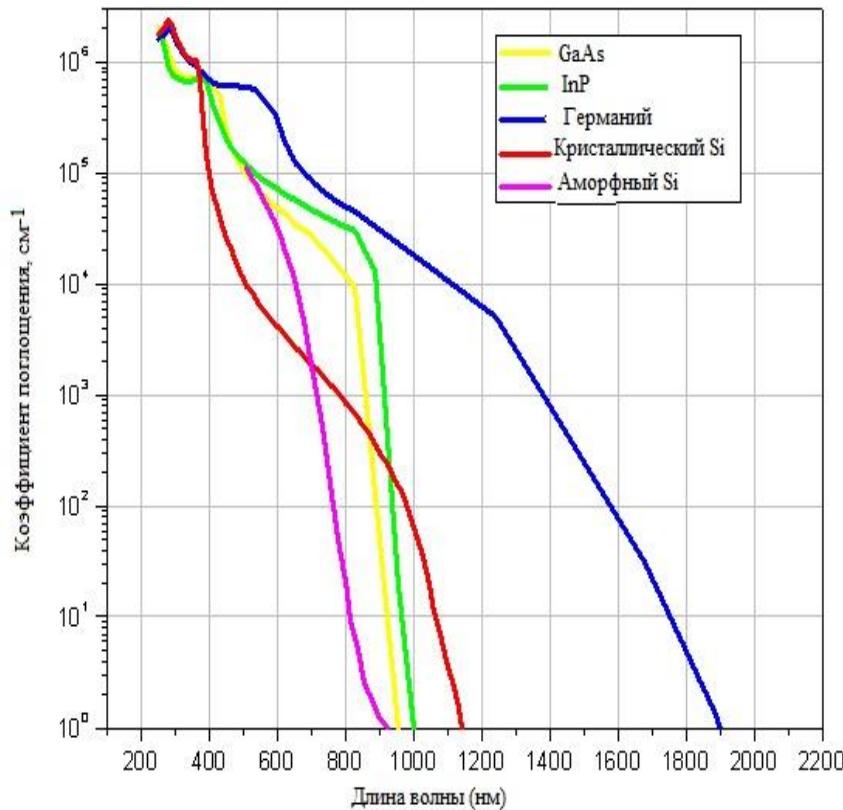
# Поглощение света полупроводником

- В результате поглощения фотона образуются и основные и неосновные носители.
- Во многих фотоэлектрических приборах число носителей, сгенерированных светом, на несколько порядков меньше числа основных носителей, присутствующих в полупроводнике после легирования. Поэтому концентрацию основных носителей под действием света можно считать неизменной.
- Однако, для неосновных носителей верно обратное. Число неосновных носителей, сгенерированных светом, на много превышает равновесное число неосновных носителей, и поэтому при освещении общее число неосновных носителей можно принять за число неосновных носителей, сгенерированных светом.

# Коэффициент поглощения света

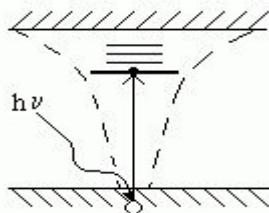
- **Коэффициент поглощения** - величина обратная глубине проникновения в материал света определенной длины волны до того, как он будет поглощен.
- В материалах с низким коэффициентом поглощения свет поглощается плохо и, если материал сделать достаточно тонким, он окажется прозрачным для данной длины волны.
- Коэффициент поглощения зависит не только от самого материала, но и от длины волны излучения.
- Вероятность поглощения фотона зависит от вероятности взаимодействия фотона и электрона, при котором электрон переходит на более высокий энергетический уровень.
- При увеличении энергии фотона, с ним может взаимодействовать гораздо большее количество электронов, в следствии чего он поглощается.

Зависимость коэффициента поглощения,  $\alpha$ , в различных полупроводниках при 300К как функция длины волны света



# Экситонное поглощение света

- **Экситонное поглощение**
- В некоторых полупроводниках при поглощении фотонов образуются особые возбуждённые состояния электронов валентной зоны, называемые экситонами. Экситон - это система из взаимосвязанных собственными электростатическими полями электрона и оставленной им дырки. Он напоминает атом водорода, в котором роль ядра играет положительная дырка.
- Энергетические уровни возбуждённого электрона, входящего в состав экситона и находящегося в центральном электростатическом поле дырки, лежат несколько ниже края зоны проводимости.



- Таким образом, энергия образования экситона меньше ширины запрещённой зоны, поскольку она представляет собой минимальную энергию, требуемую для создания разделённой электронно - дырочной пары. В полупроводниках из - за относительно большой диэлектрической проницаемости кулоновское притяжение мало, поэтому энергия связи в экситоне составляет всего лишь около 4 мэВ, а экситонные орбиты охватывают несколько электронных ячеек кристалла (радиус орбиты порядка 15 нм).
- Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома (приходящего в нормальное состояние) к другому. Так как экситон представляет собой нейтральное сочетание электрона с дыркой, то положение слабого внешнего электростатического поля, не способного нарушить связь между ними, не влияет и на хаотическое движение экситонов по кристаллической решётке и не создаёт, следовательно, электрического тока. Экситон при столкновениях с примесными центрами может либо "разорваться" и образовать два носителя заряда, либо рекомбинировать и перевести атом в невозбуждённое состояние. Первое требует сообщение экситону тепловой энергии, нужной для перевода электрона с экситонного уровня в зону проводимости; второе сопровождается либо излучением кванта энергии, либо чаще всего отдачей энергии экситона решётке полупроводника в виде теплоты.

# Частота генерации носителей

- **Частота (скорость) генерации** - это число электронно-дырочных пар, появившихся в определенно месте устройства вследствие поглощения фотонов. Если пренебречь отражением, то количество поглощенного света зависит от коэффициента поглощения ( $\alpha$  в см<sup>-1</sup>) и толщины поглощающего материала ( $x$  в см)

- Интенсивность света на любой глубине материала устройства можно рассчитать по формуле:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

- где  $\alpha$  - коэффициент поглощения обычно в см<sup>-1</sup>  
 $x$  - глубина, на которой рассчитывается интенсивность  
 $I_0$  - интенсивность света на поверхности.

- Если предположить, что снижение интенсивности света (каждый акт поглощения фотонов) приводит к образованию электронно-дырочной пары, то скорость генерации в тонком образце определяется изменением интенсивности света при прохождении через этот образец.  
Следовательно, скорость генерации в любой точке можно получить дифференцированием уравнения интенсивности света  $G = \alpha N_0 e^{-\alpha x}$

- где  $N_0$  - поток фотонов на поверхности (число фотонов / единичная поверхность / секунду)  
 $\alpha$  - коэффициент поглощения  
 $x$  - расстояние от поверхности
- Это уравнение показывает, что интенсивность света экспоненциально уменьшается с расстоянием от поверхности и, следовательно, что генерация наиболее высока на поверхности материала

# Рекомбинация сгенерированных светом носителей

- Любой электрон, попавший в зону проводимости, находится в метастабильном состоянии и в конечном счете возвращается в состояние в более низкой энергии. Он должен возвратиться на пустое место в валентной зоне и, следовательно, при возвращении электрон устраняет дырку. Этот процесс называется **рекомбинацией**. Существуют три основных вида рекомбинации:
- Излучательная (межзонная) рекомбинация
- Оже рекомбинация
- Рекомбинация через примесные центры

# Излучательная (межзонная) рекомбинация (Band - рекомбинация)

- Механизм излучательной рекомбинации доминирует в прямозонных полупроводниках. Самый яркий пример использования излучательной рекомбинации в полупроводниковых устройствах - свет, производимый светодиодами. Межзонная рекомбинация также доминируют в солнечных элементах, концентрирующих излучение, и в космических солнечных элементах, которые делают из **прямозонных** материалов (GaAs). Однако, большинство земных солнечных элементов сделаны из кремния, который является **непрямозонным** полупроводником и поэтому межзонная рекомбинация в кремнии незначительна и ей обычно пренебрегают. Основными характеристиками межзонной рекомбинации являются:
- Электрон непосредственно объединяется в дыркой в валентной зоне с излучением фотона
- Энергия возникшего таким образом фотона равна энергии запрещенной зоны, поэтому эти фотоны поглощаются относительно слабо и могут покинуть полупроводник.

# Рекомбинация через примесные центры (SRH - рекомбинация)

- Этот вид рекомбинация также называют *рекомбинацией Шокли-Рид-Холла* (SRH). Она имеет место при наличии примесей, дефектов и пр. SRH рекомбинация проходит в два этапа:
- Электрон (или дырка) захватывается энергетическим уровнем в запрещенной зоне, появившемся в следствие наличия дефектов в кристаллической решетке. Дефекты могут быть как нежелательные, так и сознательно введенные в материал, например легированием.
- Если дырка (или электрон) поднимается на тот же уровень до того, как электрон (дырка) возвратится в зону проводимости, они рекомбинируют.
- Частота, с которой носители захватываются энергетическим уровнем в запрещенной зоне зависит от удаления этого уровня от краев зон. Поэтому, если уровень находится вблизи края зоны проводимости, рекомбинация менее вероятна, так как электрон с большей вероятностью возвратится в зону проводимости, чем рекомбинирует с дыркой, которой нужно подняться на этот же уровень. Таким образом, наиболее вероятна рекомбинация через уровни, находящиеся в центре запрещенной зоны.

# Оже-рекомбинация (Auger – рекомбинация)

- В процесс Оже-рекомбинации вовлечены три носителя. Электрон и дырка рекомбинируют, но вместо того, чтобы испустить энергию в виде тепла или фотона, они отдают ее третьему носителю – электрону в зоне проводимости. Далее этот электрон опускается на дно зоны проводимости, теряя энергию на тепловое взаимодействие.
- Оже-рекомбинация существенна при сильном легировании и большой концентрации носителей.

# Время жизни неосновных носителей

- **Время жизни неосновных носителей** показывает, как долго электрон или дырка будут оставаться в материале до того как они рекомбинируют. Обычно его называют просто **время жизни**. Говоря "подложка кремния имеет высокое время жизни" обычно имеют ввиду, что неосновные носители заряда, сгенерированные в подложке светом или каким-либо другим способом, будут существовать относительно долго перед тем как рекомбинируют. При прочих равных условиях солнечные элементы на основе материалов с более высоким временем жизни будут более эффективны, чем сделанные из материалов с малым временем жизни. Термины "высокое время жизни" и "большое время жизни" аналогичны.

При низком уровне инжекции носителей (при котором концентрация неосновных носителей меньше концентрации легирующей примеси) время жизни связано со скоростью рекомбинации, как:

где  $\tau$  - время жизни неосновных носителей,  $\Delta n$  - число неосновных носителей заряда,  $R$  - скорость рекомбинации

- Время жизни неосновных носителей в объеме зависит от всех видов рекомбинации

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{Band}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}$$

- Оже время жизни зависит от концентрации основных носителей и равно:  
где коэффициент Оже,  $C$ , обычно считается равным  $1.66 \times 10^{-30}$  см/с

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C N_A^2}$$

# Диффузионная длина

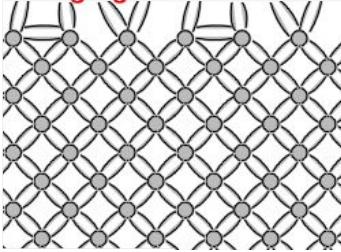
- **Диффузионная длина неосновных носителей** - это среднее расстояние, которое может пройти носитель от места его появления до места, где он рекомбинирует.

Время жизни и диффузионная длина неосновных носителей сильно зависят от типа и интенсивности рекомбинации в полупроводнике. Для многих кремниевых солнечных элементов доминирующим механизмом рекомбинации является рекомбинация через примесные центры. Скорость рекомбинации будет зависеть от количества дефектов, присутствующих в материале. Поэтому, так как количество дефектов при легировании полупроводника увеличивается, легирование будет способствовать увеличению рекомбинации через примесные центры. Кроме того, в сильно легированных материалах при высоком уровне инжекции увеличивается вероятность Оже рекомбинации, и общая скорость рекомбинации становится еще больше.

Время жизни в кремнии может достигать 1 миллисекунды. Диффузионная длина для монокристаллического кремния обычно составляет 100-300 мкм. Эти два параметра говорят о качестве материала и его пригодности для производства солнечных элементов.

**Диффузионная длина** связана с временем жизни через коэффициент диффузии в соответствие со следующей формулой:

- где  $L$  - диффузионная длина в метрах,  $D$  - коэффициент диффузии в  $\text{м}^2/\text{с}$  и  $\tau$  - время жизни в секундах.



# Поверхностная рекомбинация

- Любые дефекты или примеси внутри или на поверхности полупроводника являются **источниками рекомбинации**. Так как кристаллическая решетка на поверхности полупроводника резко обрывается, рекомбинация на поверхности особенно интенсивна. Высокая скорость рекомбинации в области близкой к поверхности приводит к тому, что эта область становится обедненной неосновными носителями. Наличие такой области приводит к диффузии носителей из соседних областей с более высокой концентрацией. Отсюда следует, что скорость поверхностной рекомбинации ограничена скоростью, с которой неосновные носители приближаются к поверхности. Для определения поверхностной рекомбинации используется "**скорость поверхностной рекомбинации**" - параметр, выражаемый в см/сек.
- На поверхности с бесконечной рекомбинацией движение носителей к ней ограничено только максимальной скоростью, с которой они могут двигаться, и для большинства полупроводников она равна  **$1 \times 10^7$  см/сек**.
- Оборванные связи на поверхности полупроводника приводят к высокой скорости рекомбинации.
- Дефекты на поверхности полупроводника вызваны прерыванием периодичности кристаллической решетки, что приводит к образованию болтающихся связей на поверхности.
- Для того, чтобы уменьшить количество таких связей, а, следовательно, уменьшить рекомбинацию, на поверхности выращивают специальный слой, связывающий некоторые из этих оборванных связей. Этот процесс называется **пассивацией поверхности**.

# Хаотическое движение свободных носителей

- Электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне считаются "свободными" носителями в том смысле, что они могут двигаться по полупроводниковому кристаллу. Для описание движения носителя можно использовать простую, но в большинстве случаев применимую, модель. В ней каждый носитель имеет скорость, зависящую от температуры, и движется в произвольном направлении. В каждом направлении носитель движется до того момента, пока не столкнется с атомом решетки. Расстояние, проходимое носителем, называется **длиной свободного пробега**. После соударения направление движения носителя изменяется.
- Скорость носителей определяется температурой решетки. Носители в кристалле полупроводника при температуре  $T$  движутся со средней энергией  $1/2mv^2$ , где  $m$  - масса носителя,  $v$  - его тепловая скорость. **Тепловая скорость** - это средняя скорость носителя. На самом деле скорость носителя представляет собой распределение скоростей около этого среднего значения. Скорость некоторых носителей больше, некоторых - меньше. Модель движения носителя представлена на следующем анимации:
- Несмотря на то, что носители в полупроводнике находятся в постоянном хаотическом движении, при отсутствие градиента концентрации или внешнего электрического поля суммарное перемещение носителей равно нулю. Так как каждое направление движения носителей равновероятно, движение носителя в одном направлении будет в конечном счете компенсировано движением в противоположном направлении. Носитель проходит расстояние равное длине свободного пробега в случайном направлении до того, как он столкнется с атомом решетки. После рассеяния на атомах решетки, носитель начинает двигаться в случайном направлении.

# Диффузия носителей

- Если концентрация носителей в одном месте выше, чем в другом, их постоянное случайное движение может привести к общему перемещению носителей. Если это происходит, то между областью с высокой концентрацией и областью с низкой концентрацией появляется градиент носителей. Носители перемещаются из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. Этот поток носителей называется "диффузией" и вызван их тепловым движением. Во всех областях устройства вероятность движения носителей в каком-либо направлении одинакова. Однако, более низкое число носителей в области низкой концентрации приводит к тому, что в зону с высокой концентрацией движется меньшее количество носителей. Этот дисбаланс с движении носителей вызывает суммарный поток из зоны с высокой концентрацией по направлению к зоне с низкой концентрацией.
- Скорость диффузии зависит от скорости, с которой носители движутся между актами рассеяния. Ее называют коэффициентом диффузии и измеряют в  $\text{см}^2/\text{с}^{-1}$ . Так как при увеличении температуры тепловая скорость носителей возрастает, то и диффузия проходит более быстро.
- Одним из важных следствий существования диффузии является то, что она выравнивает концентрацию неравновесных носителей, появившихся в устройстве в результате генерации или рекомбинации, без приложения внешней силы.
- Коэффициент диффузии дырок ниже чем у электронов, поэтому им нужно

# Дрейф носителей в электрическом поле

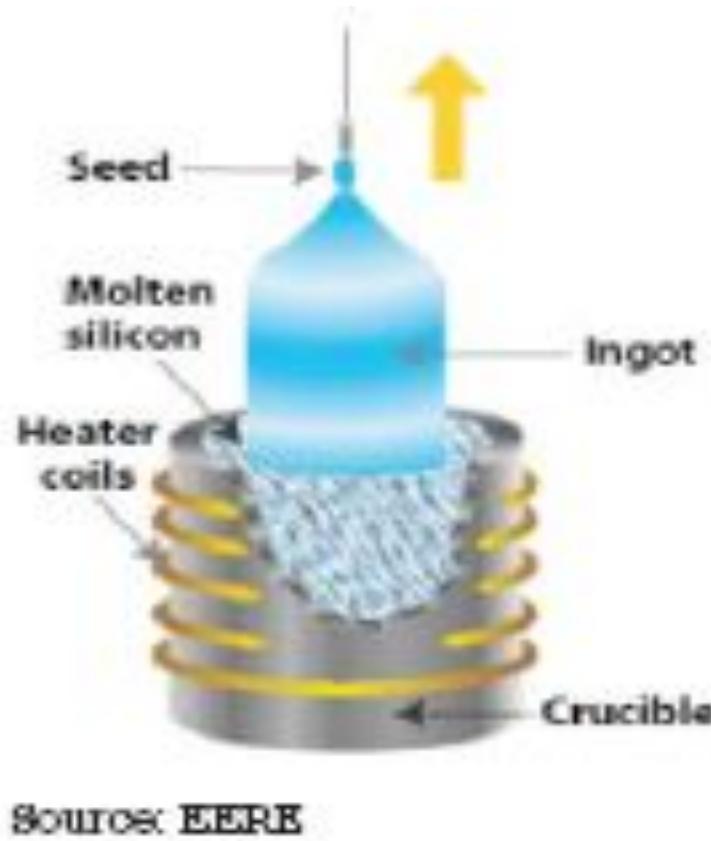
- Случайному движению заряженных частиц можно придать определенное направление, если поместить материал в электрическое поле. В отсутствие электрического поля носители проходят определенное расстояние с постоянной скоростью в случайному направлении. В присутствие электрического поля в дополнение к тепловой скорости появляется ускорение в направлении электрического поля для дырки и против поля для электрона. Направление движения носителя получается сложением вектора скорости и вектора электрического поля. Суммарное движение носителей в электрическом поле характеризуется **подвижностью**.
- Перемещение в следствие движения носителей в электрическом поле называется **дрейфом**.

# Кристаллографическая ориентация и легирование монокристаллического кремния

- Ориентация кристалла в монокристаллическом кремнии определяется индексами Миллера. Для обозначения определенной кристаллической области используют круглые скобки, например (100). Кремний имеет кубически симметричную структуру, поэтому плоскости с индексами (100) и (010) являются эквивалентными. Всех вместе их обозначают фигурными скобками {100}. Похожим образом квадратными скобками обозначаются кристаллографические направления, например, [100] и семейства направлений <100>.
- Для солнечных элементов ориентация <100> является предпочтительной, так как поверхность, ориентированную в этом направлении, можно легко текстурировать, создавая пирамиды, уменьшающие отражение света.
- Легирование кристаллического кремния для солнечных элементов осуществляется примесью бора на этапе плавления для получения материала р-типа проводимости с удельным электрическим сопротивлением от 0.5 до 5.0 Ом·см.

# Метод Чохральского

- На рисунке показан процесс получения монокристаллического кремниевого слитка по методу Чохральского.
- Затравка (моноциксталл кремния) приводится в соприкосновение с поверхностью расплава легированного примесью бора (р-типа) кремния.
- При выращивании слитков монокристаллического кремния необходимо очень тщательно контролировать температуру и скорость извлечения кристалла из расплава. Цилиндрическая форма слитка достигается за счет вращения. Процесс роста проходит в течении нескольких часов. В результате можно получить практически идеальный монокристаллический слиток диаметром до 300 мм и 2 метра длиной.



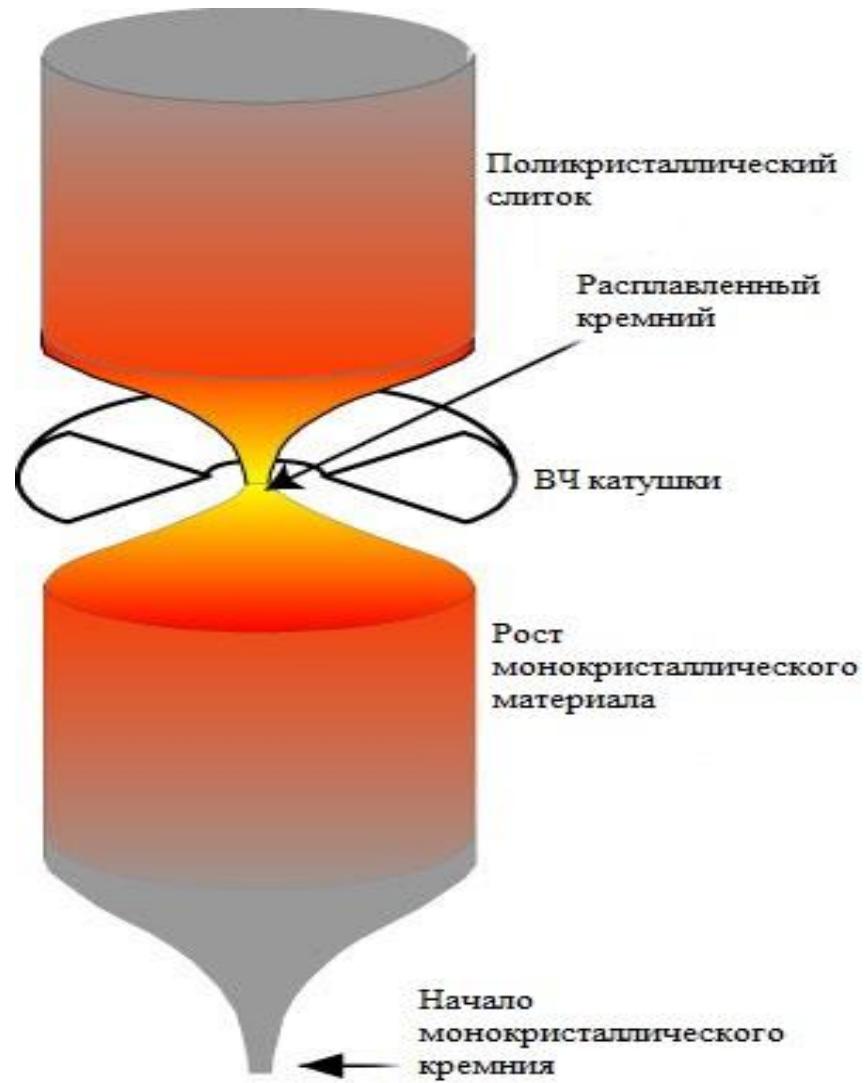
# Установка и получаемые по методу Чохральского слитки кремния

*Czochralski  
(mono)*



# Метод зонной плавки

- Суть метода зонной плавки заключается в том, что расплавленная область, получаемая методом индукционного высокочастотного нагрева, медленно движется вдоль всего кремниевого слитка.
- Примеси при этом не кристаллизируются, а стараются остаться в расплавленной области. Таким образом, после прохождения зоны расплава кристалл очищается от примесей.



# **Сравнительные характеристики моноцисталлического кремния, получаемого методом Чохральского и методом зонной плавки.**

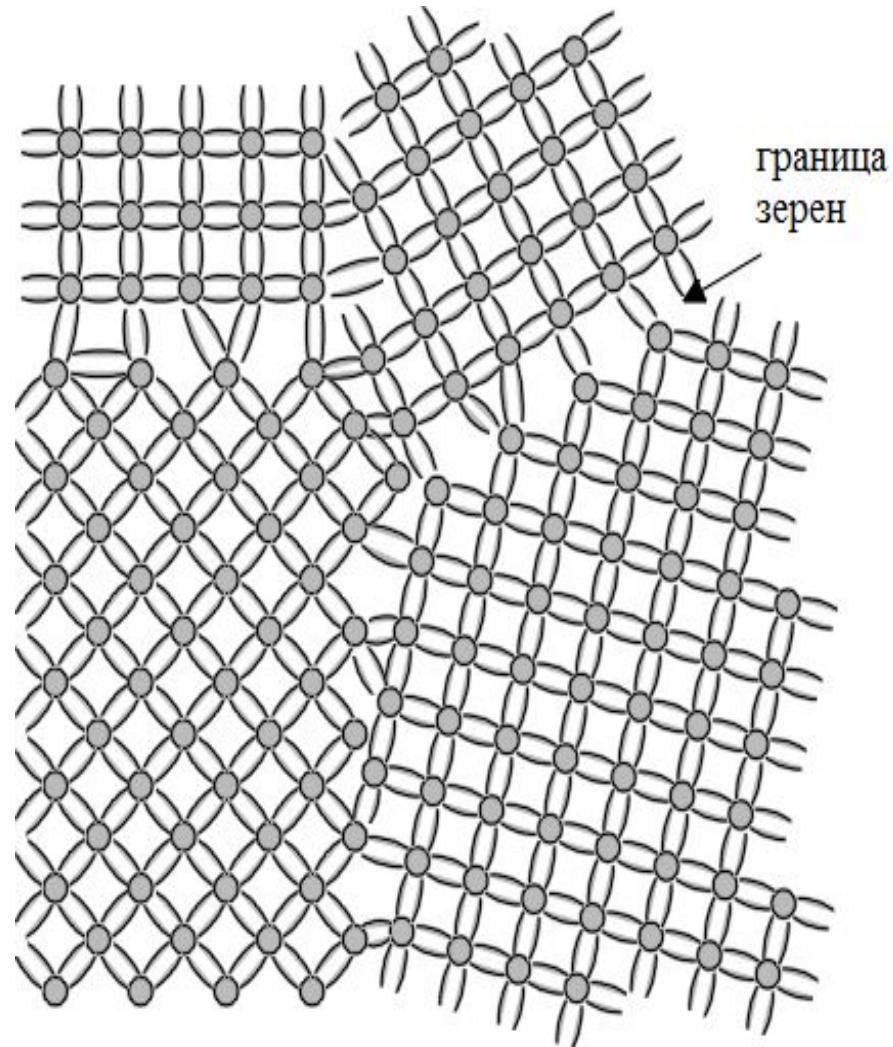
Характеристики	Метод Чохральского	Метод зонной плавки
Скорость роста, мм/мин	1 - 2	3 - 5
Наличие дислокаций	Да	Да
Наличие тигля	Да	Нет
Затраты на расходные материалы	Высокие	Низкие
Концентрация кислорода, ат/см <sup>3</sup>	$\geq 1 \times 10^{18}$	$\leq 1 \times 10^{16}$
Концентрация углерода, ат/см <sup>3</sup>	$\geq 1 \times 10^{17}$	$\leq 1 \times 10^{16}$
Содержание примесей металлов	Высокое	Низкое
Время жизни н.н.з., мкс	5 - 100	1000 - 20000
Диаметр слитка, мм	100 - 300	100 - 150
Форма используемого поликремния	Куски	Стержни без трещин

# **Применение кремния, полученного методом зонной плавки**

- Как следует из таблицы, кремний, полученный методом зонной плавки, для производства солнечных элементов по качественным показателям (количеству примесей, времени жизни неосновных носителей заряда) превосходит кремний, получаемый по методу Чохральского.
- Однако, он значительно дороже и не находит широкого применения в производстве коммерческих СЭ. Кроме того, как отмечалось ранее (см. тема8), СЭ, изготовленные из кремния, полученного методом зонной плавки, отличаются меньшей радиационной стойкостью.

# Мультикристаллический кремний

- Схема кристаллической структуры мультикристаллического кремния изображена на рисунке. На границах зерен отдельных монокристаллов существуют нарушенные ковалентные связи, ухудшающие электронные свойства кремния.
- Чтобы избежать слишком больших рекомбинационных потерь на границах зерен, размер зерен должен быть как минимум несколько миллиметров. Это условие также означает, что размеры одного зерна будут больше, чем толщина солнечного элемента, что уменьшит сопротивление току носителей и общую протяженность пограничных областей в солнечном элементе.
- Такой мультикристаллический кремний широко используется в коммерческих солнечных элементах.



# Выращивание слитков мультикристаллического кремния

- Выращивание слитков мультикристаллического кремния проводят методом направленной кристаллизации.
- Кремний с лигатурой бора плавят в большом кварцевом тигле и медленно остужают, начиная от дна тигля, получая большой прямоугольный слиток весом до 450 кг.
- Особенности конструкции печи, рисунок , позволяют слитку остывать медленно, приводя к образованию очень больших зерен (> 1 см).



**Кварцевый тигель и соответствующий ему  
по размеру слиток мультикристаллического  
кремния.**

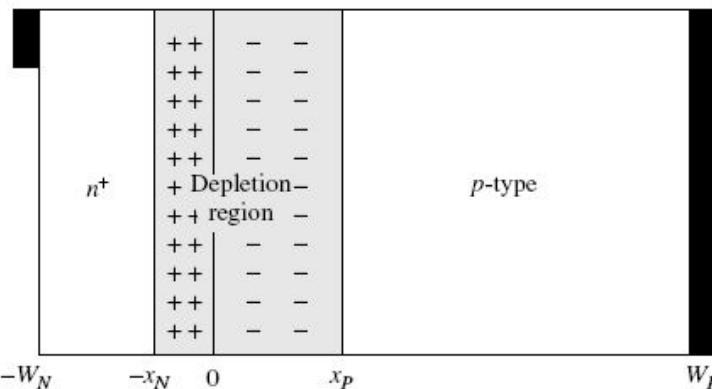


# Плоскостные диоды

- *Планарные (плоскостные) диоды – полупроводниковые структуры с плоским p-n переходом являются основой не только солнечных элементов, но и многих других электронных устройств, таких как светодиоды, лазеры, фотодетекторы и биполярные транзисторы. В планарном диоде имеют место рекомбинация, генерация, диффузия и дрейф - все те эффекты, которые мы рассмотрели ранее.*

# Образование р-п перехода

- Р-п переход образуется при совмещении полупроводниковых материалов р- и п-типа, как показано ниже.



- Так как п-область имеет высокую концентрацию электронов, а р-область - дырок, то электроны диффундируют в р-область, а дырки - в п-область. Если бы электроны и дырки не были бы заряжены, то диффузия происходила бы до полного выравнивания концентрации, как это происходит, например, в случае смешения двух газов. Однако, в р-п переходе при диффузии электронов и дырок на их месте остаются нескомпенсированные ионы доноров, которые зафиксированы к кристаллической решетке и не могут двигаться. На стороне п-типа "обнажаются" положительный ионы, на стороне р-типа - отрицательные. Между ними образуется электрическое поле  $E$ . Область, в которой это происходит, называется обедненной, так как электрическое поле быстро выталкивает из нее свободные носители. В следствие наличия поля в переходе формируется встроенный потенциал  $V_{bi}$ .

# Движение носителей при равновесии

- При отсутствии внешних полей в p-n переходе существуют **равновесие** между генерацией, рекомбинацией, диффузией и дрейфом носителей и электрическим полем в обедненной зоне. Несмотря на присутствие электрического поля, создающего препятствие для диффузии носителей, некоторые носители могут его преодолеть.
- Большинство основных носителей, попадающих в обедненную зону, выталкиваются оттуда электрическим полем обратно в область, откуда они пришли. Однако, находятся носители, обладающие достаточной скоростью и таким направлением движения, что они могут преодолеть переход. Как только основной носитель пересекает p-n переход, он становится неосновным. Он продолжить диффундировать дальше от p-n перехода и в среднем, до того как рекомбинировать, пройдет расстояние, равное диффузионной длине. Ток, образуемый диффузией носителей через p-n переход, называется **диффузионным током**.
- Неосновные носители, которые достигают края обеднённой области выталкиваются из нее электрическим полем в область, где они являются основными. Этот ток называется **дрейфовым**. В равновесии ток дрейфа ограничен числом неосновных носителей, сгенерированных термически на расстоянии диффузионной длины от p-n перехода.
- При равновесии суммарный ток через p-n переход равен нулю. Диффузионный и дрейфовый токи полностью компенсируют друг друга. (если бы это было не так, то на обоих сторонах устройства существовали бы нескомпенсированные заряды).

# P-n переход во внешнем поле

## Прямое смещение

- Прямое смещение означает, что поданное на диод напряжение уменьшает поле p-n перехода. Если материал p-типа подключить к положительному контакту, а материал n-типа – к отрицательному, то в p-n переходе возникнет поле, противоположное полю, существующему в области обедненной зарядом. Результирующее электрическое поле равно разности между внутренним полем обедненной области и приложенным полем (в реальных устройствах,.. внутреннее поле всегда больше, чем приложенное). Таким образом, результирующее поле в обедненной области становится меньше изначального. Уменьшение электрического поля нарушает равновесие, существовавшее в p-n переходе, уменьшая барьер на пути диффузии носителей из одной части диода в другую, тем самым увеличивая диффузионный ток. В то время, как диффузионный ток увеличивается, ток дрейфа остается практически неизменным, так как он зависит от числа носителей, сгенерированных на расстоянии диффузионной длины от обедненной области или в самой обедненной области. Так как ширина обедненной области уменьшается лишь незначительно, число неосновных носителей проходящих через переход остается практически неизменным.
- **Инжекция носителей и ток при прямом смещении**  
Увеличившаяся диффузия из одной части перехода в другую приводит к инжекции неосновных носителей на границе обедненной области. Эти носители удаляются от перехода вследствие диффузии и, в конце концов, рекомбинируют с основными носителями. Основные носители поставляются из внешней цепи и, таким образом, при прямом смещении через p-n переход течет ток. В отсутствие рекомбинации концентрация неосновных носителей достигла бы нового равновесного значения и диффузия носителей из одной части перехода в другую прекратилась бы.  
Следовательно диффузионный ток, который течет при прямом смещении, является **рекомбинационным**. Чем больше скорость рекомбинации, тем выше ток, текущий через переход.
- Темновой ток насыщения  $I_0$  является очень важным параметром, характеризующим различные диоды.  $I_0$  является мерой рекомбинации в устройстве. Диод с более высокой рекомбинацией будет иметь больший  $I_0$ .

# P-n переход во внешнем поле

## Обратное смещение

- При обратном смещении напряжение прикладывается к устройству так, что электрическое поле в переходе увеличивается.
- Большее электрическое поле в обедненной области уменьшает вероятность диффузии носителей из одной части перехода в другую, следовательно уменьшается диффузионный ток.
- Как и в случае прямого смещения ток дрейфа ограничен числом неосновных носителей на обеих сторонах p-n перехода и при увеличении поля остается практически неизменным. Небольшое увеличение дрейфового тока происходит из-за расширения обедненной области, но в кремниевых солнечных элементах это по большей степени эффект второго порядка.
- Во многих тонкопленочных солнечных элементах, в которых размер обедненной области примерно вдвое меньше всего элемента, изменения ширины обедненной области под действием напряжения имеет большое влияние его работу.

# Уравнение идеального и реального р-п перехода

- Уравнение р-п перехода представляет собой зависимость тока, текущего через диод, от напряжения на его выводах. Уравнение идеального р-п перехода записывается как:

где:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$$

$I$  - Суммарный ток, текущий через диод

$I_0$  - Темновой ток насыщения (ток утечки в диоде при отсутствии света)

$V$  - Приложенное к диоду напряжение

$q$  - Абсолютное значение заряда электрона

$k$  - Постоянная Больцмана

$T$  - Абсолютная температура (К)

- Темновой ток насыщения  $I_0$  является очень важной величиной, служащей для характеристики диодов.  $I_0$  является мерой рекомбинации в устройстве. Диод с большей рекомбинацией будет иметь больший  $I_0$ .
- Отметим, что  $I_0$  увеличивается при увеличении температуры и уменьшается с улучшением качества материала.
- При 300К,  $kT/q = 25.85$  мВ - "термическое напряжение".
- Для реальных диодов справедливо следующее уравнение:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nkt}} - 1 \right)$$

где  $n$  – коэффициент идеальности, принимающий значения от 1 до 2 и обычно увеличивающийся с увеличением тока.

# График уравнения кремниевого диода с р-п переходом



# Новые наноструктурированные проводниковые материалы

Тенденции развития ЭТ и материаловедения привели к созданию новых проводниковых материалов:

- 1) металлы и сплавы различного назначения,
- 2) сверхпроводящие материалы;
- 3) неметаллические проводящие материалы:
  - проводящие нанокристаллические модификации углерода;
  - оксидные проводящие материалы;
  - Контактолы - маловязкие или пастообразные полимерные композиции, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей;
  - Керметы – искусственные материалы, представляющие собой композицию металлов с неметаллами в керамической фазе: оксидами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), карбидами ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC}$ ), боридами ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ), силицидами ( $\text{MoSi}$ ), нитридами ( $\text{TiN}$ ) и углеродными кристаллами.

# Новые наноструктурированные полупроводниковые материалы

В последнее время появилось много новых полупроводниковых материалов для электроники, ядерной физики и солнечной энергетики:

- Наноразмерные полупроводниковые кристаллические формы углерода (графены, фуллерены, нанотрубки);
- Полупроводниковые твердые растворы и структуры с квантовыми точками (квантовые точки – это изолированные нанообъекты, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава);
- Поликристаллические полупроводниковые материалы, заменяющие монокристаллы но более дешевые;
- Исследуются более 1,5 млн потенциально пригодных органических полупроводников(применение в светодиодных индикаторных приборах и ФЭП)

# Новые наноструктурированные диэлектрики

- Пассивные нанотолстые диэлектрические пленки, применяемые в микроэлектронике и индустрии ФЭП (оксиды, нитриды, оксинитриды), образующие пассивирующие, просветляющие, подзатворные покрытия;
- Активные диэлектрики: сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электреты;
- Электрооптические кристаллы;
- Материалы нелинейной оптики;
- Жидкие кристаллы;
- Диэлектрические материалы для твердотельных лазеров.

# **Новые наноструктурированные магнитные материалы**

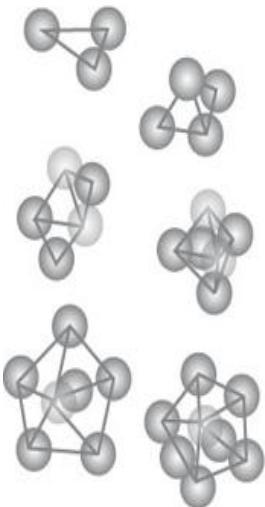
- Магнитодиэлектрики;
- Наноструктурированные материалы для постоянных магнитов и магнитной записи;
- Наноструктурированные металлические и неметаллические магнитные материалы;
- Магнитострикционные и термомагнитные материалы.

# Определение

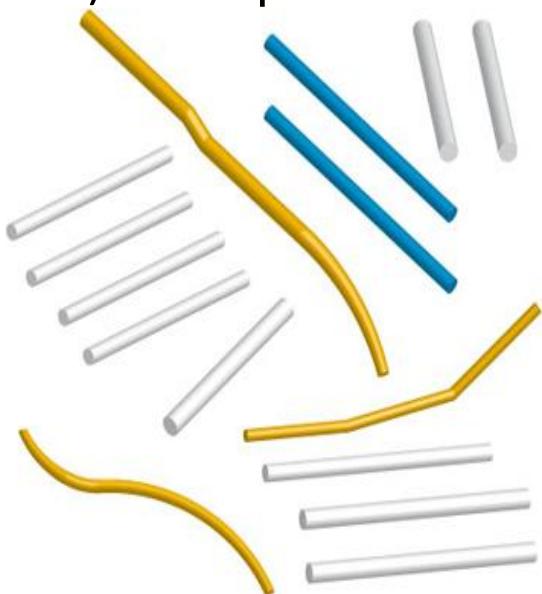
- К наноматериалам относят объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм.
- Согласно 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие типы наноматериалов:
  - - нанопористые структуры;
  - - наночастицы;
  - - нанотрубки и нановолокна;
  - - (коллоиды) нанодисперсии (коллоиды);
  - - наноструктурированные поверхности и плёнки
  - - нанокристаллы и нанокластеры;

# Типы наноструктурированных материалов по размерности

- Типы нанокристаллических материалов по размерности структурных элементов: (нульмерные) кластеры; (одномерные) нанотрубки, волокна и прутки; (двумерные) пленки и слои; (трехмерные) поликристаллы.



Кластеры  
0D



Нанотрубки, волокна, стержни  
1D



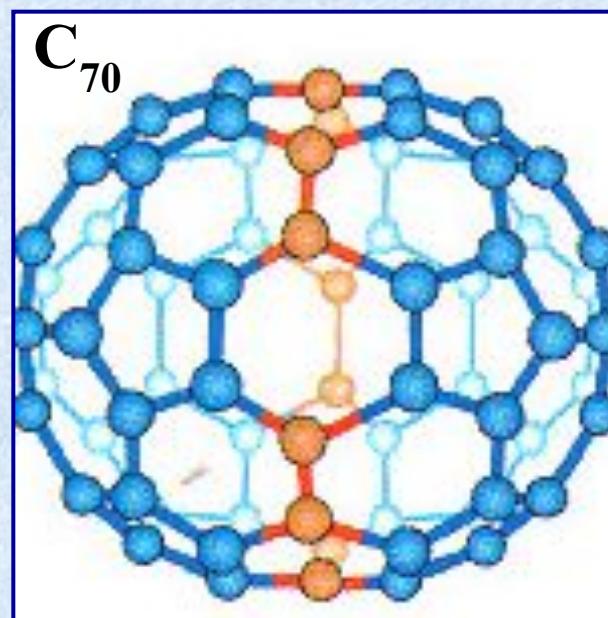
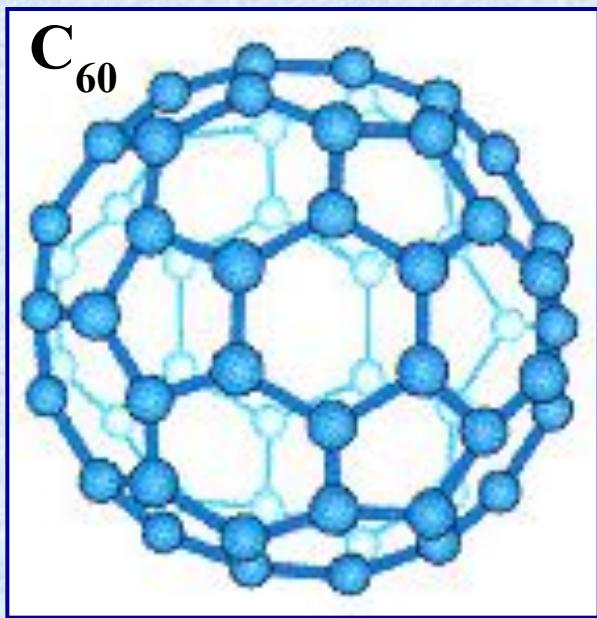
Пленки и слои  
2D



Поликристаллы  
3D

# Фуллерены

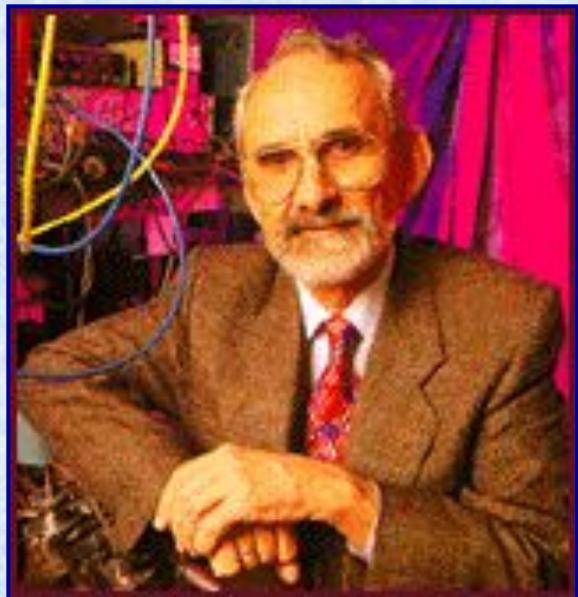
(First described in: H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath, C-60 buckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162-163 (1985))



R. Buckminster Fuller,  
American architect designed a dome having  
the form of a football for 1967 Montreal World  
Exhibition.

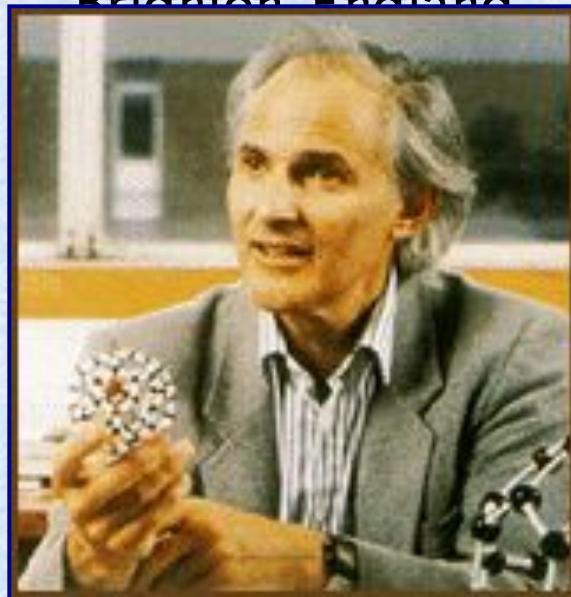
**Robert F. Curl Jr**  
**(1933)**

Rice University  
Houston, TX, USA



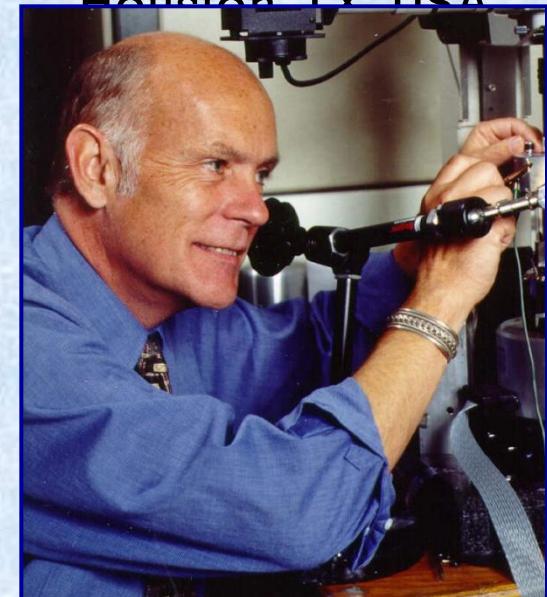
**Harold W. Kroto**  
**(1939)**

University of  
Sussex  
Brighton, England



**Richard E.**  
**Smalley**  
**(1943-2005)**

Rice University,  
Houston, TX, USA

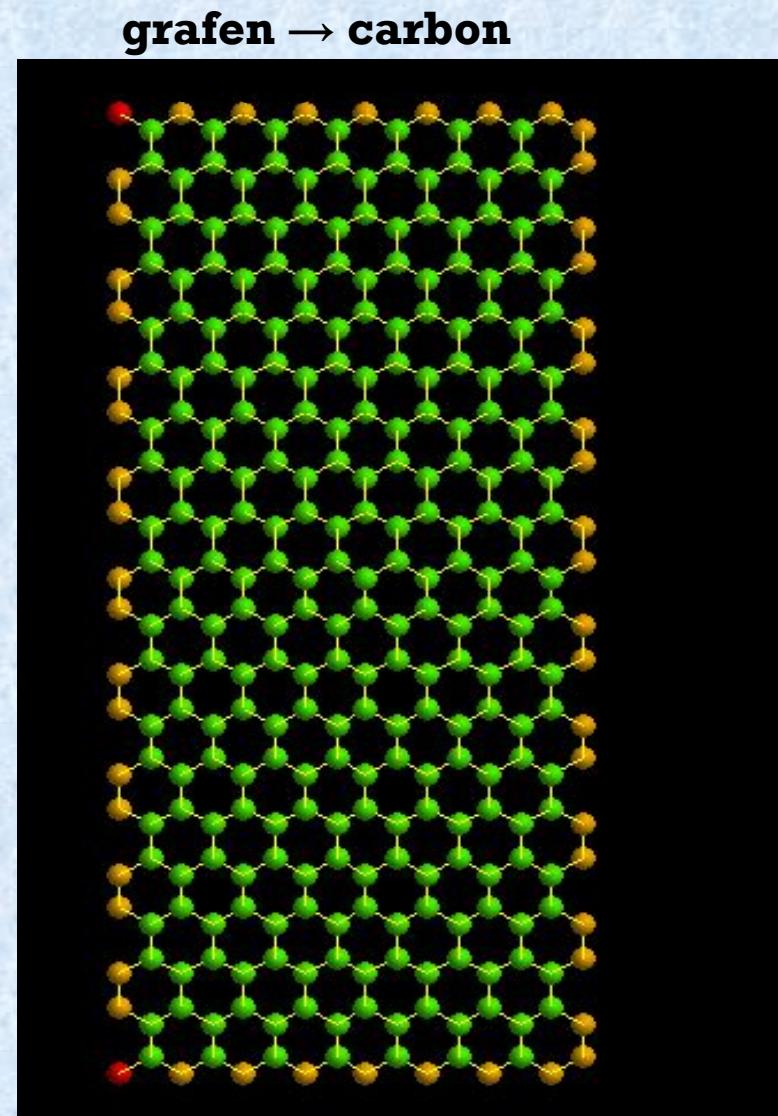
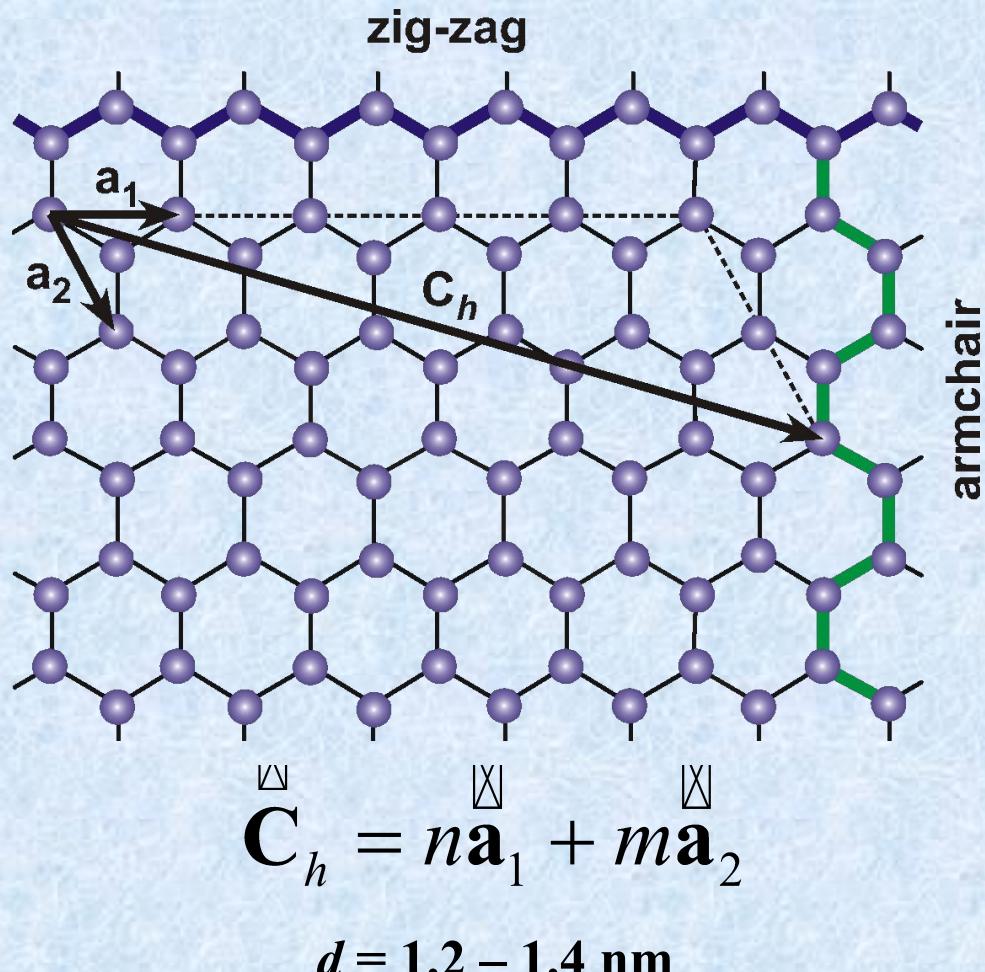


## The Nobel Prize in Chemistry, 1996

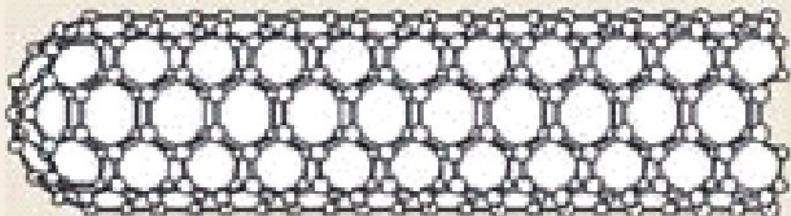
**“for their discovery of  
fullerenes”**

# Углеродные нанотрубки

(First described in: S. Iijima, Heleical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58 (1991))



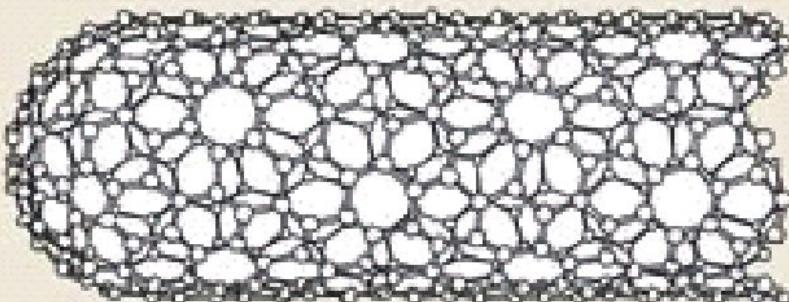
# Одностенные углеродные нанотрубки



armchair  
 $n=m$  - metal

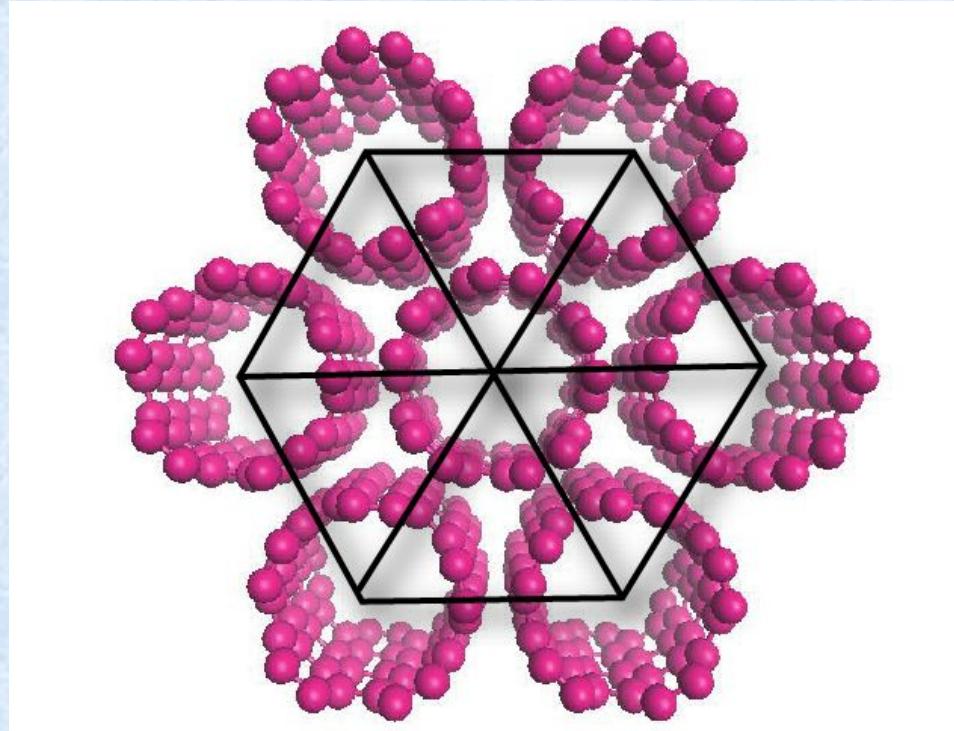
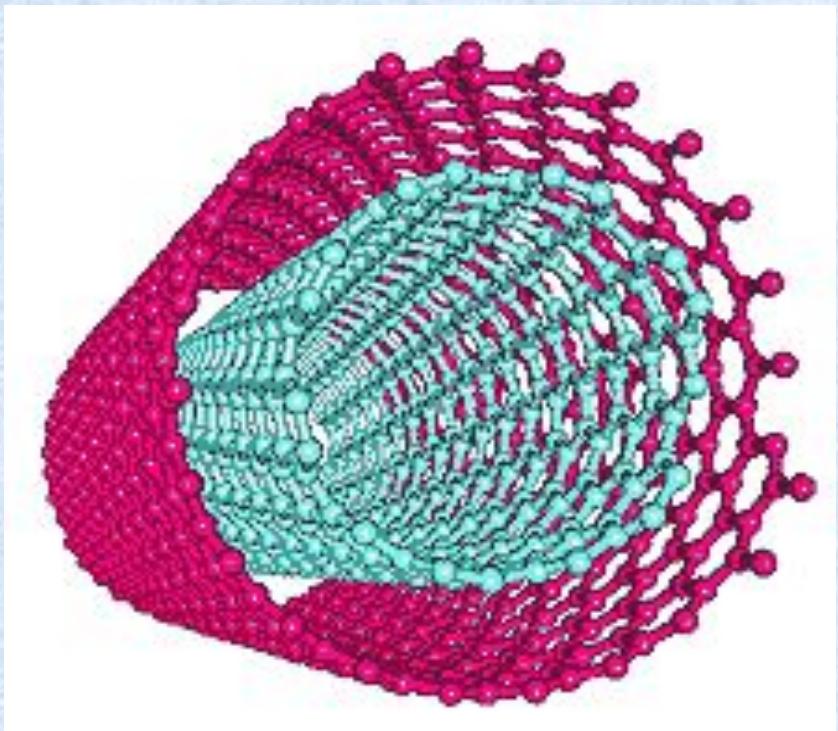


zig-zag  
 $n$  or  $m=0$   
 $n-m=3i$  - metal  
 $n-m\neq3i$  - semiconductor



chiral  
 $n-m=3i$  - metal  
 $n-m\neq3i$  - semiconductor

# Многостенные углеродные нанотрубки



# Свойства наноматериалов

- Свойства наноматериалов, как правило, отличаются от аналогичных материалов в массивном состоянии. Например, у наноматериалов можно наблюдать изменение магнитных, тепло- и электропроводных свойств. Для особо мелких материалов можно заметить изменение температуры плавления в сторону ее уменьшения.
- Например, идеальные однослойные и особенно двухслойные УНТ отличаются рекордными значениями механических свойств. Так, модуль Юнга достигает 1,0...1,4 ТПа, электропроводность превышает значения для металлов, допустимая плотность тока составляет  $10^8\ldots10^9\text{ А/см}^2$  (для меди –  $10^5\text{ А/см}^2$ ), теплопроводность вдвое превосходит значение для алмаза и в несколько раз – величины для самых теплопроводных металлов.
- Для наноматериалов актуальна проблема их хранения и транспортировки. Обладая развитой поверхностью, материалы очень активны и охотно взаимодействуют с окружающей средой, прежде всего это касается металлических наноматериалов.

# Перспективы применения наноматериалов

- Исключительные свойства наноматериалов обусловливают перспективы их широкого применения в технологии.
- Особое место занимают применения наноматериалов в быстро развивающихся областях цифровой электроники, телекоммуникациях, технологиях преобразования и сохранения энергии, здравоохранении.
- Например, пространственно-упорядоченные массивы наночастиц весьма перспективны для создания устройств высокоплотной записи информации и оптоэлектронных приборов.
- Наночастицы диоксида титана (основного компонента обычных титановых белил) способны разлагать воду на водород и кислород под действием обычного солнечного света.
- Нанопористые вещества способны отсеять бактерии или эффективно поглотить примеси или токсины.
- Наночастицы можно использовать для направленной доставки и концентрирования биомолекул, лечения