

**Міністерство освіти і науки України**  
**Прикарпатський національний університет**  
**імені Василя Стефаника**  
**Фізико-технічний факультет**  
**Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки**

**Т.Г. Бенько.**

**ХІМІЯ ТА МАТЕРІАЛИ В МІКРОЕЛЕКТРОНІЦІ.**  
**НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК**

**м. Івано-Франківськ**

**– 2023 –**

УДК 621.382:004(076.5)

Б-46

Бенько Т.Г. Хімія та матеріали в мікроелектроніці: Навчально – методичний посібник. – Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2023. – 105 с.

Навчальний посібник поєднує класичну теорію з практичним розв'язанням типових задач. Навчальний посібник розроблено відповідно до навчальних програм дисципліни «Хімія та матеріали в мікроелектроніці» для студентів спеціальності «Електроніка» та інших спеціальностей, в навчальному плані яких є аналогічна дисципліна.

Рецензенти:

Рачій І.Б. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Затверджено на засіданні кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки (протокол №7 від “28” лютого 2023 р.)

© Бенько Т.Г.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
1 СТРУКТУРА ТА СИМЕТРІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	6
1.1 Кристалічні структури матеріалів електронної техніки .....	7
1.2 Реальні кристали та їх дефекти .....	10
2 СТАНИ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ.....	12
2.1 Фазові діаграми матеріалів електронної техніки .....	12
2.2 Чисті речовини.....	18
3 ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ .....	22
3.1 Матеріали високої провідності .....	23
3.2 Метали і сплави різного призначення .....	26
4 НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ.....	32
4.1 Германій .....	32
4.2 Кремній.....	35
4.3 Карбід кремнію .....	38
4.4 Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$ .....	40
4.5 Аморфні напівпровідники .....	42
5 ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ.....	44
5.1 Вирощування кристалів з рідкої фази .....	45
5.2 Вирощування кристалів з газової фази.....	53
5.3 Вирощування профільованих монокристалів .....	55
6 ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ.....	58
6.1 Полімери .....	59
6.2 Пластичні маси .....	62
6.3 Електроізоляційні компаунди .....	64
6.4 Неорганічне скло .....	65
6.5 Ситали .....	70
6.6 Кераміка .....	72
7 АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ.....	77
7.1 Сегнетоелектрики .....	78
7.2 П'єзоелектрики .....	79
7.3 Піроелектрики.....	81
7.4 Рідкі кристали .....	82
7.5 Матеріали для твердотілих лазерів.....	84
8 МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ .....	88
8.1 Магнітом'які матеріали для постійних і низькочастотних магнітних полів.....	89
8.2 Магнітом'які високочастотні матеріали .....	91
9 ТЕХНОЛОГІЧНІ СЕРЕДОВИЩА МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ .....	96
9.1 Технологічні гази .....	97
9.2 Технологічна вода.....	97
9.3 Вакуум .....	98

СЛОВНИК НАЙБІЛЬШ ВЖИВАНИХ ТЕРМІНІВ .....	103
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	104

## ПЕРЕДМОВА

Сучасний науково-технічний прогрес тісно пов'язаний з розробкою та освоєнням нових матеріалів. Саме матеріали стали неподільною ланкою, яка визначає успіх багатьох інженерних задач при створенні складної електронної апаратури.

Практика постійно висуває жорсткі та різнопланові вимоги до властивостей та поєднання властивостей у матеріалах. На даний час номенклатура матеріалів, яка використовується в електронній техніці значно зросла. При будь-якому використанні матеріалів необхідно провести деякий відбір, його можна провести, знаючи властивості матеріалів. Тому конструкторам та інженерам необхідні знання про закономірності поведінки матеріалів в різних умовах експлуатації.

В навчальному посібнику розглядається матеріал, що складений за програмою дисципліни «Хімія та матеріали в мікроелектроніці» для студентів спеціальності «Електроніка» та інших спеціальностей, в навчальному плані яких є аналогічна дисципліна.

Дисципліна «Хімія та матеріали в мікроелектроніці» присвячена вивченню: фізичних властивостей та структури провідників, напівпровідників, діелектриків, магнетиків, які широко використовуються як в електронній, так і в мікроелектронній техніці; методів отримання монокристалів матеріалів електронної техніки та практичному застосуванню технологічних середовищ мікроелектроніки.

# 1 СТРУКТУРА ТА СИМЕТРІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

Матеріали, які використовуються в електроніці, умовно поділяють на:

- конструкційні;
- електротехнічні;
- спеціального призначення.

До *конструкційних* належать, у першу чергу, залізвуглецеві сплави, чавуни й деякі сплави на основі міді (латуні, бронзи) та алюмінію (дюралі, силуміни). Вони використовуються для виготовлення деталей машин, апаратів, механізмів, будівельних конструкцій тощо. Деякі конструкційні матеріали (латуні, бронзи тощо) можуть застосовуватися як суто електротехнічні (провідникові) матеріали, а типові діелектрики (пластмаси, полімери) – для виготовлення конструкційних деталей (каркаси, котушки тощо).

*Електротехнічними* називають матеріали, які проявляють специфічні властивості при дії електричного або магнітного полів чи їх сукупності.

За властивостями, які проявляються в електричному полі, матеріали поділяють на:

- провідникові;
- напівпровідникові;
- діелектричні,

а за відношенням до магнітного поля – на: сильномагнітні та слабомагнітні.

*Провідниковими* є матеріали з сильно вираженою електропровідністю. Умовно до провідникових зараховують матеріали з питомим електроопором в межах від  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  Ом·м.

*Напівпровідниковими* вважаються матеріали з питомою провідністю  $10^{-4} \div 10^{+10}$  Ом·м. Вона сильно залежить від концентрації і виду домішок та зовнішніх енергетичних факторів (температури, освітленості та ін.).

*Діелектриками* називають матеріали, здатні до поляризації і в яких може існувати електростатичне поле. Питомий опір діелектриків  $10^{10} \div 10^{18}$  Ом·м.

## *Особливості будови твердих тіл*

Будь-яка речовина може перебувати в одному з трьох агрегатних станів: *твердому, рідкому і газоподібному*. Четвертим станом є *плазма* – сильно іонізований газ. *Агрегатний стан* характеризується відношенням середньої потенціальної енергії атомів  $E_n$  до середньої їх кінетичної енергії

$E_k$ :

- $E_n / E_k \gg 1$  – для твердих тіл;
- $E_n / E_k = 1$  – для рідин;
- $E_n / E_k \ll 1$  – для газів.

## 1.1 Кристалічні структури матеріалів електронної техніки

У газоподібному стані відстані між окремими молекулами речовини настільки великі, що молекули практично не притягуються одна до одної і, рухаючись хаотично, заповнюють весь можливий об'єм.

У твердих тілах і рідинах молекули розташовані компактно на міжмолекулярних відстанях і їх взаємне притягання набагато більше, ніж у газах, внаслідок чого тверді тіла і рідини мають сталий власний об'єм.

**Кристали.** У твердих тілах атоми здійснюють тільки невеликі коливання біля своїх рівноважних положень і можуть створювати впорядковану періодичну просторову структуру. Таке регулярне розміщення атомів твердого тіла утворює *кристалічну ґратку*.

*Тіла, які мають кристалічну ґратку, називаються твердими тілами.*

Залежно від структурних особливостей твердих тіл прийнято розрізняти:

- *аморфні речовини*, що не мають будь-якої певної структури;
- *полікристалічні речовини*, що складаються з окремих гранул або малих областей. Кожна гранула має чітко виражену структуру, однак розміри й орієнтація гранул у сусідніх областях зовсім довільні;
- *монокристалічні речовини*, атоми яких просторово упорядковані й утворюють тривимірну періодичну структуру, названу кристалічними ґратками.

Більшість природних і технічних твердих матеріалів є *полікристалами*, а окремі кристали названо *монокристалами*. Кристалічні тверді тіла плавляться за постійної температури. Кристалічну ґратку можна побудувати, вибравши для цього певний «будівельний» блок (цеглинку) – елементарну комірку (рис. 1.1), якщо її багаторазово зміщувати (трансляувати) по трьох напрямках, подібно до побудови стіни з цеглинок.

*Елементарна комірка* – найменша частинка кристала, яка дає уявлення про всі характеристики його структури (будови).

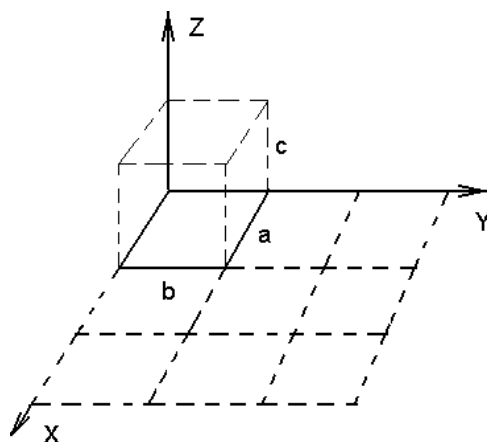


Рисунок 1.1 – Побудова просторової ґратки кристала шляхом трансляції

**Алотропічні перетворення.** Найбільш поширеними серед конструкційних і електротехнічних матеріалів є кубічні ґратки, що мають кілька різновидів (рис. 1.2):

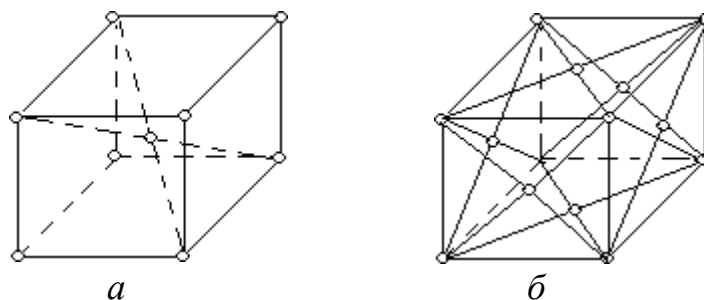


Рисунок 1.2 – Елементарні кристалічні ґратки: об’ємноцентрована кубічна (а); гранецентрована кубічна (б)

- *Проста кубічна ґратка.* У кожній вершині такої ґратки розташовується один атом, що належить одночасно восьми сусіднім елементарним коміркам. У такій формі кристалізується лише полоній (Po).

- *Кубічна об’ємноцентрована ґратка.* Тут крім атомів у вершинах кубів є ще один атом у центрі. До даного типу відносяться кристалічні ґратки молібдену і вольфраму.

- *Кубічна гранецентрована ґратка.* Має шість атомів у центрах граней і, крім того, вісім атомів у вершинах куба. У такій формі кристалізується алюміній і ряд інших хімічних елементів.

- *ґратки типу алмаза.* Може розглядатися як дві вкладені одна в одну кубічні *гранецентровані* ґратки, зміщені на відстані чверті діагоналі куба. У даній формі кристалізуються вуглець, кремній, германій і сіра модифікація олова.

- *ґратка типу арсеніду галію* отримується із ґраток типу алмаза в тому випадку, коли атоми Ga збігаються з вузлами однієї *гранецентрованої* ґратки, а атоми As – з вузлами іншої.

Низка матеріалів може існувати в станах з різними кристалічними ґратками.

Існування матеріалу в декількох кристалічних формах називається *алотропією* або *поліморфізмом*.

Алотропічна форма, яка існує при найбільш низькій температурі, позначається через  $\alpha$ , наступна – через  $\beta$  тощо.

Температура переходу з однієї модифікації в іншу називається *температурою поліморфного (алотропічного) перетворення*.

Так, залізо має дві температури поліморфного перетворення: 911 та 1392 °С. За температур, нижчих 911 °С, залізо має об’ємноцентровану кубічну ґратку, а в діапазоні температур 911÷1392 °С – гранецентровану кубічну ґратку.



Геометрично можливі лише 14 різних просторових ґраток, що є основою шести кристалічних систем (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Просторові ґратки кристалічних систем

Кристалічна система	Просторові ґратки	Співвідношення між осьовими кутами й осьовими одиницями
1. Триклинна	I – проста	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$
2. Моноклинна	II – проста, III – базоцентрована	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ;$ $\beta \neq 90^\circ$
3. Ромбічна	IV – проста, V – базоцентрована VI – об'ємноцентрована VII – гранецентрована	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональна	VIII – проста, IX – ромбоедрична	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
5. Тетрагональна	X – проста XI – об'ємноцентрована	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Кубічна	XII – проста XIII – об'ємноцентрована XIV – гранецентрована	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

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

*Алотропічні перетворення можуть кардинально змінити властивості матеріалу.* Вуглець, наприклад, може існувати у вигляді алмазу (найтвердішого у природі матеріалу) і дуже м'якого графіту. Алмаз має тривимірну кристалічну структуру, яка характеризується тетраедричним розташуванням атомів вуглецю в ґратці. Кожний атом вуглецю зв'язаний з чотирма сусідніми атомами ковалентними зв'язками й утворює кристалічну структуру кубічного типу. Чистий алмаз є діелектриком. *Графіт* – типовий шаруватий кристал. У почергових плоских шарах атоми вуглецю зв'язані ковалентними силами і розташовані у вершинах шестикутників. Поміж шарами діють сили Ван-дер-Ваальса, які значно слабші порівняно з ковалентними. Цим зумовлена анізотропія графіту, коли в площинах шарів та в перпендикулярному напрямі фізичні та механічні властивості графіту суттєво відрізняються. Внаслідок слабкої міжшарової взаємодії шари графіту легко змішуються та від'єднуються. Графіт має високу температуру плавлення (3850 °C) і є гарним провідником електричного струму.

**Анізотропія.** Кристалічна ґратка складається з низки паралельних кристалографічних площин, розміщених одна від одної на певних відстанях. В окремих атомних площинах може бути розміщена різна кількість атомів (рис. 1.3), внаслідок чого властивості кристала в різних напрямках неоднакові.

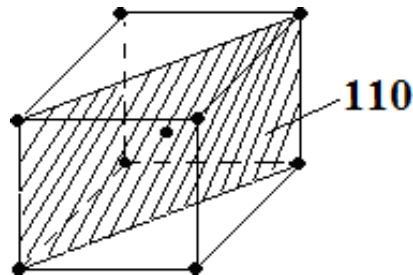


Рисунок 1.3 – Площини в ґратці об'ємноцентрованого куба

Різниця властивостей кристала в різних напрямках називається *анізотропією*.

Анізотропія може виникати і в полікристалічних тілах у процесі виготовлення деталей із застосуванням пластичної деформації. Наприклад, у процесі прокатування кристали видовжуються й орієнтуються переважно в напрямку найбільшої пластичної деформації.

## 1.2 Реальні кристали та їх дефекти

Просторова ґратка реального кристала не ідеально правильна – вона має різного роду недосконалість, або дефекти, кристалічної структури. Дефекти кристалічної структури класифікують за їхніми розмірами (довжиною) та формою.

Існує багато різноманітних типів дефектів кристалічних ґраток. Основними серед них є дефекти за Шотткі і за Френкелем, що відносяться до точкових дефектів. *Точкові дефекти* – це дефекти, що мають малу (порядку міжатомної відстані чи розміру атома) довжину у всіх трьох напрямках. Сюди відносяться вакансії в ґратках, тобто порожні вузли, не зайняті атомами, і домішкові атоми, тобто атоми, відмінні від тих, котрі утворюють усі кристалічні ґратки в цілому (матрицю). У стані теплової рівноваги в ґратках завжди є деяка кількість вакансій.

*Дефект за Шотткі* полягає у тому, що у вузлі ґратки відсутній атом, тобто утворюється порожній вузол.

*Дефект за Френкелем* являє собою сукупність порожнього вузла і близько розташованого міжвузлового атома.

Дефекти в кристалі утворюються під дією теплового збудження. З підвищенням температури, тобто зі збільшенням теплового збудження, число дефектів зростає. Дефекти утворюються і при опромінюванні ґратки, коли

частина енергії опромінювання передається атому і він може залишити своє місце в ґратці.

Дефекти за Шотткі можуть дифундувати по кристалу. Дійсно, сусідній атом, що знаходиться у вузлі ґратки, може перейти у вільний вузол. Тобто, здійснюється ніби переміщення дефекту по ґратці, на яке не витрачається енергія, тому що енергетичний стан системи не змінюється.

Дефекти ґратки значно впливають на електрофізичні властивості кристала, зокрема напівпровідникового кристала, унаслідок таких причин:

- дефекти можуть бути джерелом носіїв заряду;
- дефекти беруть участь у розсіювання носіїв заряду;
- дефекти впливають на оптичні, механічні, магнітні та інші властивості кристала.

Розглянуті вище порушення структури кристалічної ґратки являють собою або дефекти в даній її точці, або дефекти, що групуються в різко локалізованій області, утворюючи короткі ланцюжки. Але існують і такі порушення структури ґратки, що охоплюють значні області кристала. Такі дефекти ґратки називають *дислокаціями*.

Розрізняють лінійні і гвинтові дислокації. При дислокації велика частина атомів займає правильні положення відносно атомів у сусідніх площинах кристалічних ґраток. Періодичність структури порушена тільки в області дислокації.

*Лінійні дефекти* мають велику довжину в одному напрямку і малу (порядку декількох міжатомних відстаней) – у двох інших. Геометрично лінійний дефект – це лінія, уздовж якої існує порушення правильної будови кристалічної ґратки.

*Поверхневі дефекти* – це структурні недосконалості, що мають значну довжину в двох напрямках і малу – у третьому. Це границі зерен, границі субзерен і дефекти упакування – порушення в чергуванні щільно упакованих площин.

*Об'ємні дефекти* – це дефекти в кристалах, що не є малими в жодному з трьох вимірів. До них відносяться мікротріщини, мікропори, а також включення сторонніх фаз, наприклад, неметалеві включення в сталях.

Необхідно зазначити, що вищенаведені дефекти істотно впливають на фізичні властивості твердих тіл, в основному погіршуючи їх.

### **Контрольні запитання**

1. Які матеріали електронної техніки називають електротехнічними?
2. Які існують агрегатні стані речовин?
3. Який існує структурний поділ твердих тіл?
4. Поясніть термін «алотропія» та наведіть приклади.
5. Поясніть термін «анізотропія» та наведіть приклади.
6. Які дефекти називають точковими? Наведіть приклади.
7. Які дефекти називають лінійними, поверхневими та об'ємними? Наведіть приклади.

## 2 СТАНИ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Для надання заданих властивостей різним елементам на практиці їх комбінують з іншими елементами. Фізико-хімічний аналіз в наш час є одним з найбільш важливих методів вивчення складних систем.

В розвитку його найважливішу роль відіграли роботи М. С. Курнакова, зокрема, фізико-хімічний аналіз, оснований на застосуванні правила фаз, до розгляду введених Менделєєвим діаграм склад – властивість. Одним із найважливіших видів фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз.

### 2.1 Фазові діаграми матеріалів електронної техніки

При вивченні процесів, що відбуваються в сплавах при їх перетворенні, і під час опису їх будови використовують такі поняття: система, фаза, компоненти.

*Системою* називають сукупність фаз, що знаходяться у рівновазі при певних зовнішніх умовах (температура, тиск). Системи (сплави) бувають прості та складні.

*Фазою* називають однорідну за хімічним складом, кристалічною будовою та властивостями частину системи, відокремлену від інших частин системи поверхнею розділу. Фазами можуть бути рідкі та тверді розчини, хімічні сполуки. Однофазною системою є, наприклад, однорідна рідина, двофазною – механічна суміш двох видів кристалів.

*Компонентами* називають речовини, що утворюють систему. Компонентами можуть бути елементи (метали та неметали), а також стійкі хімічні з'єднання.

Взагалі стан системи визначається трьома незалежними параметрами: тиском, температурою і концентрацією, тоді для побудови діаграми стану необхідно взяти просторову систему координат. Діаграма при цьому отримується доволі складна і незручна для практичного використання (рис. 2.1).

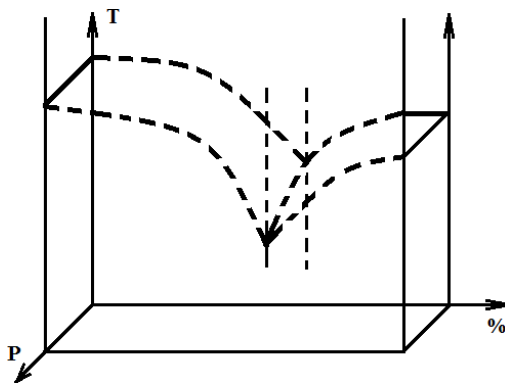


Рисунок 2.1 – Діаграма стану системи (просторова система координат)

Тому, в тих випадках, коли система не містить газоподібної фази, використовують переріз просторової діаграми при постійному тиску  $P = const$ .

Діаграму стану можна зобразити в даному випадку на площині, на одній осі відкладається температура, на іншій – склад. Діаграма буде мати вигляд, зображений на рис. 2.2.

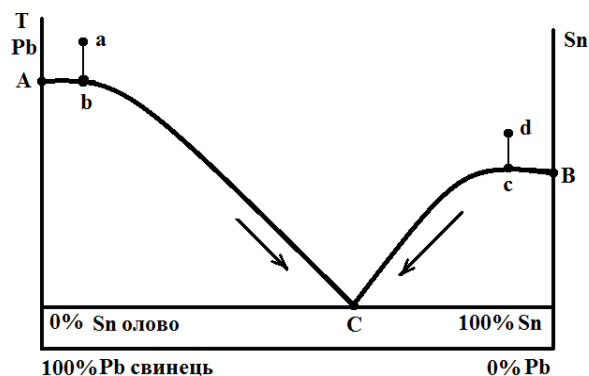


Рисунок 2.2 – Діаграма стану Pb-Sn

*Діаграмою стану сплавів* називають графічне зображення стану сплаву залежно від концентрації та температури. Діаграми стану сплавів слід навчитися розуміти, щоб:

- прогнозувати фазові перетворення у сплавах різної концентрації при зміні температури під час технологічних процесів виготовлення або в робочих умовах;
- оцінити характер і властивості утворюваних у сплавах при різних температурах рівноважних фаз і структур;
- ґрунтуючись на знаннях чинників, які впливають на процеси кристалізації та перекристалізації, передбачати можливі зміни в будові і властивостях сплаву при неминучих відхиленнях від умов рівноважної кристалізації в реальних процесах;
- використовувати вплив фазового та структурного станів сплавів на механічні та технологічні властивості при проектуванні кінцевої структури матеріалу деталі.

Діаграми стану сплавів будують за експериментально визначеними критичними точками в сплавах різної концентрації. Методика експериментів ґрунтується на тому, що будь-яке фазове перетворення супроводжується зміною фізико-механічних властивостей (електричного опору, питомого об'єму тощо) або тепловим ефектом. Кристалізація сплаву супроводжується значним виділенням тепла, тому моменти початку чи кінця процесу або перебігу його при сталій температурі на графіках швидкості охолодження – кривих охолодження – будуть відповідати перегинам кривої або горизонтальним ділянкам. Вивчення будь-якої діаграми стану подвійної системи складається з двох етапів:

1) її загальний опис;

2) аналіз процесу кристалізації типових сплавів. Доцільно поруч з діаграмою стану зображати *криві охолодження* сплавів, які аналізуються.

Існують такі основні типи діаграм стану: діаграми стану системи з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані (див. рис. 2.2); діаграми стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів (рис. 2.3).

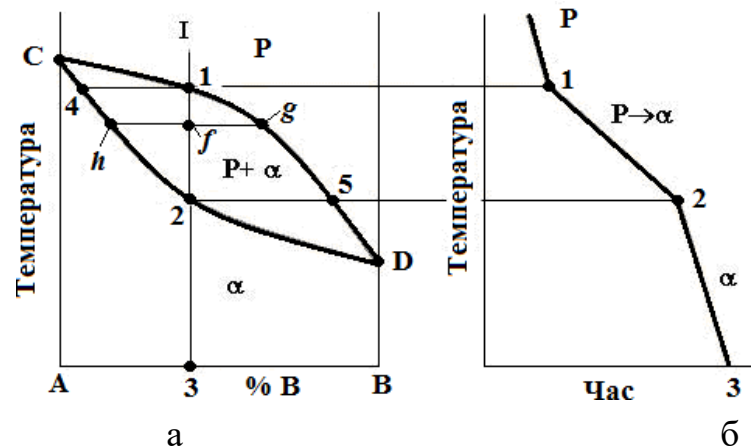


Рисунок 2.3 – Діаграма стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів (а) та крива охолодження типового сплаву (б)

Зображена на рис. 2.2 діаграма стану відноситься до часткового випадку, коли два компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані і зовсім нерозчинні в твердому стані. Розглянемо більш детально діаграму, зображену на рис. 2.2. Як приклад можна розглянути систему свинець – олово. На осях ординат відкладені температури плавлення чистих компонентів: олова та свинцю, вісь складу обмежена крайніми можливими значеннями: 0 і 100%.

Якщо до чистого олова додати деяку кількість свинцю, то температура плавлення його буде знижуватись. Те ж буде спостерігатись при додаванні олова до свинцю. На графіку залежність температури плавлення від складу зображається у вигляді кривих AC і BC. Верхня область, що лежить вище кривих AC і BC, відповідає рідкому стану. Тут *одна фаза*. Прикладом може бути точка «а».

Можна вільно змінювати і температуру, і склад по всій цій області, але лише до тих пір, поки ми не вийдемо на одну з кривих, що обмежують цю частину діаграми знизу (AC і BC). Нехай, при зміні параметрів, ми потрапили в точку «b». Тут почнеться кристалізація одного з компонентів (свинцю). З'являється друга фаза – твердий компонент. Можна довільно змінювати вже лише один параметр – або температуру, або склад.

При кристалізації частина свинцю випадає з розчину у вигляді твердої фази. Тобто, розчин збагачується оловом, і точка його затвердіння змінюється відповідно до кривої АС. Кожній температурі кристалізації відповідає свій склад розчину.

Точка «*b*» наче котиться по кривій АС, показуючи зміни складу розчину зі зниженням температури.

Якщо розглянути точку «*d*», в якій розчин збагачений іншим компонентом – оловом і почати його охолодження, то в точці «*c*» почне кристалізуватись олово, а розчин збагачується свинцем.

Залежність температури кристалізації олова від складу розчину зображається кривою ВС. В точці «С» кристалізуються одночасно обидва компоненти – і олово, і свинець. Ця точка називається *точкою евтектики*, а сплав, відповідній їй, – *евтектичним сплавом* (або *евтектикою*), що являє собою механічну суміш двох компонентів. Температура, при якій кристалізується евтектичний сплав, називається *евтектичною температурою*. В цій точці одночасно існують три фази – олово, свинець і розплав. Це означає, що для даної системи при постійному тиску евтектика має певний склад і постійну температуру плавлення.

Розглянемо діаграму стану системи, компоненти якої утворюють неперервний ряд рідких і твердих розчинів (див. рис. 2.3).

Така діаграма є однією з найпростіших. Вона містить у собі всього дві лінії (див. рис. 2.3, а). Верхня з них є лінією початку кристалізації будь-якого сплаву цієї системи і називається лінією *ліквідусу*. Нижня лінія є лінією кінця кристалізації усіх сплавів і є лінією *солідусу*. Вище від лінії ліквідусу розташована однофазна область рідкого розчину (Р). Нижче від лінії солідусу лежить також однофазна область  $\alpha$  – твердого розчину. Між цими лініями знаходиться двофазна область, де співіснують обидва розчини (Р+ $\alpha$ ).

На діаграмі стану точки С і D є температурами кристалізації відповідно компонентів А і В. Сплав же будь-якої концентрації, наприклад сплав І, кристалізуватиметься в інтервалі температур між точками 1 і 2.

Для більш детального аналізу процесу кристалізації цього сплаву потрібно скористатися *правилом відрізків* (*правилом важеля*).

Для визначення хімічного складу фаз, що перебувають у рівновазі одна з одною, через фігуративну точку сплаву проводять горизонтальну лінію до перетину з лініями діаграми, які обмежують дану область; проекції точок перетину на вісь концентрацій показують склади фаз. (Фігуративною точкою називається кожна точка в межах креслення діаграми стану. Вона зображає стан сплаву певного хімічного складу при певній температурі).

В нашому випадку фігуративною точкою є точка *f*, а точками перетину, про які йде мова, є точки *h* і *g*. Пряма *hg*, що з'єднує ці точки, називається *конодою*.

Правило відрізків (важеля) дозволяє визначити не лише хімічний склад фаз, а й їхню відносну й абсолютну кількість.

Для визначення кількості кожної фази через фігуративну точку проводять коноду; її відрізки обернено пропорційні кількості кожної з фаз.

Наприклад, у точці  $f$  у рівновазі знаходяться рідина складу точки  $g$  і  $\alpha$ -фаза концентрації точки  $h$ . При цьому:

$$\%P = \frac{hf}{hg} 100, \quad \% \alpha = \frac{fg}{hg} 100.$$

Якщо скористатися цим правилом при аналізі процесу кристалізації сплаву I, то виявляється, що з рідини концентрації точки 1 виділяються кристали  $\alpha$ -фази концентрації точки 4, тобто зовсім іншого складу.

Твердий розчин відносно рідини завжди збагачений тим компонентом, який підвищує температуру кристалізації сплавів.

У нашому випадку таким компонентом є А, отже, при будь-якій температурі  $\alpha$ -фаза відносно рідкого розчину збагачена саме ним. При зниженні температури склад рідини змінюється вздовж лінії ліквідусу від точки 1 до точки 5, а склад  $\alpha$ -фази – по лінії солідусу від точки 4 до точки 2 (див. рис. 2.3).

### **Криві охолодження**

Подібні діаграми стану можна побудувати за допомогою кривих охолодження. Їх отримують в такий спосіб: занурюючи в холонучий розплавлений метал термопару, з'єднану з гальванометром, можна заміряти зміну його температури з часом. Якщо охолодження супроводжується виділенням тепла стану речовини, кристалізацією речовини постійного складу (чистий метал), то протягом деякого часу (поки відбувається кристалізація) температура залишається постійною, оскільки затвердіння супроводжується виділенням теплоти плавлення, яка компенсує віддачу тепла навколишньому середовищу.

Відповідно крива охолодження для чистого металу має вигляд, поданий на рис. 2.4.

Більш складний вигляд мають криві охолодження для сплавів. При доданні олова до чистого свинцю температура його кристалізації знижується, аналогічно при доданні свинцю до чистого олова температура його затвердіння (кристалізації) також знижується. Тоді при якомусь співвідношенні кількості олова і свинцю температура затвердіння сплаву повинна бути мінімальною. Такий сплав і носить назву евтектичного сплаву. Розплавлений евтектичний сплав можна розглядати як насичений розчин свинцю в олові і олова в свинці. В такому сплаві утворення кристалів олова (тобто виведення його з рідкої фази) робить сплав перенасиченим свинцем, і, відповідно, веде до затвердіння олова тощо. Таким чином, при евтектичному складі рідкої фази обидва компоненти кристалізуються одночасно.



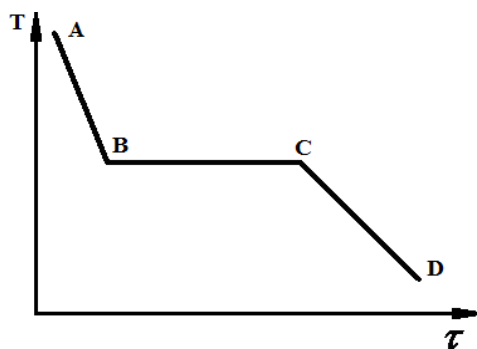


Рисунок 2.4 – Крива охолодження для чистого металу: відрізок АВ – охолодження розплавленого металу, відрізок ВС – кристалізація, відрізок CD – охолодження твердого металу

При охолодженні розплавленого сплаву іншого складу затвердіння починається з кристалізації компонента, що знаходиться в надлишку відносно евтектичного складу. В міру кристалізації надлишкового компонента, рідка фаза наближається за своїм складом до евтектичної точки. Коли досягається евтектичний склад, обидва компоненти кристалізуються одночасно. Таким чином, криві охолодження для сплавів мають вигляд, поданий на рис. 2.5.

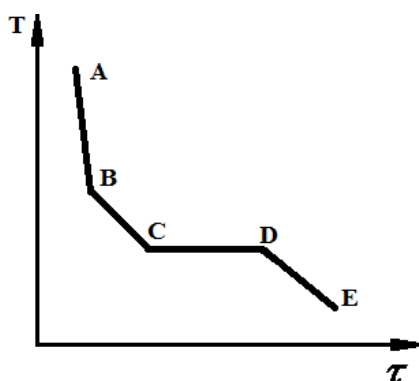


Рисунок 2.5 – Криві охолодження для сплавів: АВ – охолодження розплавленого сплаву; ВС – кристалізація надлишкового компонента; DE – охолодження твердого сплаву; CD – одночасна кристалізація при  $t = const$  компонентів А і В

В точці «В», де розпочинається кристалізація надлишкового компонента, починає виділятися теплота кристалізації, що уповільнює охолодження. Тому в точці «В» відбувається перелом кривої. Повної зупинки зменшення температури в цій точці звичайно не відбувається, оскільки кристалізації надлишкового компонента безперервно змінює склад рідкої фази, а тому безперервно знижує температуру затвердіння.

Відрізок CD – одночасна кристалізація при  $t = const$  компонентів А і В.

## 2.2 Чисті речовини

### *Загальна характеристика чистоти речовини*

Поняття хімічної чистоти матеріалів, а також способи її вираження різноманітні і залежать від області використання матеріалів. Речовина вважається достатньо чистою, якщо вміст домішок в ній менший тієї кількості, яка заважає використовувати цю речовину для поставленої цілі.

Для чистих речовин, що використовуються в хімічній та металургійній практиці, залежно від ступеня очищення встановлені такі класифікації: «Чистий» (марка Ч, вміст домішок від  $2 \cdot 10^{-5}$  до 1,0%), «Чистий для аналізу» (марка ЧДА, вміст домішок від  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,4%), «Хімічно чистий» (марка ХЧ, вміст домішок від  $5 \cdot 10^{-6}$  до 0,5%) та «Особливо чистий» (марка ОСЧ, вміст домішок не перевищує 0,050%).

Крім такої класифікації для позначень речовин високого ступеня чистоти використовують символ  $N$  і розділяють речовини за якістю цифровими індексами. Цифра, що стоїть перед  $N$ , визначає повну кількість «дев'яток» в числі, що виражає концентрацію основного компонента у відсотках (зазвичай за масою), а цифра, яка стоїть після  $N$ , є останньою цифрою в даному числі. Позначення ступеня чистоти знаком  $5N8$  відповідає вмісту основної речовини 99,9998%;  $2N5$  – 99,5%;  $3N9$  – 99,93% і так далі. Якщо при отриманні особливо чистої речовини використовується метод зонного плавлення, то до позначення ступеня чистоти цієї речовини додається буква  $Z$ , наприклад символ  $6N(Z)$  відповідає чистоті продукту 99,9999%.

### *Загальна характеристика процесів розділу та очищення*

В основі всіх способів глибокого очищення діелектричних і напівпровідникових матеріалів та їх компонентів використовується відмінність в хімічних, фізичних і фізико-хімічних властивостях роздільних компонентів. Розроблена значна кількість процесів розділення та очищення речовин, в тому числі напівпровідникових і діелектричних матеріалів та їх компонентів, однак не існує чіткої класифікації цих процесів, в результаті чого вибір оптимального процесу в кожному конкретному випадку проблематичний.

Широке розповсюдження отримала класифікація процесів розділення та очищення, що основана на поділі їх за фізико-хімічними властивостями речовин, що використовуються для розділення компонентів. Класифікація основних процесів розділення та очищення матеріалів напівпровідникових і діелектричних фаз включає:

1. Процеси, основані на сорбції – це адсорбційні процеси, процеси іонного обміну і хроматографії;
2. Процеси, які поєднані з екстракцією, в основному рідинною;
3. Кристалізаційні процеси;

4. Процеси, які пов'язані з перегонкою через газову фазу. Це процеси сублімації, дистиляції, ректифікації, а також процеси хімічного транспорту;

5. Процеси, основані на електролізі;

6. Процеси, основані на відмінності коефіцієнтів дифузії;

7. Процеси вибіркового осадження, окислення та відновлення.

Вибір найбільш ефективного методу (або поєднання методів) для очищення кожного індивідуального матеріалу проводять, виходячи із конкретних фізико-хімічних властивостей цього матеріалу і його сполучень.

В загальному випадку очищення напівпровідникових і діелектричних матеріалів та їх компонентів зазвичай проводять у дві стадії. На першій стадії компоненти цих матеріалів переводять у проміжне хімічне сполучення і проводять їх очищення, використовуючи практично всі процеси, які вказані в класифікації.

На другій стадії здійснюють відновлення компонентів із проміжних сполучень з послідовним їх очищенням. Використовують способи, які основані на тих процесах, ефективність яких в окремих випадках різко зростає під час роботи з найбільш чистими компонентами. Спосіб вибирається відповідно до фізико-хімічних властивостей компонента, якості отриманого матеріалу та продуктивності процесу. Крім того, при розділенні і очищенні компонентів з близькими фізико-хімічними властивостями, використання одного із методів як на першій, так і на другій стадіях є недостатнім і процес розділення та очищення проводять на основі поєднання різноманітних методів. Процеси розділення і очищення речовин тісно поєднані з економічними факторами. Підвищення ступеня чистоти речовин потребує значних затрат енергії та коштів на очищення, які переносяться на вартість кінцевого продукту. Ці фактори обмежують межу очищення даної речовини.

### *Задачі для самостійного розв'язування*

**Задача 1.** Накресліть діаграму плавкості для системи хлорид срібла – хлорид натрію за характерними точками на кривих охолодження.

Таблиця 1.1 – Точки на кривих охолодження для системи хлорид срібла – хлорид натрію

Молярна частка AgCl, %	0	20	40	60	80	100
$T$ початку кристалізації, °C	800	731	668	596	515	450
$T$ кінця кристалізації, °C	800	679	575	502	469	450

За допомогою діаграми визначте:

- при якій температурі починає кристалізуватись рідка суміш, що містить 50% AgCl;
- при якій температурі закінчиться кристалізація вказаної вище суміші;
- склад перших кристалів, що випали.

На діаграмі позначити точками: *a* – чистий твердий хлорид срібла в рівновазі з розплавом; *b* – рідкий розплав, який містить 45% хлорид натрію в рівновазі з твердим розчином; *v* – твердий розчин, що містить 65% хлорид натрію в рівновазі з рідким розплавом; *z* – рідкий розплав, який містить 50% хлорид натрію при температурі 700 °С.

Визначити для системи, яка містить 45% AgCl, масу AgCl в рідкому стані при охолодженні 0,22 кг суміші до 600 °С.

**Задача 2.** За наведеними значеннями характерних точок на кривих охолодження побудувати діаграму плавкості для системи хлорид срібла – хлорид калію.

Таблиця 1.2 – Точки на кривих охолодження для системи хлорид срібла – хлорид калію

Молярна частка AgCl, %	0	20	40	60	80	100
<i>T</i> початку кристалізації, °С	782	685	564	415	357,5	449
<i>T</i> кінця кристалізації, °С	782	311	311	311	311	449

На діаграмі позначити точками: *a* – чистий твердий хлорид срібла в рівновазі з розплавом; *b* – рідкий розплав, який містить 35% хлорид калію в рівновазі з твердим розчином; *v* – твердий розчин, що містить 65% хлорид калію в рівновазі з рідким розплавом; *z* – рідкий розплав, який містить 40% хлорид калію при температурі 650 °С.

При якій температурі почнеться кристалізуватися суміш, яка містить 30% AgCl ? Скільки AgCl треба додати до 1,5 кг хлориду калію, щоб понизити температуру початку плавлення до 500 °С ?

**Задача 3.** За характерними точками на кривих охолодження накреслити діаграму плавкості для системи мідь – нікель:

Таблиця 1.3 – Точки на кривих охолодження для системи мідь – нікель

Молярна частка Ni, %	0	20	40	60	80	100
<i>T</i> початку кристалізації, °С	1373	1467	1554	1627	1683	1728
<i>T</i> кінця кристалізації, °С	1373	1406	1467	1543	1629	1728

На діаграмі позначити точками: *a* – чисту тверду мідь в рівновазі з розплавом; *b* – рідкий розплав, який містить 45% Ni в рівновазі з твердим розчином; *v* – твердий розчин, що містить 65% Ni в рівновазі з рідким розплавом; *z* – рідкий розплав, який містить 50% Ni при температурі 1670 °С.

Визначити для системи, яка містить 30% Ni, температуру початку кристалізації, склад першого кристала твердого розчину, масу Ni в рідкому і твердому станах при охолодженні 0,24 кг суміші, яка містить 30% Ni до 1470 °С.

**Задача 4.** На основі характерних точок початку кристалізації побудувати діаграму плавкості для системи йодид натрію – фторид натрію.

Що буде відбуватися з твердим сплавом, який містить 0,4 кг NaF і 0,6 кг NaI, якщо його нагріти до 670, 899, 950, 1033 і 1200 °С?

Таблиця 1.4 – Точки на кривих охолодження для системи йодид натрію – фторид натрію

Молярна частка NaI, %	0	10	20	40	60	80	100
<i>T</i> початку кристалізації, °С	939	913	899	1033	1126	1205	1260
<i>T</i> кінця кристалізації, °С	939	899	899	899	899	899	1260

На діаграмі позначити точками: *a* – чистий твердий йодид натрію в рівновазі з розплавом; *b* – рідкий розплав, який містить 45% NaF в рівновазі з твердим розчином; *v* – твердий розчин, що містить 65% NaF в рівновазі з рідким розплавом; *z* – рідкий розплав, який містить 50% NaF при температурі 1200 °С.

Визначити для системи, яка містить 45% NaI, масу NaI в рідкому стані при охолодженні 1,2 кг суміші до 1000 °С.

**Задача 5.** За наведеними значеннями характерних точок на кривих охолодження побудувати діаграму плавкості для системи хлорид срібла – хлорид калію.

Таблиця 1.5 – Точки на кривих охолодження для системи хлорид срібла – хлорид калію

Молярна частка AgCl, %	0	20	40	60	80	100
<i>T</i> початку кристалізації, °С	1055	958	837	688	630,6	728
<i>T</i> кінця кристалізації, °С	1055	584	584	584	584	728

На діаграмі позначити точками: *a* – чистий твердий хлорид срібла в рівновазі з розплавом; *b* – рідкий розплав, який містить 45% хлорид калію в рівновазі з твердим розчином; *c* – твердий розчин, що містить 55% хлорид калію в рівновазі з рідким розплавом; *d* – рідкий розплав, який містить 40% хлорид калію при температурі 750 °С.

Скільки хлориду калію треба додати до 1,2 кг хлориду срібла, щоб понизити температуру початку плавкості до 650 °С?

### Контрольні запитання

1. Який сплав називається евтектичним?
2. Як формулюється і записується правило важеля?
3. Як формулюється правило фаз?
4. Як виглядають діаграми стану систем з необмеженою розчинністю компонентів?
5. Як виглядають діаграми стану систем з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані?

## 3 ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Провідниками електричного струму можуть слугувати тверді тіла, рідини, а при відповідних умовах і газу.

*Твердими провідниками* є металеві сплави та деякі модифікації вуглецю.

До *металів* відносять пластичні речовини з характерним для них блиском, які добре проводять електричний струм та тепло. Серед матеріалів електронної техніки метали займають важливе місце.

До *рідинних провідників* відносяться розплавлені метали та різноманітні електроліти. Як правило, температура плавлення металів висока, за винятком ртуті, у якої вона становить -39 °С. І тому при нормальній температурі як рідинний металевий провідник може бути застосована тільки ртуть. Температуру плавлення, близьку до нормальної (29,8 °С) має ще галій. Інші метали є рідинними провідниками лише при підвищених або високих температурах.

Механізм протікання струму по металах у твердому та рідкому станах обумовлений рухом вільних електронів, внаслідок чого їх називають *провідниками з електронною провідністю* або провідниками першого роду.

*Електролітами*, або провідниками другого роду, є розчини (в основному водні) кислот, лугів та солей, а також розплави іонних сполучень. Протікання струму через такі провідники обумовлене перенесенням разом з електричними зарядами частинок молекул (іонів), в результаті чого склад електроліту постійно змінюється, а на електродах виділяються продукти електролізу.

Всі *гази* та *пари*, в тому числі і пари металів, при низьких напруженостях електричного поля не є провідниками. Однак, якщо напруженість поля сягає вище деякого критичного значення, то забезпечується початок ударної та фотоіонізації, тоді газ може стати провідником, що має електронну та іонну електропровідність. Сильно іонізований газ при рівній кількості електронів та позитивних іонів в одиниці об'єму являє собою особливе рівноважне провідне середовище, назване плазмою.

На даний час не існує загальноприйнятої класифікації провідникових матеріалів. У фізиці, хімії та техніці провідникові матеріали класифікують за різноманітними ознаками.

### **3.1 Матеріали високої провідності**

До цієї групи матеріалів прийнято відносити провідники з питомим електричним опором, що за нормальних умов не перевищує 0,1 мкОм·м. Найбільш розповсюдженими серед цих матеріалів є мідь та алюміній.

#### ***Мідь***

Широке використання міді як провідникового матеріалу можливе завдяки таким перевагам:

- малий питомий опір (з усіх металів тільки срібло має дещо менший, ніж у міді, питомий опір);
- достатньо висока механічна міцність;
- в більшості випадків задовільна стійкість до корозії. Навіть в умовах високої вологості мідь окислюється на повітрі значно повільніше ніж, наприклад, залізо; інтенсивне окислення міді виникає тільки при підвищених температурах;
- досить гарна оброблюваність – мідь прокатується у листи, стрічки та протягується в дріт, товщина якого може бути доведена до тисячних часток міліметра;
- достатня легкість пайки та зварювання.

#### ***Отримання міді***

Мідь отримують шляхом переробки сульфідних руд, що найчастіше зустрічаються у природі. Після ряду плавлень руди і відпалювань з інтенсивним дуттям, мідь, що призначена для електротехнічних цілей, обов'язково піддають електролітичному очищенню. Отримані після електролізу катодні пластини міді переплавляють у болванки масою 80÷90 кг, які прокатують та протягують у виробі необхідного поперечного перерізу. Методом холодного протягування отримують тверду мідь марки МТ, яка має високу міцність при розтягуванні, а також твердість та пружність при згинанні.

Якщо мідь піддати нагріву до декількох сотень градусів з послідовним охолодженням, то отримується м'яка мідь марки ММ, яка пластична, має малу твердість і незначну міцність, але достатньо велике відносне подовження при розриві і високу питому провідність.

Відпалювання міді проводять в спеціальних печах без доступу повітря, щоб запобігти окисленню.

Стандартна мідь має питому провідність 58 МОм/м.

### ***Марки міді***

До стандартних марок міді відносять М1 та М0. Маркування зроблено за вмістом домішок в основному металі. Так, мідь М1 містить 99,90% Cu, а в загальній кількості домішок (0,10%) кисень не повинен перевищувати 0,08%. Кисень відносять до шкідливої домішки в міді. При підвищеному його вмісті помітно погіршуються механічні та технологічні властивості міді, паяння та лудіння. Мідь, що містить понад 0,1% кисню, легко руйнується при гарячій обробці тиском.

Найкращі механічні властивості має мідь М0 (99,95% Cu), у складі якої міститься не більше 0,05% домішок, у тому числі не більше 0,02% кисню. Таку мідь отримують за допомогою спеціального режиму плавлення. Із міді М0 можна виготовити дуже тонкий дріт.

### ***Спеціальні сорти міді***

В електровакуумній техніці використовують сорти міді, що не містять кисню. Їх отримують із електролітичної міді, переплавленої в захисній атмосфері газу СО. Кисень, що виділяється під час нагрівання, вступає в реакцію з СО і видаляється у вигляді вуглекислого газу. Найкраща безкиснева мідь містить 99,97% Cu. Найбільш чистим металом є вакуумна мідь, виплавлена у вакуумних індукційних печах у графітових тиглях при тиску газу порядку  $10^{-3}$  Па. Вона може містити 99,99% Cu. Вільна від кисню мідь за механічною міцністю та електричною провідністю мало відрізняється від електролітичної міді, що переплавлена звичайним способом. Її суттєвою перевагою є висока пластичність.

### ***Властивості міді***

Питома провідність міді досить чутлива до присутності домішок. Так, при вмісті у міді 0,5% домішок Zn, Cd або Ag, питома провідність її зменшується на 5%. При такому ж вмісті Ni, Sn або Al питома провідність міді спадає на 25÷40%. Ще більш сильно впливають домішки Be, As, Fe, Si та P, які зменшують її питому провідність на 55% або й більше.

Недоліком міді є її незадовільна стійкість до атмосферної корозії з утворенням окисних та сульфідних плівок. Швидкість окислення зростає при нагріванні.

Значно впливає на механічні властивості міді водень. Після водневого відпалювання твердість міді зменшується в декілька раз. Руйнівна дія вод-



ню сильно проявляється за наявності кисню, що присутній в технічній міді у вигляді  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Водень легко проникає всередину металу при підвищенні температури, вступає в реакцію. Тиск, що утворився, може досягати декілька тисяч атмосфер. Це призводить до утворення мікротріщин, що порушує вакуумну густину металу і надає йому крихкості та ламкості. У виробництві це явище називають водневою хворобою.

Мідь використовують в електротехніці для виготовлення дротів, кабелів, шин розподільчих пристроїв, обмоток трансформаторів, анодів тощо. Із спеціальних електровакуумних сортів міді виготовляють деталі магнетронів, аноди потужних генераторних ламп, виводи енергії приладів НВЧ тощо.

### ***Алюміній***

Другим за значенням (після міді) провідниковим матеріалом є алюміній – метал сріблясто-білого кольору, що відноситься до легких металів. Питомий опір алюмінію в 1,6 раза більший питомого опору міді, але алюміній в 3,5 раза легший міді. Завдяки малій густині забезпечується велика провідність на одиницю маси. Порівняно з міддю, алюміній є більш розповсюдженим у природі і характеризується меншою вартістю, що й обумовлює широке використання Al в електротехніці.

Недоліком Al є його низька механічна міцність. Алюміній отримують електролізом глинозему  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у розплаві кріоліту  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  при температурі 950 °С.

### ***Марки алюмінію***

Для електротехнічних цілей використовують алюміній технічної чистоти АЕ, що містить не більше 0,5% домішок. Виготовлений із алюмінію АЕ і відпалений при температурі  $T=350\pm 20$  °С дріт має питомий опір при 20 °С не більше 0,0280 мкОм·м. Алюміній високої чистоти А97 (не більше 0,03% домішок) використовують для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів і корпусів електролітичних конденсаторів. В алюмінії особливої чистоти А999 домішки не перевищують 0,001%. Його чистоту контролюють за значенням залишкового питомого опору при температурі рідкого гелію, що не повинно перевищувати  $4 \cdot 10^{-6}$  мкОм·м.

Різні домішки по-різному впливають на питому провідність алюмінію. Такі домішки як нікель, кремній, цинк, залізо, миш'як, сурма, вісмут, свинець у кількості 0,5% понижують питому провідність алюмінію у відпалювальному стані не більше як на 2÷3%. Більш помітно впливають домішки срібла, магнію, зменшуючи її на 5÷10% при тій же масі. Крім того, домішки, що не утворюють твердих розчинів з алюмінієм, мало впливають на його електричну провідність, а домішки, що утворюють твердий розчин, помітно зменшують її, за винятком цинку. В технічному алюмінії основними домішками є кремній та залізо.

Прокат, протягування і відпалювання проводять аналогічно відповідним операціям для міді. Із алюмінію шляхом прокатування можна отримувати дуже тонку ( $6\div 7$  мкм) фольгу, що використовується як обкладинки в паперових конденсаторах або пластини конденсаторів змінної ємності.

### ***Поверхня алюмінію***

Алюміній активно окислюється і покривається тонкою плівкою окису з великим електричним опором. Така плівка захищає алюміній від корозії, але створює великий опір в місцях контакту алюмінієвих проводів, що робить неможливим паяння алюмінію звичайними методами. Тому для паяння алюмінію використовують спеціальні пасти-припої або ультразвукові паяльники. Більш товстий шар окису, який створює надійну електричну ізоляцію на високу напругу, отримують за допомогою електрохімічної обробки алюмінію. Оксидна ізоляційна плівка механічно міцна і нагрівостійка. Так шар окису товщиною 0,03 мм має пробивну напругу близько 100 В, а товщиною 0,04 мм – 250 В.

Із окисованого алюмінію виготовляють різноманітні котушки без додаткової міжвиткової і міжшарової ізоляції. Недоліками оксидної ізоляції є її обмежена гнучкість (при великій товщині окису) і помітна гігроскопічність.

Найбільше поширення отримала оксидна ізоляція в електролітичних конденсаторах; її використовують також в деяких типах випрямлячів і розрядників.

Плівки Al широко використовують в інтегральних мікросхемах як контакти та між'єднання. Останні забезпечують зв'язок між окремими елементами схеми і зовнішніми приєднаннями. Нанесення плівок на кремнієві пластини зазвичай проводять методом випаровування і конденсації у вакуумі, необхідний рисунок між'єднань створюють за допомогою фотолітографії.

*Переваги* алюмінію як контактного матеріалу полягають в тому, що даний матеріал легко напилюється, має гарну адгезію до кремнію і плівкової ізоляції із  $\text{SiO}_2$ , що широко використовується в напівпровідникових інтегральних схемах. Крім того, алюміній створює гарні омичні контакти з кремнієм.

*Недоліком* алюмінію є значна схильність до електроміграції, що призводить до збільшення опору або навіть до руйнації міжз'єднань.

## **3.2 Метали і сплави різного призначення**

### ***Тугоплавкі метали***

До тугоплавких відносяться метали з температурою плавлення, що перевищує 1700 °С. Як правило, вони хімічно стійкі при низьких температурах, але стають активними при високих. Експлуатація їх за високих температур може бути забезпечена в атмосфері інертних газів або у вакуумі. Ос-

новними тугоплавкими металами є вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, ванадій, титан, цирконій і реній.

Всі тугоплавкі метали, за винятком платини, при нагріванні на повітрі до високих температур інтенсивно окислюються з утворенням летких сполучень. Тому їх можна застосовувати для виготовлення лише тих елементів нагріву, які працюють у вакуумі або захисному середовищі.

Перевагою тугоплавких металів є малий тиск насиченої пари, навіть при високих робочих температурах.

**Вольфрам** – важкий, твердий метал сірого кольору. Із усіх металів вольфрам має найбільш високу температуру плавлення. В природі зустрічається тільки у вигляді сполук. Внаслідок високої температури плавлення отримати вольфрам у вигляді компактного зливка складно. Вихідним матеріалом для отримання вольфраму слугують його власні матеріали – вольфраміт ( $\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$ ) та шееліт ( $\text{CaWO}_4$ ). Кінцевим продуктом збагачення вольфрамових руд є чистий триокис  $\text{WO}_3$ , з якого відновленням воднем при нагріванні до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  отримують металевий вольфрам у вигляді мілкового порошку. Із такого порошку при тиску до 200 МПа відпресовують стрижні, які в подальшому термічно обробляють в атмосфері водню (для запобігання окисленню), отримуючи дріт до 0,01 мм, листи тощо.

Характерною особливістю вольфраму є його висока внутрішньокристалічна міцність при слабкому зв'язку між окремими зернами. Тому спечені вироби, що мають мілкозернисту структуру, крихкі і легко руйнуються. В результаті механічної обробки вольфрам набуває волокнистої структури і ламкість його втрачається. Це пояснює гнучкість тонких вольфрамових ниток. Крім того, при нагріванні тягнутого вольфраму до високих температур починається процес рекристалізації, тобто збільшення зерен. Волокниста структура поступово зникає, а окремі зерна збільшуються в розмірах до площі поперечного перерізу дроту. Такий рекристалізований вольфрам внаслідок слабкого міжзернового зв'язку стає дуже крихким. При високих температурах утворені великі кристали отримують можливість ковзати та провисати під дією власної маси один відносно одного. Тому дроти та спіралі, виготовлені із чистого вольфраму, при високих температурах втрачають міцність та форму. Для покращення властивостей чистого вольфраму в нього вводять різні домішки. Найбільш ефективною домішкою є окис торію  $\text{Th}_2\text{O}_3$ .

Для досягнення більшої формостійкості вводять домішки кремнію, алюмінію, кальцію. Вказані домішки викликають кристалізацію за напрямком осі дроту, утворюючи структуру з подовженими кристалами. Такий вольфрам отримав назву *непровисного*. Він використовується для виготовлення ниток ламп розжарення. Вольфрам є найважливішим матеріалом вакуумної техніки. З нього виготовляють електроди, нагрівачі, пружини, гачки електронних ламп та рентгенівських трубок тощо.

В електровакуумному виробництві використовують вольфрам марок ВА (з кремній–алюмінієвою домішкою) та ВТ (з домішкою окису торію). Домішки окису торію не тільки підвищують механічну міцність вольфраму, а й покращують емісійні властивості катодів за рахунок зниження роботи виходу електронів.

Вольфрам має найменший температурний коефіцієнт лінійного розширення серед усіх чистих металів. Ця властивість використовується при виготовленні термічно узгоджених спаїв вольфраму з тугоплавким склом з подібним температурним коефіцієнтом лінійного розширення.

**Молибден** – метал, за зовнішнім виглядом, а також за технологією обробки близький до вольфраму. Найважливішою промисловою рудою молибдену є молибденіт  $\text{MoS}_2$ .

Мікроструктура спеченого, кованого та тягнутого молибдену подібна зі структурою аналогічно оброблених зразків вольфраму. Однак волокниста структура тягнутого молибдену виражена менш чітко.

Нерекристалізований молибден за механічними властивостями близький до вольфраму, але в рекристалізованому стані між ними є велика різниця, яка полягає в тому, що рекристалізований вольфрам при кімнатній температурі завжди крихкий, у той час як відпалений дрібнозернистий молибден характеризується високою пластичністю. Завдяки цьому механічна обробка заготовок з молибдену при отриманні різних деталей не становить особливих труднощів.

Покращення структури та підвищення механічної міцності молибдену можливе за допомогою введення спеціальних домішок, таких як окис кремнію, окис торію тощо.

При кімнатній температурі молибден – хімічно відносно інертний матеріал, але більш активний, ніж вольфрам. На повітрі він починає окислюватися при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням нижчих оксидів, а при температурі  $600\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється триокис  $\text{MoO}_3$ , який швидко випаровується при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Тому нагріті деталі повинні працювати у вакуумі або у відновлювальному середовищі.

Серед усіх тугоплавких металів молибден має найвищий питомий опір. В табл. 3.1 подано значення питомого опору при температурі  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблиця 3.1

Метал	$\rho$ , мкОм·м
Mo	0,41
W	0,5
Ta	0,79
Re	0,9

Висока міцність молибдену в поєднанні з гарною пластичністю роблять його одним з кращих провідникових матеріалів для виготовлення деталей

складної конфігурації, що працюють при високих температурах. З молібдену виготовляють сітки та електроди електронних ламп, рентгенівських трубок та різні допоміжні деталі електровакуумних приладів з напруженим тепловим режимом. Дуже важливим є застосування молібдену для виготовлення вакуумщільних термічно узгоджених ввідів у балони з тугоплавкового скла. Молібден використовується також у ролі нагрівальних елементів електричних печей. Такі елементи в захисній атмосфері можуть стійко працювати при температурах 1700 °С, при яких ще слабо виражені процеси рекристалізації в молібдені.

В електровакуумній техніці найбільш поширені марки молібдену МЧ (молібден чистий) і МК (молібден з домішкою оксиду кремнію). Останній має підвищену механічну міцність при високих температурах.

### ***Благородні метали***

До благородних металів відносяться найбільш хімічно стійкі метали: золото, срібло, платина, паладій. Вони зустрічаються в природі у вигляді самородків і в різних рудах. В результаті металургічної, хімічної та електrolітичної переробки вдається отримати метали високої чистоти: золото – 99,998%; срібло – 99,999%; платина – 99,9998%; паладій – 99,94%.

**Золото** – блискучий метал жовтого кольору, що має високу пластичність. Межа міцності при розтягуванні золотого дроту становить 150 МПа, відносне подовження при розриві близько 40%.

В електронній техніці золото використовують як контактний матеріал, матеріал для корозійностійких покриттів резонаторів НВЧ, внутрішніх поверхонь хвилеводів. Істотною перевагою золота як контактного матеріалу є його стійкість проти утворення сірчистих та окисних плівок в атмосферних умовах як при кімнатній температурі, так і при нагріванні. Тонкі плівки золота застосовуються як напівпрозорі електроди в фоторезисторах і напівпровідникових фотоелементах, також як між'єднання і у ролі контактних майданчиків у плівкових мікросхемах. В останньому випадку через погану адгезію до діелектричних підкладок плівки золота наносять зазвичай з адгезійним підшаром (найчастіше хром). У контактах золота з алюмінієм відбувається поступове утворення ряду інтерметалевих сполук, що мають підвищений питомий опір та крихкість. Тому контакти тонких плівок золота та алюмінію ненадійні.

**Срібло** – білий, блискучий метал, стійкий до окислення при нормальній температурі, від інших металів відрізняється найменшим питомим опором. Межа міцності при розтягуванні для срібного дроту становить 200 МПа, відносне подовження при розриві близько 50%.

Срібло застосовується в широкій номенклатурі контактів в апаратурі різних потужностей. Високі значення питомої теплоємності, теплопровідності та електричної провідності срібла забезпечують порівняно з іншими металами найменше нагрівання контактів та швидке відведення теплоти від контактних точок. Срібло застосовують також для безпосереднього на-

несення на діелектрики, як електроди, у виробництві керамічних та слюдяних конденсаторів. Для цього застосовують метод випаровування у вакуумі. Сріблом покривають внутрішні поверхні хвилеводів для одержання шару високої провідності. З цією метою срібленню підлягають провідники високочастотних котушок.

Недоліком срібла є схильність до міграції всередину діелектрика, на який воно нанесено, в умовах високої вологості, а також при високих температурах навколишнього середовища. Порівняно з іншими благородними металами срібло має знижену хімічну стійкість. Зокрема, срібло має схильність до утворення непровідних темних плівок сульфїду срібла  $Ag_2S$  в результаті взаємодії з сірководнем, слїди якого завжди присутні в атмосфері. Наявність вологи прискорює протікання реакції. Тому срібні контакти не рекомендується застосовувати по сусідству з гумою, ебонітом та іншими матеріалами, що містять сірку. Срібло добре паяється звичайним припоями. Широке застосування срібла стримується його великим природним дефіцитом.

**Платина** – білий метал, практично не сполучається з киснем і є стійким до хімічних реагентів. Платина піддається механічній обробці, витягується в дуже тонкі нитки та стрічки. На відміну від срібла, платина не утворює сірчистих плівок при взаємодії з атмосферою, що забезпечує платиновим контактам стабільний перехідний опір. Вона практично не розчиняє водень, пропускаючи його через себе в нагрітому стані. Після відпалу у водні платина зберігає свої властивості. Однак при відпалюванні в середовищі, що містить водень, платина наводнюється і стає крихкою.

Платину застосовують для виготовлення термопар, розрахованих на робочі температури до  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (у парі зі сплавом платинородій). Особливо тонкі нитки з платини діаметром близько  $0,001\text{ мм}$  використовують для виготовлення конструкційних елементів високоточних приладів.

Внаслідок малої твердості платина рідко використовується для контактів в чистому вигляді, але є основою для деяких контактних сплавів. Найбільш поширеними є сплави платини з іридієм; вони не окислюються, мають високу твердість, малий механічний знос, допускають велику частоту вмикань, проте дорогі і застосовуються в тих випадках, коли необхідно забезпечити високу надійність контактів.

**Паладій** за низкою властивостей близький до платини і її заміником, оскільки дешевший за неї  $4\div 5$  разів. Використання паладію в електровакуумній техніці обумовлено його здатністю інтенсивно поглинати водень. Останній, на відміну від інших газів, дифундує в паладій при порівняно низьких температурах ( $150\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і надлишковому тиску  $0,015\div 0,1\text{ МПа}$ , а потім знову виділяється в чистому вигляді при нагріванні паладію в вакуумі до температур  $350\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Твердий паладій поглинає більш ніж 850-кратний об'єм водню відносно власного об'єму. Виділеним з паладію чистим воднем наповнюють деякі типи газорозрядних приладів. Паладій і його сплави зі сріблом і міддю застосовують як контактні матеріали. У ві-

дпаленому стані паладій має високі механічні властивості: межа міцності при розтягуванні – близько 200 МПа, відносне подовження при розриві – до 40%.

### ***Задачі для самостійного розв'язування***

**Задача 1.** Питомий опір срібла при кімнатній температурі дорівнює 0,015 мкОм·м, а температурний коефіцієнт питомого опору становить  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Обчисліть, в скільки разів зміниться довжина вільного пробігу електронів при нагріванні провідника від 300 до 1000 К.

**Задача 2.** У мідному провіднику під дією електричного поля протікає електричний струм густиною  $1 \text{ A/mm}^2$ . Обчисліть швидкість дрейфу та відношення її до середньої сумарної швидкості руху електронів при температурі 300 К.

**Задача 3.** У металевому провіднику з площею поперечного перерізу  $10^{-2} \text{ мм}^2$  та опором 10 Ом концентрація вільних електронів дорівнює  $8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Обчисліть середню швидкість дрейфу електронів при напрузі 0,1 В.

**Задача 4.** Із нікелевої стрічки шириною 1 см та товщиною 1 мм необхідно виготовити шунт опором 0,4 Ом. Якої довжини повинна бути нікелева стрічка, якщо питомий опір нікелю 0,068 мкОм·м?

**Задача 5.** До графітового стрижня довжиною 0,2 м прикладена напруга 6 В. Обчисліть густину струму в стрижні в перший момент після подання напруги, якщо питомий опір графіту дорівнює  $4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .

### **Контрольні запитання**

1. Поясніть фізичну природу електропровідності металів.
2. Як впливають домішки на питомий опір металів? Наведіть приклади.
3. Які основні види провідників електричного струму Вам відомі? Наведіть порівняльну характеристику.
4. Які властивості міді сприяють її широкому застосуванню? Як Ви розумієте поняття «воднева хвороба міді»?
5. Які переваги і недоліки має алюміній як провідниковий метал? Наведіть його повну характеристику.
6. В який спосіб забезпечують міцність та формостійкість вольфрамових ниток та спіралей при високих температурах експлуатації?
7. В якому із тугоплавких металів менш чітко виражені процеси рекристалізації, як це проявляється? Поясніть суть цього терміна.

8. В яких випадках доцільно використовувати благородні метали? Наведіть їх порівняльні характеристики.

## 4 НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

До напівпровідників відноситься велика кількість речовин з електронною електропровідністю, питомий опір яких при нормальній температурі знаходиться між значеннями питомого опору провідників та діелектриків. Основною особливістю напівпровідників є їх здатність змінювати свої властивості під дією різних зовнішніх впливів (зміна температури і освітлення, прикладення електричного і магнітного полів, зовнішнього тиску тощо). На відміну від металів, напівпровідники мають в широкому інтервалі температур від'ємний температурний коефіцієнт питомого опору.

Властивості напівпровідників дуже сильно залежать від складу домішок, навіть в малих кількостях присутніх в кристалі. При введенні домішок змінюється не тільки значення провідності, але і характер її температурної залежності. В цьому також полягає якісна відмінність напівпровідників від металів, в яких домішки, незалежно від їх природи, завжди знижують провідність, не створюючи суттєвого впливу на характер температурної залежності.

Як і в металах, електричний струм в напівпровідниках пов'язаний з дрейфом носіїв заряду. Але якщо в металах наявність вільних електронів обумовлена самою природою металевого зв'язку, то поява носіїв заряду в напівпровідниках визначається рядом факторів, найважливішими з яких є хімічна чистота матеріалу та температура.

Напівпровідники – це численний клас матеріалів, до якого входять сотні різноманітних речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідникові властивості можуть мати як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні та аморфні, тверді та рідкі, немагнітні та магнітні. Не дивлячись на істотну відмінність в будові та хімічному складі, матеріали цього класу об'єднує характерна властивість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості під впливом незначних зовнішніх енергетичних впливів. Основу сучасної електроніки становлять неорганічні кристалічні напівпровідники. Розглянемо деякі з них.

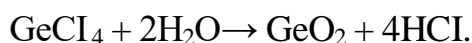
### 4.1 Германій

Існування та основні властивості германію передбачив в 1870 р. Д. І. Менделєєв, назвавши його екасиліцієм. У 1886 р. німецький хімік К. Вніклер виявив в мінеральній сировині новий елемент, який назвав германієм. Германій виявився тотожним екасиліцію. Відкриття германію стало відкриттям періодичного закону Д. І. Менделєєва.

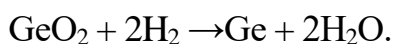


**Отримання германію.** Германій відноситься до числа сильно розсіяних елементів, тобто часто зустрічається в природі, але є в різних мінералах в дуже невеликих кількостях. Його вміст в земній корі становить близько  $7 \cdot 10^{-4}\%$ , що приблизно дорівнює природним запасам таких поширених металів, як олово і свинець та суттєво перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми і ряду інших елементів. Проте, отримання германію в елементарному вигляді викликає великі труднощі. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко і не можуть слугувати сировиною для виробництва напівпровідників. В даний час основними джерелами промислового отримання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксівне вугілля, а також германієві концентрати, одержані з мідно-свинцево-цинкових руд.

В результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється тетрахлорид германію, який являє собою рідину з невисокою ( $83\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурою кипіння. Рідину піддають глибокому очищенню, використовуючи методи екстракції і ректифікації, після чого очищений тетрахлорид шляхом гідролізу переводять в двоокис відповідно до реакції:



Елементарний германій отримують відновленням двоокису чистим воднем:



Процес водневого відновлення проводять в електричних печах при температурі  $650 \div 700\text{ }^\circ\text{C}$  з використанням графіту як тигельного матеріалу. Завершальна стадія відновного процесу поєднує плавлення утвореного порошку германію та спрямовану кристалізацію розплаву. Виготовлені в такий спосіб полікристалічні злитки надалі піддають зонному плавленню для отримання германію особливої чистоти або використовують як вихідний матеріал при вирошуванні легованих монокристалів методом витягування з розплаву.

**Фізико-хімічні і електричні властивості.** Чистий германій має металічний блиск, характеризується відносно високою твердістю і крихкістю. Подібно кремнію він кристалізується в структурі алмаза, елементарна комірка якої містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу ґратки алмаза можна розглядати як накладення двох кубічних ґранецентрованих ґраток, зсунутих одна відносно одної за напрямом об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожен атом ґратки знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур, вищих  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , він окислюється з утворенням двоокису  $\text{GeO}_2$ . У більшості випадків утворений двоокис германію являє собою суміш аморфної і гексагональної модифікації, що має помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний оксид на по-

верхній германію, на відміну від власного оксиду кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії та локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчинний у воді, соляній та розведеної сірчаній кислоті. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі окислювальні реагенти. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими сполуками.

Германій має відносно невисоку температуру плавлення (936 °С) і малий тиск насиченої пари при цій температурі. Зазначена обставина істотно спрощує техніку кристалізації, очищення та вирощування монокристалів. В табл. 4.1 подано основні фізичні властивості германію.

Таблиця 4.1 – Основні властивості германію та кремнію гексагональної модифікації

Властивості	Германій	Кремній
Температура плавлення, °С	936	1414
Теплота плавлення, Дж/кг	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, Н/м	0,6	0,72
Власний питомий опір при температурі 20 °С, Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$
Власна концентрація носіїв заряду, м <sup>-3</sup>	$2,5 \cdot 10^{19}$	$10^{16}$
Ширина забороненої зони, еВ: При 0 К	0,746	1,165
При 300 К	0,665	1,12
Рухливість електронів, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,39	0,14
Рухливість дірок, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,19	0,05
Діелектрична проникність	8,1	8,14

Навіть в розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як матеріал тиглів і човників при проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого в твердій фазі не перевищує  $4 \cdot 10^{24}$ , причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Ширина забороненої зони германію при температурі, вищій 200 К, змінюється за лінійним законом:

$$\Delta E = 0,782 \div 3,9 \cdot 10^{-4} T (\text{eV}).$$

Екстрапольовані значення 0,782 еВ не слід ототожнювати з шириною забороненої зони при абсолютному нулі, оскільки при низьких температурах порушується лінійність залежності  $\Delta E(T)$ . У нормальних умовах чистий герма-

ній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі, більшою 1,8 мкм.

При кімнатній температурі рухливість електронів приблизно в два рази перевищує рухливість дірок. Однак при зміні температури це співвідношення не залишається незмінним.

Для виготовлення напівпровідникових приладів застосовують германій з певними добавками електрично активних домішок. Процес введення домішок в основний матеріал називають легуванням. Як донори та акцептори найбільш часто використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють дрібні рівні в забороненій зоні з енергією іонізації порядку 0,01 еВ. Більш складною поведінкою характеризуються домішки елементів I, II, VI, VII і VIII груп. При введенні в ґратку германію атоми більшості з цих елементів створюють декілька глибоких рівнів в забороненій зоні, що зумовлено сильними розходженнями в валентності атомів домішки і основи.

**Застосування германію.** На основі германію випускається широка номенклатура приладів найрізноманітнішого призначення і в першу чергу діодів та транзисторів. Особливо широкого поширення набули випрямні площинні діоди і сплавні біполярні транзистори.

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаді напруги, не більшому 0,5 В. Недоліком германієвих діодів є невисокі допустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними і високочастотними, потужними і малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції із  $\text{SiO}_2$  дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Германій використовується також для створення лавино-пролітних і тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних, імпульсних та НВЧ-діодів. В імпульсних діодах для досягнення високої швидкості перемикання використовують матеріал з малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цю вимогу задовольняє германій, легований золотом. Домішки золота створюють в германії ефективні центри рекомбінації.

Завдяки відносно високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла та інших магніточутливих приладів.

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз з великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних частинок. Робочий діапазон температур германієвих приладів  $-60 \div 70$  °С. Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

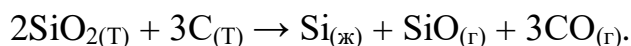
## 4.2 Кремній

На противагу германію, кремній є одним із найпоширеніших елементів в земній корі, де його міститься 29,5% (за масою). За поширеністю кремній

займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід та мінералів. Пісок і глина, які утворюють мінеральну частину основи, також є сполуками кремнію. Найпоширенішою сполукою цього елемента є двоокис кремнію  $\text{SiO}_2$ . Вільний двоокис кремнію зустрічається, в основному, у вигляді мінералу кварцу. В ряду місць наявності чистого кварцового піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному вигляді він вперше був отриманий в 1811 р, набагато раніше германію. Проте як матеріал напівпровідникової електроніки кремній знайшов широке застосування лише в другій половині дев'ятнадцятого століття після розробки ефективних методів його очищення.

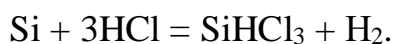
**Отримання кремнію.** Технологія отримання монокристалів напівпровідникового кремнію складається з таких етапів: 1) отримання технічного кремнію; 2) перетворення кремнію в легколетку сполуку, яку після очищення можна легко відновити; 3) очищення та відновлення сполуки, отримання кремнію у вигляді полікристалічних стрижнів; 4) кінцеве очищення кремнію методом кристалізації (безтигельного зонного плавлення); 5) вирощування легованих монокристалів.

Отримання технічного кремнію здійснюється шляхом відновлення двоокису кремнію вуглецем. Цей процес проводиться в дуговій електричній печі з графітовими електродами, яку завантажують сумішшю, що складається з чистих сортів кварцового піску і вуглецю у вигляді вугілля, коксу і деревної тирси. Пропущенням струму суміш нагрівають до температури понад 2000 °С, у результаті чого в ній протікає ряд перетворень, які подамо у вигляді загальної реакції, що пов'язує вихідні компоненти і продукти процесу:



Одержуваний таким чином технічний кремній містить 9 ÷ 99% Si, 1 ÷ 2% Fe, Al, B, P, Ca, Cr, Si, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr та інші.

В напівпровідниковому виробництві найбільше поширення отримав метод водневого відновлення трихлорсилану  $\text{SiHCl}_3$ . Останній отримують обробкою подрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі 300 ÷ 400 °С:



Трихлорсилан являє собою рідину з температурою кипіння 32 °С. Тому він легко очищується методом екстракції, адсорбції і ректифікації.

Випари очищеного трихлорсилану потоком водню подаються в камеру відновлення, в якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стрижні-затравки із чистого кремнію. Ці стрижні нагрівають при пропусканні по них електричного струму до температури 1200 ÷ 1300 °С. Осад

кремнію, що виділяється на затравках, дозволяє отримувати чисті полікристалічні стрижні необхідного діаметра.

**Фізико-хімічні і електричні властивості.** Кремній кристалізується в структурі алмаза з дещо меншим, ніж у германію, періодом ідентичності кристалічної ґратки. Менші, ніж у германію, відстані між атомами в ґратці обумовлюють більш сильний ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, більш широку заборонену зону.

В хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він не розчинний у воді, не реагує із багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих основах.

Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900 °С. Вище цієї температури він починає інтенсивно окислюватись з утворенням двоокису кремнію  $\text{SiO}_2$ . При нагріванні кремній легко взаємодіє із галогенами, а при температурах 1100÷1300 °С може безпосередньо з'єднуватись з азотом із утворенням нітриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Кремній добре розчинний в багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag, та ін.). З рядом металів (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg та інші) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди.

Кремній має порівняно високу температуру плавлення і в розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі із вибором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і графіт), із яких зазвичай виготовляють човники і тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. В результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію  $\text{SiC}$  – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

Основні фізичні властивості кремнію систематизовані в табл. 4.1.

В нормальних умовах чистий кремній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі, більшою 1,1 мкм.

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію на три порядки перевищує власний опір германію. Поведінка домішок в кремнії підчиняються, в основному, тим же закономірностям, що й в германії. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, є відповідно акцепторами і донорами, створюють дрібні рівні в забороненій зоні.

**Застосування кремнію.** Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів та інтегральних мікросхем. Із кремнію виготовляють випрямні, імпульсні НЧ-діоди, низькочастотні і високочастотні, потужні і малопотужні біполярні транзистори, а також польові транзистори. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Із кремнію виготовляють більшість стабілізаторів і тиристорів. Кремнієві стабілізатори залежно від ступеня легування матеріалу мають напругу стабілізації від 3 до 400 В.

Широке застосування в техніці знайшли кремнієві фоточутливі пристрої, особливо фотодіоди, які відрізняються високою швидкістю. Кремнієві фотоелементи, які слугують для перетворення сонячної енергії в електричну, отримали назву сонячних батарей. Вони використовуються в системах енергозабезпечення космічних апаратів. Їх коефіцієнт корисної дії в більшості випадків становить 10÷12%.

Подібно германію, кремній використовуються для виготовлення детекторів ядерних випромінювань, датчиків Холла і тензодатчиків. В останніх використовується сильна залежність питомого опору від механічних деформацій.

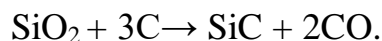
Завдяки тому, що кремній має більш широку заборонену зону, ніж германій, кремнієві пристрої можуть працювати при більш високих температурах, ніж германій. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180÷200 °С.

### 4.3 Карбід кремнію

Карбід кремнію SiC є єдиною бінарною сполукою, утвореною напівпровідниковими елементами IV Періодичної таблиці. У природі цей матеріал зустрічається дуже рідко і в обмеженій кількості.

Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію і вуглецю є висока хімічна та температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

Технічний карбід кремнію виготовляють в електричних печах при відновленні двоокису кремнію (кварцового піску) вуглецем:



До температури 2000 °С утворюється кубічна  $\beta$ -модифікація SiC, при більш високій температурі – гексагональні  $\alpha$ -модифікації.

У печі утворюються зрощені пакети кристалів SiC, що отримали назву *друзи*. Більшість кристалів друза мають незначні розміри, однак, зустрічаються і кристали, що мають площу до 1,5÷2 см<sup>2</sup>. З друза шляхом дроблення отримують порошок карбиду кремнію. Кристали карбиду кремнію напівпровідникової чистоти отримують методом сублимації в печах з графітовими нагрівачами та екранами. Процес кристалізації проводять в атмосфері аргону при температурі 2400÷2600 °С. Отримувані кристали зазвичай мають пластинчасту форму.

Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. Політипізм  $\alpha$ -SiC обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів відносно іншого, хоча у всіх політипів зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожен атом кремнію в кристалічній ґратці знаходиться в тетраедричному оточенні атомів вуглецю, і навпаки. На даний час відомо більше 100 різних політипів SiC.

У різних політипів істотно відрізняються значення ширини забороненої зони та рухливості електронів. Управління політипізмом SiC являє собою складне технологічне завдання. Відтворення того чи іншого політипу залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від температури і швидкості росту, складу кристалізаційного середовища, типу легувальних домішок тощо.

На противагу електрофізичним властивостям, фізико-хімічні та хімічні властивості кристалів карбіду кремнію слабко залежать від структури політипу. Карбід кремнію відноситься до найтвердіших речовин. Він стійкий до окислення за температур понад 1400 °С. При кімнатній температурі карбід кремнію не взаємодіє ні з якими кислотами. При нагріванні він розчиняється в розплавах основ, а також реагує з ортофосфорною кислотою і сумішшю азотної та плавикової кислот ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ).

Електропровідність кристалів SiC при нормальній температурі домішкова. Тип електропровідності і забарвлення кристалів карбіду кремнію залежать від сторонніх домішок або визначаються надлишком атомів Si або C над стехіометричним складом. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний.

Домішки елементів V групи (N, P, As, Sb, Bi) і заліза в карбіді кремнію дають зелене забарвлення та електропровідність *n*-типу, елементи II (Ca, Mg) і III груп (B, Al, Ga, In) – блакитне і фіолетове забарвлення (в товстих шарах – чорне) та електропровідність *p*-типу. Надлишок Si приводить до електронної електропровідності SiC, а надлишок C – до діркової. Власна електропровідність карбіду кремнію спостерігається, починаючи з температури приблизно 1400 °С. Питома провідність порошкоподібного карбіду кремнію залежить від питомої провідності зерен вихідного матеріалу, ступеня стиснення порошку, напруженості електричного поля та температури.

Характерною особливістю карбіду кремнію є його здатність до *люмінесценції* у видимій області спектра. Використовуючи різні політипи, а також змінюючи домішковий склад монокристалів, в карбіді кремнію можна отримати люмінесценцію з будь-яким кольором випромінювання – від червоного до фіолетового. Ця властивість карбіду кремнію використовується для створення світлодіодів, тобто джерел випромінювання, що працюють за принципом інжекційної електролюмінесценції.

Найбільш широке поширення отримали світлодіоди жовтого випромінювання, одержані дифузією бору в карбід кремнію *n*-типу, легованого азотом. До недоліків SiC-світлодіодів відноситься невисока ефективність перетворення електричної енергії в світлову. Істотною їх перевагою є стабільність характеристик, практично повна відсутність деградації (незворотного погіршення властивостей). Це дозволяє використовувати світлодіоди з карбіду кремнію як світлові еталони та опорні джерела світла у вимірвальних пристроях.

Карбід кремнію використовують для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників частинок

високої енергії, які здатні працювати в хімічно-агресивних середовищах, польових транзисторів, НВЧ-діодів тощо.

Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

#### 4.4 Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

Тверді розчини дозволяють істотно розширити порівняно з елементарними напівпровідниками та напівпровідниковими сполуками набір електрофізичних параметрів, що визначають можливості застосування матеріалів в конкретних напівпровідникових приладах.

Серед алмазоподібних, у тому числі сполук типу  $A^{III}B^V$ , поширені тверді розчини заміщення (якщо атоми розчинника і розчиненої речовини ідентичні, то домішка проникає в кристалічну ґратку, в основному, по вакансіях, замінюючи вузли розчинника). В результаті утворюється твердий розчин заміщення і домішкові атоми мають велику ймовірність розчинності). Необхідними умовами утворення твердих розчинів є кристалохімічна подібність кристалічних ґраток сполук-компонентів. Найкраще вивчені потрійні тверді розчини, в яких заміщення відбувається лише по вузлах однієї з підґраток бінарної сполуки. Склад таких твердих розчинів прийнято характеризувати символами  $A_xB_{1-x}C$  та  $AC_yD_{1-y}$ , де А і В – елементи III групи, а С і D – елементи V групи. У формулі  $A_xB_{1-x}C$  індекс  $x$  визначає мольну частку сполуки АВ у твердому розчині. Якщо тверді розчини існують у всьому діапазоні концентрацій, то  $x$  може змінюватись від 0 до 1.

Особливий інтерес до твердих розчинів обумовлений можливістю плавного керування шириною забороненої зони напівпровідників шляхом зміни їх компонентного складу.

Відомо, що довжина хвилі  $\lambda$  рекомбінаційного випромінювання пов'язана з шириною забороненої зони  $E_3$  формулою:

$$\lambda = \frac{ch}{E_3} = \frac{1238}{E_3}, \quad (4.1)$$

де  $c$  – швидкість світла;

$\lambda$  – довжина хвилі, нм;

$E_3$  – ширина забороненої зони, еВ.

Оскільки довгохвильовий поріг чутливості ока відповідає  $\lambda = 700$  нм, то мінімальна ширина забороненої зони в напівпровідникових індикаторах за формулою (4.1) повинна приблизно дорівнювати 1,7 еВ. Такі матеріали IV групи, як германій або кремній, мають малу ширину забороненої зони  $E_3$  (германій – 0,7 еВ і кремній – 1,1 еВ). Оскільки відповідна довжина



хвилі рекомбінаційного випромінювання лежить в інфрачервоній області спектра, то такі матеріали не можна використовувати для індикації.

Для створення індикаторів широко використовуються тверді розчини потрійних сполук III–V груп періодичної системи  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Змінюючи значення  $x$ , можна регулювати  $E_g$  і отримувати матеріали з різноманітним кольором світіння.

Як і в металевих сплавах, ефекти статистичної неупорядкованості в кристалічній ґратці сильно впливають на питому теплопровідність напівпровідників, яка у твердих розчинів помітно нижча, ніж у бінарних сполуках. Наприклад, у твердих розчинів  $\text{GaAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  та  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  значення питомої теплопровідності приблизно менше, ніж у чистих кристалів  $\text{GaAs}$ .

Зміна ширини забороненої зони у твердих розчинів супроводжується відповідним зміщенням спектрів оптичного поглинання та пропускання, люмінесценції та фоточутливості. Зі зміною складу твердого розчину змінюються значення діелектричної проникності та показника заломлення, відбувається зміщення домішкових енергетичних рівнів. У ряді систем при певному співвідношенні між компонентами можна отримати якісно нове поєднання властивостей. Так, у твердих розчинах  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (з  $x$  та  $y$  порядку  $0,3 \div 0,4$ ) поєднується широка заборонена зона  $\Delta E > 1,7$  eV з високим квантовим виходом міжзонної випромінювальної рекомбінації. Такі матеріали використовуються для створення ефективних електролюмінесцентних джерел червоного випромінювання (світлодіодів та лазерів). Тверді розчини  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  з  $x = 0,5 \div 0,7$  мають ефективну люмінесценцію в жовто-зеленій області спектра.

Отримання однорідних твердих розчинів заданого складу є важким технологічним завданням. Звичайними методами кристалізації з розплаву вдається отримати однорідні полікристалічні зливки. Монокристалічні шари твердих розчинів осаджують виключно методами епітаксії.

Тверді розчини відкривають широкі можливості створення гетеропереходів та приладів на їх основі. Під гетеропереходом розуміють контакт двох напівпровідників з різною шириною забороненої зони. Для отримання гетеропереходів з властивостями ідеального контакту необхідно виконати ряд умов сумісності матеріалів за механічними, кристалохімічними та термічними властивостями. Вирішальним критерієм при виборі матеріалів контактної пари є відповідність періодів їх кристалічних ґраток та температурних коефіцієнтів лінійного розширення. Якщо компоненти гетеропари мають взаємну розчинність у всьому інтервалі концентрацій, то можна створювати гетеропереходи між хімічною сполукою AC та твердим розчином  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  на його основі. Це дозволяє плавно змінювати властивості матеріалів на контактній межі, що важливо при виготовленні ряду приладів оптоелектроніки – джерел та приймачів випромінювання. Серед напівпровідників типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  найкращими парами матеріалів для створення іде-

альних гетеропереходів є системи  $\text{GaAs} - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  та  $\text{GaSb} - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ . Переваги зазначених гетеропар полягають в тому, що період ґратки твердих розчинів  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  слабо залежать від складу і близький до періоду ґратки бінарних сполук (відповідно  $\text{GaAs}$  та  $\text{GaSb}$ ).

#### 4.5 Аморфні напівпровідники

Аморфний стан (від грецького *amorphous* – безформенний) – стан твердої речовини, в якому на відміну від кристалічного стану, частинки (атоми, іони, молекули) розміщені безладно і речовина ізотропна, тобто має однакові фізичні властивості в усіх напрямках. Для аморфного стану характерний так званий ближній порядок, який зумовлюється взаємодією частинок на близьких відстанях. Найбільш важливими характеристиками ближнього порядку є число найближчих сусідів і тип найближчих сусідів, а також просторове розміщення частинок навколо даного атома.

Із збільшенням відстаней закономірності у розміщенні частинок зникають. Тому аморфний стан можна розглядати як рідину з великим коефіцієнтом в'язкості, в якій відсутній обмін між найближчими частинками. Термодинамічно аморфний стан можна поділити на склоподібні матеріали, в яких при нагріванні спостерігається поступове розм'якшення і перехід в рідку фазу, причому цей процес носить зворотний характер (наприклад, аморфний кварц, скло, смоли), і аморфні матеріали, які при нагріванні переходять в кристалічний стан, не досягнувши температури плавлення. Аморфний стан, маючи меншу упорядкованість внутрішньої будови, характеризується при однакових температурах і тисках відповідно більшим об'ємом, більшою ентропією і більшою внутрішньою енергією, ніж кристали. Тому аморфна речовина термодинамічно є нестабільною і з часом приходить у більш стійкий метастабільний аморфний або кристалічний стан. При низьких температурах процес кристалізації проходить повільно і речовина може знаходитись в аморфному стані тривалий час (скло, аморфний кварц). Для аморфного стану характерно те, що його можна одержати при великих переохолодженнях.

Наприклад, шляхом конденсації молекулярних пучків на холодну підкладку або охолодженням невеликих порцій розплавленого матеріалу на масивній металевій болванці (для швидкого відбору тепла), яка знаходиться при низькій температурі. Іноді для одержання речовини в аморфний стан вводять аморфізувальні домішки (В, С, N, F та інші). Аморфні сплави мають більшу корозійну стійкість. В аморфному стані можуть знаходитись речовини найрізноманітнішої хімічної природи (атомні, іонні, молекулярні сполуки) і їх можна розділити на два основні класи: органічні і неорганічні. До органічних аморфних речовин відносяться як природні (каучук, смоли), так і штучно отримані високомолекулярні сполуки. До неорганіч-

них аморфних речовин відносяться: аморфний кварц, аморфний германій, халькогенідні і окисні стекла, металічні стекла тощо. За фізичними властивостями аморфні сплави можна умовно розділити на аморфні напівпровідники, металеві стекла і склоподібні матеріали.

Як синонім слів «аморфний» або «некристалічний» часто використовується термін «склоподібний». Але в деяких випадках «склоподібний» може означати певну термодинамічну фазу. Існування склоподібного стану з певною температурою склування було встановлено для деяких халькогенідів, однак це не відноситься до аморфних напівпровідників з тетраедричними зв'язками. Халькогенідне скло можна отримати з напівпровідникового розплаву шляхом швидкого охолодження (гартування) до температур, що лежать нижче температури склування. Гартування кремнію та подібних йому напівпровідників із розплаву в загальному випадку не може бути виконане зі швидкістю, що достатня для заморожування атомів в аморфному стані. Як правило, виникає полікристалічний стан.

Аморфні напівпровідники, які не можна приготувати безпосередньо з розплаву, зазвичай отримують у вигляді тонких плівок за допомогою різноманітних способів осадження атомів, таких як напилювання у вакуумі, іонне розпилення, хімічне осадження пари, плазмове осадження газів або електроосадження. Інколи використовується іонне бомбардування кристалів, в результаті якого виникає аморфний шар.

Аморфні напівпровідники поділяються на матеріали з тетраедричними зв'язками, що подібні кремнію, та халькогенідне скло. Миш'як належить до V групи Періодичної системи, що водночас створює міст між двома класами матеріалів.

**Дефекти в аморфному кремнії та пасивація.** Основним дефектом аморфного кремнію є наявність розірваних зв'язків. Спареність їх один з одним неможлива, однак існує можливість спарювання їх з іншими атомними орбіталями. Для цього зазвичай використовують водень, однак для процесу пасивації крім водню можна застосовувати кисень, азот, фтор тощо. На сьогоднішній день існує безліч методів пасивації аморфного кремнію воднем. У всіх випадках вважається, що водень пасивує розірвані зв'язки і це приводить до появи характерних властивостей, що притаманні тільки аморфному кремнію. Водень або інші добавки окрім пасивації станів відіграють і активну роль, збільшуючи, наприклад, заборонену зону (сплавлення з Si), перевищуючи чутливість процесів фотозбудження тощо. На даний час залишається відкритим питання про те, яка кількість водню необхідна для виявлення найбільш цікавих властивостей. Крім того, встановлено, що водень поглинається як слабкими, так і відновлюваними зв'язками.

Прикладами пристроїв, що реалізовані на аморфному кремнії, можуть слугувати використання аморфних шарів при розробці сенсорів фізичних величин, сонячних батарей тощо.

### **Задачі для самостійного розв'язування**

**Задача 1.** Час життя неосновних носіїв у полікристалічному германії, який очищено за методом направленої кристалізації, дорівнює 5 мкс, а в монокристалі, який отримано методом витягання з розплаву, – 300 мкс. Знаючи рухливість електронів  $\mu_n = 0,39 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , розрахуйте коефіцієнт дифузії електронів  $D \text{ (м}^2/\text{с)}$  при 300 К для германію та розрахуйте для обох зразків дифузійну довжину  $L \text{ (м)}$  електронів.

**Задача 2.** При напруженості електричного поля 100 В/м густина струму через напівпровідник  $6 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$ . Обчисліть концентрацію електронів провідності в напівпровіднику, якщо їх рухливість  $\mu_n = 0,375 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Дірковою складовою струму знехтувати.

**Задача 3.** Епітаксійний шар арсеніду галію, легованого сіркою, має при кімнатній температурі питомий опір  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом/м}$ . Обчисліть концентрацію донорів в шарі, якщо рухливість електронів  $0,8 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

**Задача 4.** Через пластину кремнію з питомим опором 0,01 Ом/м протікає електричний струм густиною  $10 \text{ мА/мм}^2$ . Знайдіть середню швидкість дрейфу електронів та дірок, якщо їх рухливості 0,14 та  $0,05 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

**Задача 5.** Власний питомий опір кремнію при 300 К дорівнює 2000 Ом, а рухливість електронів та дірок 0,14 та  $0,05 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Яку концентрацію носіїв струму має кремній?

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте фізико-хімічні та електричні властивості германію.
2. Охарактеризуйте фізико-хімічні та електричні властивості кремнію.
3. Наведіть технологію отримання карбіду кремнію та охарактеризуйте його фізико-хімічні властивості
4. В якому випадку отримують  $\alpha$  та  $\beta$  модифікації карбіду кремнію? В чому полягає між ними різниця. Яка властивість карбіду кремнію використовується для створення світлодіодів?
5. Поясніть суть терміна «тверді розчини заміщення», наведіть приклад їх практичного застосування.
6. Які матеріали називають аморфними? Поясніть це з точки зору фізико-хімічних властивостей.
7. Опишіть механізм адсорбції аморфного кремнезему.

## **5 ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ**

Усі технологічні методи вирощування монокристалів з рідкої фази можна розділити на дві групи: з власних розплавів та із розчинів.

## 5.1 Вирощування кристалів з рідкої фази

На сьогодні це найбільш поширений промисловий процес, тому що порівняно з іншими він має найвищу продуктивність. Вирощування кристалів з розплавів в однокомпонентних системах дозволяє одержати досить чисті кристали з високими швидкостями росту, що в 100 разів перевищують швидкості росту кристалів при вирощуванні їх іншими методами. Крім того, вирощування кристалів з розплавів потребує використання максимально можливих температур, що в ряді випадків може створювати проблеми в контролюванні температурних градієнтів, необхідних для вирощування кристалів високої структурної досконалості. Високі температури процесу потребують застосування установок більшої потужності і сприяють забрудненню розплаву, якщо він міститься в тиглі. Вирощування з розплаву є порівняно простим процесом стосовно матеріалів, які плавляться конгруентно, тобто дають розплав того ж складу, що і кристал, а також до матеріалів, що мають не високий тиск парів при температурі плавлення. В іншому випадку методика вирощування та апаратура процесу значно ускладнюється. Для вирощування монокристалів з розплаву використовуються різні методи.

В основі всіх їх лежить спрямована кристалізація розплаву, при якій зародження та ріст кристала при наявності переохолодження в розплаві здійснюються на одній фазовій межі і теплота від фронту кристалізації відводиться переважно в одному напрямку (рис. 5.1).

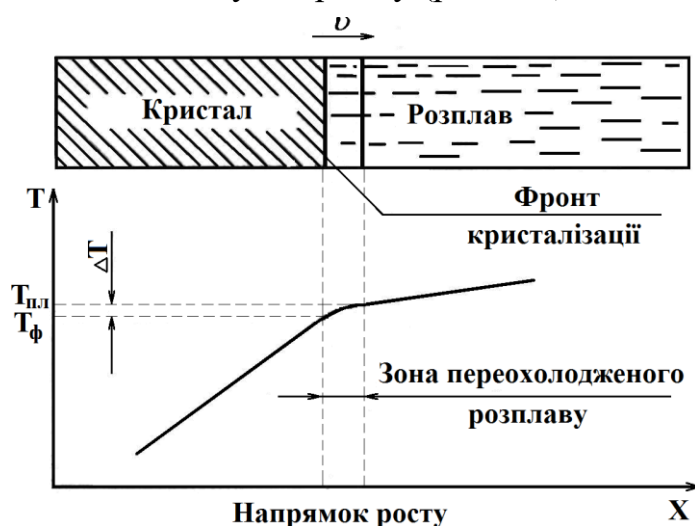


Рисунок 5.1 – Схема розподілення температури при вирощуванні кристала направленої кристалізації розплаву

Це дозволяє кристалізувати розплав у вигляді одного монокристала. Методи спрямованої кристалізації можна розділити на три групи: розплавляють всю заготовку та потім кристалізують її з одного кінця; кристаліза-

цію розплавленої заготовки здійснюють шляхом витягування з неї монокристала; послідовно в кожен момент часу розплавляють, а потім кристалізують тільки невелику зону заготовки. Першу групу методів називають методами нормально-спрямованої кристалізації, другу – методами витягування кристалів з розплаву, третю – методами зонного плавлення або зонної перекристалізації. Розглянемо основні методи з цих груп.

**Методи нормальної спрямованої кристалізації розплавів.** Спільним для всіх цих методів є ріст кристала в контактi зі стінками контейнера (тигля), що містить розплав. Створення переохолодження на фронті кристалізації і відповідно кристалізація в цих методах здійснюються переміщенням тигля з розплавом відносно нагрівача, що створює теплове поле з градієнтом температури, або переміщенням нагрівача відносно тигля. Можливе проведення процесу кристалізації і без механічного переміщення тигля або нагрівача, за рахунок охолодження тигля з розплавом в тепловому полі з температурним градієнтом. Процес нормальної спрямованої кристалізації може проводитися без застосування спеціальної затравки. У цьому випадку весь матеріал, що підлягає кристалізації, на початку процесу знаходиться в розплавленому стані. При охолодженні в області тигля, що опинилася при температурі, нижчій за температуру плавлення речовини, утворюється, як правило, декілька центрів кристалізації. З метою збільшення ймовірності росту тільки одного центра кристалізації використовуються конструкції тиглів (рис. 5.2), розташовані в тепловому полі як вертикально (рис. 5.2, а – г; метод Бріджмена), так і горизонтально (рис. 5.2, д).

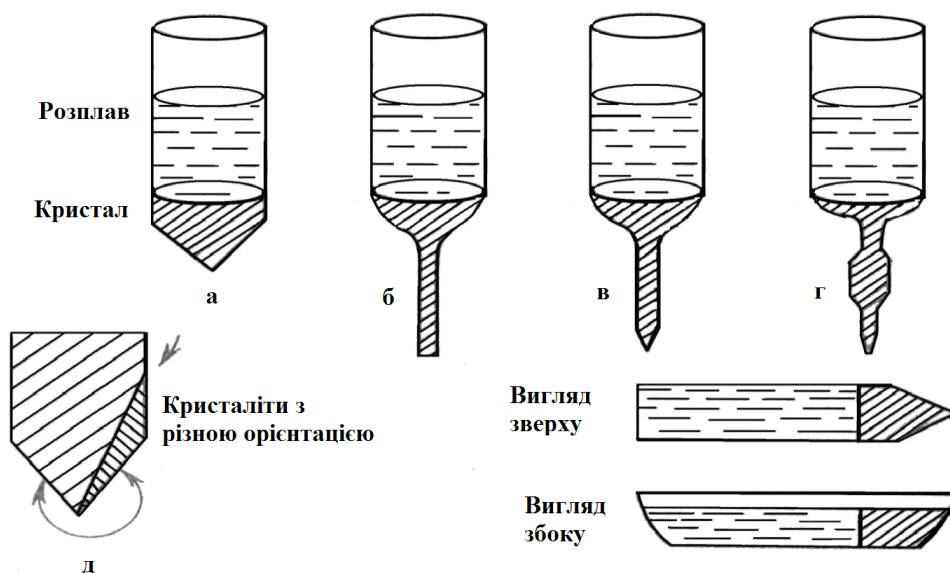


Рисунок 5.2 – Форми тиглів, що застосовуються для вирощування кристалів методом нормально направленої кристалізації

Для зменшення об'єму речовини, що підлягає кристалізації, одному кінцю тигля надається форма конуса (рис. 5.2, а). При охолодженні розплав у цій частині тигля за рахунок зменшення об'єму розплаву збільшується

ймовірність утворення одного центра кристалізації. У разі утворення кількох центрів один з них, що має найбільш сприятливу орієнтацію для росту, блокує ріст всіх інших. Аналогічний результат досягається наданням нижньому кінцю тигля форми капіляра (див. рис. 5.2, б, в). Можливі й інші конфігурації тиглів, що дозволяють забезпечити утворення одного центра кристалізації або в разі утворення кількох придушити ріст тих з них, які мають менш сприятливу орієнтацію (див. рис. 5.2, г). Застосування затравок при вирощуванні кристалів методами нормально-спрямованої кристалізації становить великі труднощі. Це пов'язано з недостатньо високою точністю вимірювання теплового поля печі і з неможливістю візуального спостереження за затравкою через непрозорість матеріалу тигля та стінок робочої камери. У результаті цього в початковий період процесу може відбуватися повне розплавлення затравки або вихідний матеріал не повністю розплавляється.

Обладнання для проведення процесу нормально спрямованої кристалізації: тигель заданої геометрії, виготовлений з матеріалу, хімічно стійкого до розплаву та газової атмосфери, в якій проводиться процес кристалізації; піч, що забезпечує створення заданого теплового поля; системи регулювання температури печі та механічного переміщення тигля або нагрівача.

Матеріал тигля не повинен сточуватися розплавом. У цьому випадку можливе вилучення вирощеного кристала без руйнування тигля, а також зводяться до мінімуму залишкові деформації і дефекти в ньому. Крім того, тигель повинен мати достатню термічну і механічну міцність. Для виготовлення тиглів найбільш часто застосовуються кварцове скло, оксид алюмінію, графіт, платина, а також оксид берилію, оксид магнію, діоксид цирконію, діоксид торію тощо.

Вирощування кристалів методом спрямованої кристалізації проводиться в печах при різних градієнтах температури. Якщо процес проводиться при механічному переміщенні тигля відносно нагрівача печі або навпаки, то бажаним є створення ізотермічних областей з перепадом температури між ними. Одна область вище, а інша – нижче температури плавлення речовини. Такий розподіл температури в печі дозволяє проводити відпалювання вирощуваного кристала. Ступінчастий розподіл температури досягається при використанні двох зонних печей з роздільним регулюванням температури і належною теплоізоляцією між зонами.

Метод нормально спрямованої кристалізації має важливе значення для отримання великих монокристалів ряду напівпровідникових і діелектричних матеріалів. Основним недоліком розглянутого методу є важкість отримання досконалих кристалів через відмінність у температурних коефіцієнтах лінійного розширення вирощуваного кристала і тигля.

**Методи витягування кристалів з розплавів.** Дані методи на сьогодні є найбільш поширеними при промисловому виробництві великих монокристалів напівпровідникових і діелектричних матеріалів з контрольованими та відтворюваними властивостями. Принцип методу витягування крис-

талів з розплавів вперше був запропонований Чохральським в 1916 р. Зараз вже існує значна кількість різних модифікацій даного методу, проте всіх їх об'єднують під загальною назвою метод Чохральського.

Суть методу полягає в тому, що вихідний матеріал (у вигляді порошку або шматків полікристалів), що пройшов стадію ретельного очищення, завантажують в тигель і нагрівають до розплавленого стану. Процес проводиться в герметичній камері у вакуумі або в нейтральній (інертній), окислювальній або відновній атмосфері. Потім затравочний кристал, з необхідною кристалографічною орієнтацією розміром в декілька міліметрів, встановлений в охолоджуваній кристалотримач, занурюється в розплав. Після часткового оплавлення кінця затравки і досягнення певного температурного режиму починається витягування таким чином, щоб кристалізація розплаву походила від затравочного кристала. Діаметр кристала регулюють підбором швидкості витягування або нагріванням розплаву, а також обома чинниками одночасно.

Розглянемо детально основні стадії технологічного процесу вирощування монокристала.

Безпосередньо перед початком вирощування кристала проводять витримку розплаву при температурі, трохи вищій за температуру плавлення. Така витримка необхідна для очищення розплаву від ряду летких домішок, які, випаровуючись з розплаву, осаджуються на холодних частинах камери. Після такого очищення розплаву прогрівують затравку шляхом витримки її над розплавом при якомога вищих температурах. Ця операція необхідна для того, щоб запобігти термоудару у момент контакту холодної затравки з поверхнею розплаву. Термоудар затравки призводить до суттєвого збільшення в ній щільності дислокацій, які проростають у вирощуваному кристалі, погіршуючи його структурну досконалість. Крім того, якості затравки приділяють особливу увагу, оскільки її структурна досконалість визначає досконалість вирощуваного кристала. Затравки вирізають з монокристалів з мінімальною щільністю дислокацій. Поверхневі порушення, що виникли при вирізанні, видаляють хімічним травленням і поліруванням.

Після прогрівання затравки її кінець занурюють у перегрітий розплав і частково оплавляють з метою видалення поверхневих дефектів і забруднень. Схема вирощування кристала методом витягування із розплаву подана на рис. 5.3.

На початковій стадії витягування після оплавлення затравки проводять формування шийки монокристала, що являє собою тонкий і довгий монокристал. При цьому діаметр шийки не повинен перевищувати лінійного розміру поперечного перерізу затравки, а довжина повинна становити кілька її діаметрів. Формування шийки виконують з одночасним зниженням температури розплаву з великою лінійною швидкістю і відповідно при великих осьових градієнтах температури.



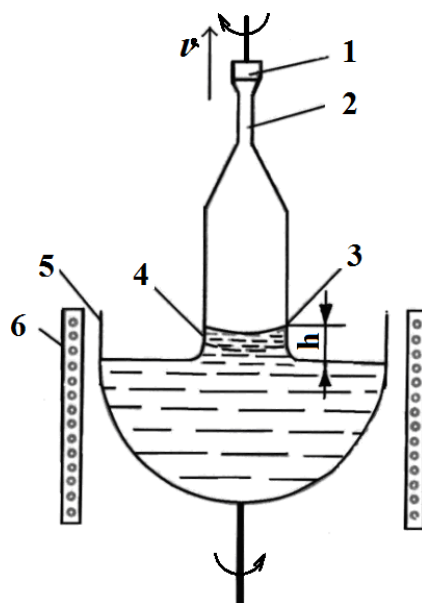


Рисунок 5.3 – Схема вирощування кристала методом витягування із розплаву: 1 – затравка; 2 – шийка кристала; 3 – фронт кристала; 4 – переохолоджена область кристала; 5 – тигель; 6 – нагрівач

Після операції формування шийки здійснюють ріст монокристала від розмірів шийки до номінального діаметра зливка, тобто здійснюють вихід на діаметр. На даній стадії технологічного процесу для запобігання виникненню термічних напружень і відповідно запобігання збільшенню щільності дислокацій кут росту необхідно робити досить малим. Після виходу на діаметр умови вирощування кристала стабілізуються з метою отримання монокристалічного зливка постійного діаметра і високої структурної досконалості. Основна роль на даному етапі належить тепловим умовам процесу, оскільки вони визначають градієнти температури в кристалі та розплаві, від яких залежать форма фронту кристалізації, розміри переохолодженої області розплаву поблизу фронту кристалізації, діаметр і швидкість росту кристала, термічні напруги в ньому тощо.

Процес вирощування кристала завершується відривом його від розплаву. Перед відривом діаметр кристала плавно зменшують, створюючи зворотний конус для того, щоб запобігти тепловому удару, що призводить до збільшення дислокацій в кінцевій частині кристала.

Охолодження вирощеного кристала проводять досить повільно для того, щоб запобігти утворенню в ньому термічних напруг і дислокацій. Для цього після відриву монокристал піднімають на невелику відстань над розплавом і повільно зменшують температури нагрівача.

Переваги методів витягування кристалів з розплаву порівняно з методами нормально спрямованої кристалізації такі: кристал зростає у вільному просторі, не відчуваючи ніяких механічних впливів з боку тигля, при цьому розміри зростаючого кристала можна досить довільно змінювати в ме-

жах конструкції установки. Крім того, є можливість візуально спостерігати за процесом росту кристала, що витягується. Це дозволяє зіставляти результати дослідження одержуваних кристалів з умовами їх вирощування і оптимізувати технологічний процес.

Методами витягування з розплаву вирощують монокристали більшості напівпровідникових матеріалів, що мають не надто високі тиски парів леткого компонента (як, наприклад, у нітридів напівпровідникових сполук групи  $A^{III}B^V$ ).

**Методи зонного плавлення.** Поряд з широким застосуванням методів зонного плавлення для глибокого очищення матеріалів ці методи є важливими і для вирощування монокристалів напівпровідників та діелектриків. Крім того, одночасно з вирощуванням кристалів вони забезпечують їх однорідне легування. На рис. 5.4 схематично подані найпростіші варіанти вирощування кристалів методом зонного плавлення. У методі горизонтального зонного плавлення матеріал, що підлягає кристалізації, розміщується в тиглі. До матеріалу тигля в даному випадку висувуються ті ж вимоги, що і в методі нормально спрямованої кристалізації.

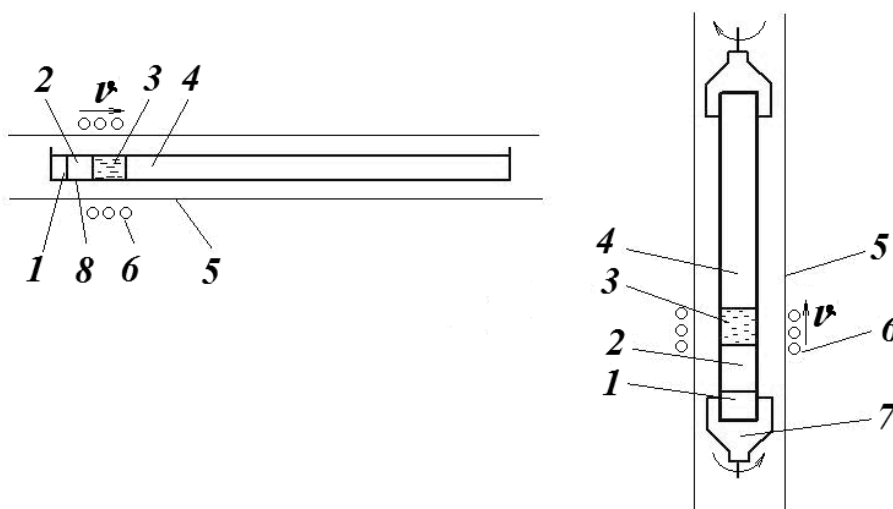


Рисунок 5.4 – Схема вирощування кристала методом зонного плавлення: а – горизонтальне зонне плавлення; б – вертикальне безтигельне зонне плавлення (1 – затравка; 2 – кристал; 3 – розплавлена зона; 4 – початковий матеріал; 5 – стінки герметичної камери; 6 – індуктор; 7 – кристалотримач; 8 – тигель)

Вирощування кристалів методами зонного плавлення здійснюється з використанням монокристалічної затравки, яка розміщується в одному з кінців тигля. У початковий момент процесу розплавлена зона створюється на межі затравка–вихідний матеріал. При цьому проводиться часткове розплавлення монокристалічної затравки. Переміщення розплавленої зони через вихідний матеріал від затравки до іншого кінця тигля забезпечує ріст монокристала. До числа важливих переваг кристалізації методом зонного

плавлення належить можливість вирощування кристалів без використання тиглів – методом плаваючої зони (рис. 5.4, б). У цьому випадку не відбувається забруднення розплаву за рахунок розчинення в ньому матеріалу тигля, а також у вирощеному кристалі не виникають дефекти внаслідок відмінності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і стінок тигля. Метод плаваючої зони широко застосовується при вирощуванні особливо чистих монокристалів напівпровідників і діелектриків, а також матеріалів з високою температурою плавлення, що мають в розплавленому стані високу реакційну здатність.

Залежно від питомого електричного опору вихідного матеріалу формування розплавленої зони здійснюється за допомогою високочастотного нагрівання, електронно-променевого нагрівання, сфокусованим випромінюванням джерела променистої енергії. Високочастотне нагрівання важливіше, оскільки воно забезпечує ефективне перемішування розплаву і, отже, вирівнювання його складу.

Рух зони уздовж зразка здійснюється його переміщенням відносно джерела нагрівання або переміщенням джерела нагрівання відносно зразка.

Суттєво підвищити діаметр монокристала, вирощуваного безтигельним зонним плавленням, можна шляхом використання індуктора, діаметр якого менший діаметра стрижня, що проплавляється (рис. 5.5).

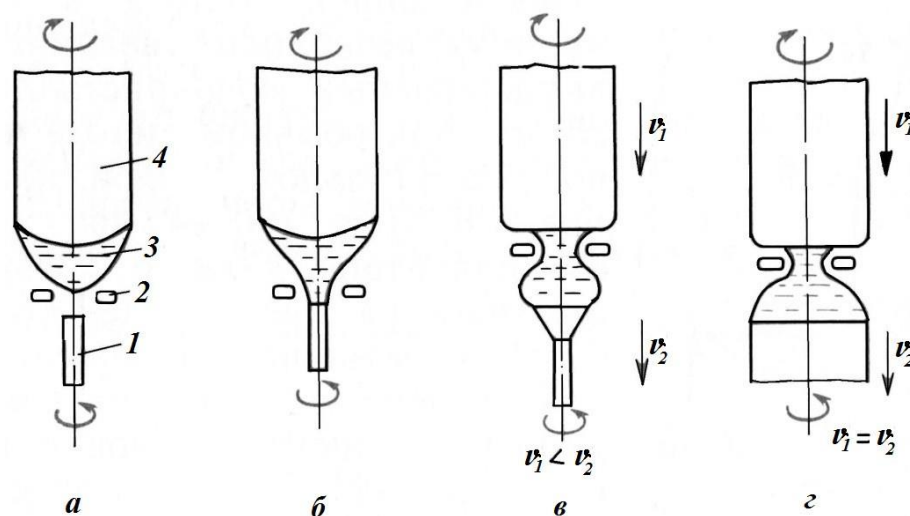


Рисунок 5.5 – Етапи процесу вирощування кристала безтигельного зонного плавлення, коли діаметр індуктора менший діаметра стрижня, що плавиться ( $v_1$ ,  $v_2$  – швидкості руху стрижня і затравки, відповідно): а – створення краплі розплаву; б – змочування затравки; в – вихід на діаметр; г – вирощування кристала постійного діаметра

Метод полягає в тому, що стрижень 4, який переплавляється, закріплюється у верхньому тримачі. Співвісно з верхнім тримачем знизу розташовується монокристалічна затравка 1.

На нижньому кінці стрижня за допомогою індуктора 2 створюється крапля розплаву 3, яка утримується на стержні за рахунок сил поверхневого натягу. До утвореної краплі підводиться затравка до зіткнення з розплавом і повного її змочування. Далі індуктор переміщається відносно стрижня вгору, у результаті чого під індуктором розплав кристалізується на затравці, утворюючи монокристал, а над індуктором стрижень розплавляється. Верхній і нижній тримачі обертаються в протилежних напрямках, що сприяє перемішуванню розплаву і вирощуванню кристала циліндричної форми.

Застосування даного методу в технології кремнію дозволило збільшити діаметр вирощуваних монокристалів від 20÷25 мм при звичайному методі вертикально-безтигельного зонного плавлення до 100 мм при використанні індуктора, діаметр якого менший діаметра стрижня, який проплавляється.

**Вирощування кристалів з розчинів.** Перевагою методів вирощування кристалів з розчинів є те, що процес проводиться за значно нижчих температур, ніж кристалізація з чистих розплавів. Крім того, низькі температури процесу часто дозволяють одержувати більш чисті і досконалі за структурою монокристали.

Відповідно до цього розчинник повинен задовольняти такі вимоги: суттєво знижувати температуру процесу вирощування кристала і при цьому мати достатньо малий тиск власних парів; не забруднювати вирощуваний кристал, тобто мати малий коефіцієнт розподілу; бажано, щоб його атоми в кристалі були нейтральною домішкою. Підібрати розчинник, що задовольняє ці вимоги, дуже важко.

При кристалізації з розчину процес росту кристала складається зі стадій: розчинення вихідних компонентів; дифузії їх через рідку фазу розчину до фронту кристалізації; осадження на фронті кристалізації; розсіювання теплоти кристалізації.

При дуже низькій розчинності вихідних компонентів в розчиннику, швидкість масопереносу буде дуже малою, відповідно буде мала і швидкість росту кристала (десяті–соті долі міліметра на добу), що є економічно недоцільним. Тому для підвищення розчинності речовини, що кристалізується, в розчин додають компоненти, які реагують з цією речовиною. Ці компоненти зазвичай називають мінералізаторами (комплексоутворювачі). Вирощування кристалів з розчинів можна проводити без спеціально введених затравок шляхом спонтанного утворення і зростання центрів кристалізації (масова кристалізація) або контрольоване зростання на затравці.

У найбільш простому випадку, при масовій кристалізації, перенасичення, необхідне для зародження і росту кристалів, створюють випаровуванням розчинника або повільним охолодженням насиченого розчину. Діапазон швидкостей охолодження залежно від обсягу, концентрації розчину і температури початку кристалізації досить широкий і становить від десятих часток градуса до кількох градусів на годину. У цьому випадку, вна-

слідок самовільного утворення центрів росту, неможливо контролювати процес росту індивідуальних кристалів. У результаті, при масовій кристалізації, отримують порівняно дрібні кристали, які сильно відрізняються за розмірами і морфологічними особливостями. Такі кристали мають порівняно високу концентрацію дефектів і суттєво неоднорідний характер розподілу домішок. З цих причин метод масової кристалізації не може вважатися перспективним для керованого отримання великих, досконалих і однорідних монокристалів напівпровідникових та діелектричних матеріалів. Значно більші перспективи мають методи вирощування кристалів з використанням затравок. Вирощування великих монокристалічних зливків з розчинів на затравках проводиться методами, аналогічними кристалізації з власних розплавів: нормально спрямованої кристалізації, витягуванням з розчину, зонної перекристалізації. Проте технологічна апаратура в цих випадках ускладнюється пристроями для забезпечення рівномірної подачі вихідних матеріалів в зону кристалізації.

## 5.2 Вирощування кристалів з газової фази

Вирощування кристалів з газової фази здійснюють кількома методами, які умовно можна об'єднати в дві групи: методи, основані на чисто фізичній конденсації, і методи, що допускають участь хімічної реакції, продуктом якої є речовина, що кристалізується. У першій групі найважливішим є метод, оснований на процесі сублімації–конденсації, а друга група оснований на методах хімічного синтезу в зоні кристалізації за рахунок розкладу (або відновлення) газоподібних хімічних сполук та хімічного транспорту.

Серед монокристалів найважливіших матеріалів електронної техніки, одержуваних газофазними методами, в першу чергу слід назвати сполуки  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  та карбід кремнію.

Вирощування кристалів з газової фази, як і з рідких розчинів, можна проводити при порівняно низьких температурах, істотно нижчих за температуру плавлення матеріалу. Методами вирощування кристалів з газової фази можна отримувати кристали практично будь-яких речовин, проте найбільшу важливість ці методи мають при отриманні монокристалів тугоплавких матеріалів, сполук, що інконгруентно плавляться, а також речовин, схильних до поліморфізму, коли необхідно отримати кристали низькотемпературної поліморфної модифікації.

Кристалізацію методом сублімації–конденсації застосовують для вирощування кристалів речовин, коли кристали цих матеріалів складно виростити іншими газофазними методами (наприклад, внаслідок високої реакційної здатності хімічних сполук). Вирощування кристалів методом сублімації–конденсації проводять у замкнутих (в деяких випадках «квазізамкнених») або проточних системах. *Замкнута система* найпростіше створюється у відпаяній кварцовій ампулі. Для тугоплавких речовин можуть бути використані запаяні тиглі з корунду або тугоплавких металів, але в ряді

випадків ці матеріали не можуть бути використані для створення тиглів через хімічну взаємодію з компонентами речовини, що кристалізується. Тоді тиглі роблять з інших матеріалів (наприклад, графіту, скловуглецю) негерметичними, але так, щоб швидкість витоків парів з тигля можна було знехтувати. Такі системи називають квазізамкнутими.

При вирощуванні кристалів у *проточних системах* пари вихідної речовини переносяться в зону кристалізації потоком інертного газу.

У всіх методах вирощування кристалів з газової фази можна проводити як при спонтанному утворенні центрів кристалізації (наприклад, на стінках реактора), так і при використанні затравок. При спонтанній кристалізації розміри одержуваних кристалів, з точки зору їхнього промислового використання, невеликі. Це обумовлено малими швидкостями росту кристалів з газової фази (десяті–соті частки міліметра за годину), труднощами управління зародженням кристалів (особливо при масовій кристалізації), складнощами стабілізації умов вирощування протягом тривалого часу та інші. За відсутності затравок залежно від умов кристалізації (перенасичення, домішок, газодинаміки) утворюються голчасті кристали, пластинчасті або полікристалічні зростки.

У ряді випадків, використовуючи беззатравочну кристалізацію, вдається отримувати достатньо великі монокристали (рис. 5.6).

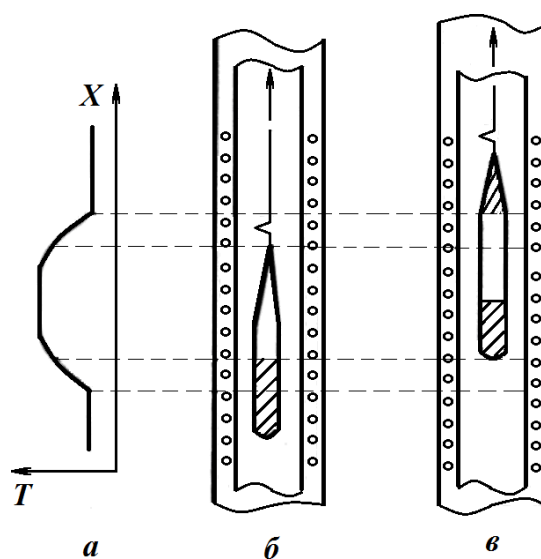


Рисунок 5.6 – Вирощування кристала з використанням хімічної транспортної реакції в ампулі: *a* – температурний профіль за висотою печі; *б* – положення ампули на початку витягування; *в* – наступна стадія процесу

Речовина, яка підлягає перекристалізації через газову фазу (сублімації–конденсації або за допомогою зворотних хімічних транспортних реакцій), поміщається (спільно з реагентом–переносником) у кварцову ампулу, вер-

хня частина якої витягнута у вигляді конуса. В конусі вживають заходів для забезпечення переважного росту одного з декількох спонтанно утворених зародків кристалізації. Ампулу потім протягують через піч з температурним градієнтом, при цьому конус вводять першим в зону найбільш високої температури, а це очищає внутрішню поверхню ампули за рахунок винесення основної частини кристалічних зародків, що знаходилися на стінках, наприклад у вигляді пилу вихідного завантаження. При подальшому переміщенні ампули в зону найвищої температури потрапляє нижній кінець ампули, при цьому конус виявляється менш нагрітим. В цей час починається процес сублімації–конденсації або хімічного переносу з осадженням речовини у верхній частині ампули. Гострий конус ампули сприяє зростанню кристала лише від одного з виниклих зародків кристалізації. Інші кристалічні зерна виклинюються. Цим методом у ряді випадків вдається виростити досить великі монокристали, однак труднощі вирощування кристалів із заданою орієнтацією ускладнюють його широке використання.

### **5.3 Вирощування профільованих монокристалів**

До профілізації відносяться методи вирощування кристалів, що дозволяють поряд з досягненням заданих структурних та електрофізичних властивостей забезпечити отримання кристалів найбільш раціональної геометричної форми для виготовлення на їх основі відповідних приладів.

Вирощування профільованих кристалів напівпровідників і діелектриків проводиться з метою:

1. Зниження втрат, особливо дорогих дефіцитних матеріалів при нарізанні їх на заготовки для виготовлення приладів та шліфуванні (особливо актуальною для ряду напівпровідникових матеріалів). При механічній обробці кристалів напівпровідників, вирощених методом витягування з розплаву, спрямованою кристалізацією, втрати становлять 70÷90%;

2. Зниження трудомісткості механічної обробки кристалів. Особливо для кристалів, важкооброблюваних матеріалів, що мають високу твердість;

3. Одержання кристалів із заданими електрофізичними та геометричними параметрами виходячи з вимог, що висуваються до приладів, які виготовляються на їх основі. Наприклад, при виготовленні ряду приладів і пристроїв потрібні кристали певної геометричної форми: диски великого діаметра для виготовлення лінз (для інфрачервоної оптики), циліндричні зливки для виготовлення деяких типів водоохолоджуваних силових діодів, ниткоподібні та стрічкові кристали для тензодатчиків тощо. Крім того, профілювання кристалів тісно пов'язане з їх електрофізичними і структурними властивостями, тому при використанні таких кристалів необхідно враховувати їх специфічні властивості;

4. Створення умов для автоматизації та розробки безперервних процесів виробництва як матеріалів, так і приладів на їх основі. Цьому сприяють

задана форма вирощуваних кристалів, відтворюваність розмірів, скорочення числа операцій, пов'язаних з обробкою матеріалу, можливість формування областей легованих різними домішками в процесі вирощування профільованих кристалів.

Вирощування профільованих кристалів, формоутворення меніска розплаву, було вперше запропоновано радянським ученим А. В. Степановим в 1938 р. Даний спосіб формування (спосіб Степанова) застосовується для вирощування монокристалів у формі стрічок, пластин тощо.

*Принцип формування профільованих кристалів сформульовано так:* форма чи елемент форми, яку бажано отримати, створюється в рідкій фазі за рахунок різних ефектів, що дозволяють рідині зберегти форму; сформований так об'єм рідини переводять у твердий стан у результаті підбору певних умов кристалізації. Степановим було запропоновано формувати меніск за допомогою спеціальних формоутворювачів, що розміщуються в розплаві так, щоб меніск розплаву виступав над отвором у поплавці, що знаходиться на поверхні розплаву і виготовленому з матеріалу, що не сточується розплавом. Формоутворення меніска може здійснюватися також за допомогою височастотного електромагнітного поля.

Формувальний пристрій у загальному випадку дозволяє управляти геометрією і тепловими полями розплаву, що прилягає до області кристалізації кристала, що витягується. Крім того, формоутворювач дозволяє в деяких межах управляти розподілом домішок в кристалі.

Швидкість зростання профільованих кристалів за способом Степанова може становити  $1 \div 10$  мм/хв.

На рис. 5.7 подана схема вирощування стрічкового монокристала із фасонної лунки поплавця, виготовленого з кварцу, в яку розплав надходить з тигля через капіляр.

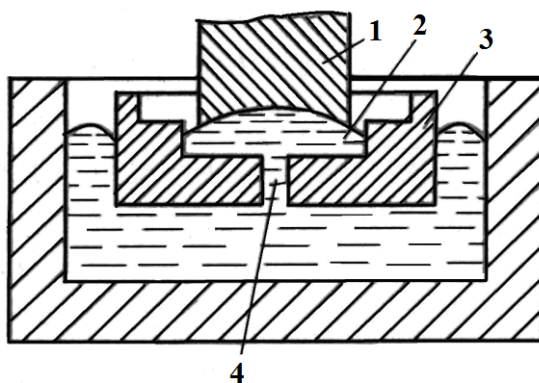
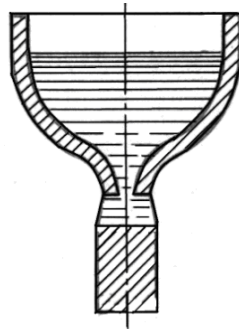


Рисунок 5.7 – Витягування монокристала із заданою формою поперечного перерізу фасонної лунки плаваючого тигля з капілярним каналом: 1 – монокристал, що витягується; 2 – розплав; 3 – плаваючий тигель; 4 – капілярний канал

На рис. 5.8 подана схема вирощування монокристалів напівпровідникових матеріалів за способом Степанова через вузький отвір у дні тигля.



Крапля розплаву, з якого відбувається кристалізація, утримується між зростаючим кристалом і тиглем силами поверхневого натягу.



Ринок 5.8 – Вирощування монокристала через вузький отвір у дні тигля

Спосіб Степанова може бути застосований для вирощування не тільки тонких та довгих дротів і стрічок, а й монокристалів різної іншої форми, зокрема з великою площею поперечного перерізу. Такі кристали ряду напівпровідникових і діелектричних матеріалів широко використовуються в оптиці, мікроелектроніці тощо.

Одним з головних факторів, що визначають якість вирощуваних за способом Степанова кристалів, є теплові поля в області кристалізації. Теплові поля значно впливають на стійкість формоутворення, геометрію, структурні та електрофізичні властивості вирощуваного кристала. Для виключення можливості спонтанної кристалізації в розплаві, особливо в зоні верхнього краю формоутворювача, необхідне надійне перегрівання всього об'єму розплаву. І нарешті, для вирощування досконалих за структурою кристалів теплове поле поблизу фронту кристалізації має бути строго заданим. Необхідно забезпечити точність підтримки теплових умов протягом усього процесу вирощування кристала за допомогою системи автоматичного регулювання температурного режиму. Досконалість вирощуваних монокристалів визначається також стабільністю швидкості вирощування та виключенням вібрації.

При вирощуванні за способом Степанова монокристалів германію для виготовлення формоутворювача найбільш часто застосовується графіт. Графіт не сточується розплавом германію та не забруднює вирощувані кристали домішками завдяки тому, що промисловість випускає графіт напівпровідникового ступеня чистоти. Формоутворювачі для вирощування профільованих монокристалів германію можуть бути виготовлені також з кварцу, на поверхню якого наноситься тонка плівка сажі.

Більш складною проблемою є вибір матеріалу формоутворювача для вирощування профільованих монокристалів кремнію. Труднощі вибору матеріалу формоутворювача пов'язані з винятково високою хімічною реакційною здатністю кремнію при температурі плавлення. З великої кількості

ті випробуваних матеріалів (карбід кремнію, нітриди бору, титану, цирконію, танталу тощо) задовільні результати були отримані при виготовленні формоутворювачів зі щільного нітриду бору.

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте метод нормально спрямованої кристалізації.
2. Охарактеризуйте метод витягування кристалів з розплаву.
3. Охарактеризуйте методи зонного плавлення.
4. Який технологічний прийом використовують в методі зонного плавлення для збільшення діаметра вирощуваного монокристала?
5. Які вимоги висуваються до матеріалу тигля при використанні методів нормально спрямованої кристалізації розплавів та тигельного зонного плавлення?
6. Охарактеризуйте вирощування кристалів з розчинів.
7. Які вимоги висуваються до розчинника при вирощуванні кристалів з розчинів?
8. Охарактеризуйте вирощування кристалів з газової фази.
9. Які технологічні системи використовують для вирощування кристалів методом сублімації–конденсації?
10. Охарактеризуйте вирощування профільованих матеріалів.
11. В чому полягає принцип формування профільованих кристалів за способом Степанова?
12. Які фактори визначають якість вирощуваних монокристалів за способом Степанова?
13. Які використовують матеріали формоутворювача для вирощування профільованих монокристалів кремнію та германію?

## **6**

### **ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ**

В електронній техніці, радіотехніці і приладобудуванні застосовують безліч різних діелектриків. За функціями, виконуваними в апаратурі та приладах, їх можна поділити на електроізоляційні та конденсаторні матеріали (пасивні діелектрики) і керовані матеріали (активні діелектрики). Електроізоляційні матеріали використовують для створення електричної ізоляції, яка оточує струмоведучі частини електричних пристроїв і відокремлює один від одного елементи схеми або конструкції, які знаходяться під різними електричними потенціалами.

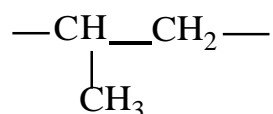
Застосування діелектриків в конденсаторах дозволяє отримувати потрібні значення ємності, а в деяких випадках забезпечує певний характер залежності цієї ємності від зовнішніх факторів. Діелектрик конденсатора може запасати, а потім віддавати в коло електричну енергію (ємнісний накопичувач). Іноді конденсатор використовують для поділу кіл постійного і змінного струмів, для зміни кута фазового зсуву і так далі. Деякі діелектрики застосовують як для створення електричної ізоляції, так

і як конденсаторні матеріали (наприклад, слюда, кераміка, скло, полістирольні та інші плівки). Проте, вимоги до електроізоляційних і конденсаторних матеріалів істотно різняться. Якщо від електроізоляційного матеріалу потрібна невисока відносна діелектрична проникність  $\epsilon$  і великий питомий опір, то діелектрик конденсатора, навпаки, повинен мати високе значення  $\epsilon$  і мале значення тангенса кута діелектричних втрат. Роль діелектрика в конденсаторі також не можна вважати активною, але конденсатор вже є функціональним елементом в електричній схемі.

Конденсатори з керованими (активними) діелектриками можуть бути використані для посилення сигналів за потужністю, створення різних перетворювачів, елементів пам'яті, датчиків ряду фізичних процесів і генерації коливань.

## 6.1 Полімери

Речовини, молекулярна маса яких перевищує 5000, називають високомолекулярними сполуками або полімерами. Полімерні сполуки, що мають меншу, ніж 5000, молекулярну масу, називають олігомерами. Молекули полімерів і олігомерів складаються з структурних одиниць – ланок, які повторюються. Наприклад, молекула синтетичного полімеру – поліпропілену, складається з ланок:



крохмаль – з ланок  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , що можна подати формулою  $(L)_n$ , де  $n$  – кількість ланок полімеру.

Молекулярна маса  $(L)_n$  полімеру визначається за виразом:

$$M = M_0 \cdot n,$$

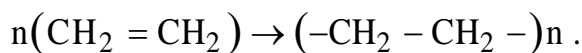
де  $M_0$  – молекулярна маса ланки, у вуглецевих одиницях.

Макромолекули полімерів утворюються у природі, наприклад, білки, вуглеводи тощо. Інші добувають синтетично – шляхом з'єднання між собою великого числа молекул низькомолекулярної речовини.

### *Добування полімерів*

Розрізняють два методи синтезу полімерів із низькомолекулярних сполук – мономерів: 1) полімеризація; 2) поліконденсація. Полімеризацією називають процес синтезу полімерів, за якого об'єднання мономерів відбувається за рахунок розриву одного з подвійних або потрійних зв'язків і без змін елементарного складу.

Отже, при реакціях полімеризації не виділяються низькомолекулярні речовини, а тому елементарний склад полімеру, порівняно з мономером, не змінюється. Класичним прикладом добування полімеру шляхом реакції полімеризації може служити реакція добування поліетилену:



Усі сполуки, молекули яких мають не менше двох функціональних груп, здатні до реакції поліконденсації. Це означає, що реакція поліконденсації визначається функціональними групами.

### **Будова молекул полімерів**

За будовою молекул полімери поділяють на лінійні, сітчасті та просторові.

Лінійні полімери – це довгі ланцюгові молекули, які нагадують нитки. Скелет полімеру складається з атомів карбону, які сполучені між собою ковалентними зв'язками. Оскільки ковалентні зв'язки мають певні напрямки, атоми карбону розміщуються на вершинах ламаної лінії на відстані між сусідніми атомами 1,54 Å, а хімічні зв'язки від атома карбону направлені під кутом  $109^\circ 28'$ , який називається валентним кутом. За такою схемою кожного атома карбону використані дві одиниці валентності, а інші дві можуть бути використані для зв'язку з атомом водню, що властиво для поліетилену. Ці дві одиниці валентності можуть насичуватись іншими атомами або групами атомів: –ОН – гідроксильними, –COOH – карбоксильними, аміногрупами –NH<sub>2</sub> та радикалами. Зростання ланцюга у напрямку двох або трьох зв'язків зумовлює утворення розгалужених полімерів (рис. 6.1).

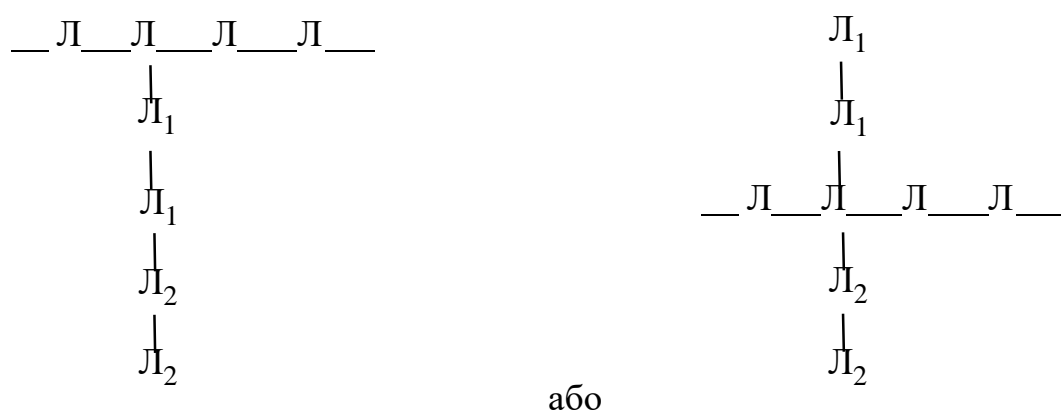


Рисунок 6.1 – Схема структури полімерів

Отже, від головного ланцюга макромолекули відходять розгалуження, які відрізняються або за будовою, або за складом від основного ланцюга.

Якщо лінійні ланцюги макромолекули полімеру з'єднуються містковими хімічними зв'язками, утворюються сітчасті полімери. Ці зв'язки можуть виникати безпосередньо між атомами вуглецю або за допомогою інших атомів, наприклад, сірки. У випадку, коли з'єднання молекул полімеру або процес поліконденсації відбувається в трьох напрямках, утворюється тривимірна структура макромолекули. Такі полімери називають просторовими. Вони досить міцні і мають цікаві фізико-хімічні властивості.

### ***Фізико-хімічні властивості полімерів***

Будова молекул полімерів та їх надмолекулярна структура сильно впливають на фізико-хімічні властивості полімерів. До таких властивостей належать деформація, механічна й електрична міцність, діелектрична проникність, електропровідність, тангенс кута втрат, розчинність тощо. Фізичні стани полімеру можна виявити шляхом деформації, тобто досліджуючи залежність деформації від температури  $\varepsilon = f(T)$ . Усі тіла під дією зовнішньої сили деформуються, змінюють свою форму, розміри. Сила, що діє на тіло, спричинює деформацію, яка здійснюється через зміну міжатомних або міжмолекулярних відстаней.

Особливі властивості полімерів виявляються під час вивчення їх електричних властивостей – наприклад, полімери здатні електризуватися. Тіла, що зберігають постійне електричне поле, називають електретами. Вперше електрети були отримані шляхом дії сильного електричного поля на розплавлені полімери. За таких умов макромолекули полімеру набувають від'ємних і додатних зарядів. Якщо такий полімер швидко охолодити до склоподібного стану, такий порядок зарядів у полімері зберігатиметься. При деформації цього полімеру, наприклад, під дією звука, заряди переміщатимуться, що викличе струм у колі, в який включено електрет.

Важливою характеристикою полімерів є діелектричні втрати. Діелектричними втратами називають розсіювану електричну потужність  $P$ , яка в полімері перетворюється на теплоту при дії електричного поля:

$$P = UI = U^2 \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta ,$$

де  $U$  – напруга електричного поля;

$I$  – густина струму;

$\omega$  – циклічна частота;

$C$  – ємність;

$\delta$  – кут діелектричних втрат.

Кут втрат

$$\delta = 90^\circ - \varphi ,$$

де  $\varphi$  – кут зсуву фаз між струмом і напругою у колі змінного струму.

Втрати  $tg\delta$  в якісних полімерах незначні і тим менші, чим більша діелектрична проникність полімеру. Релаксаційні втрати полімерів зумовлені порушенням теплового руху частинок під впливом зміни електричного поля.

## 6.2 Пластичні маси

Пластичні маси – це різні композиції на основі полімерів або чисті полімери, тобто пластичні маси можуть складатися повністю з полімеру. Прикладом може бути поліетилен, поліпропілен, тетрафторполіетилен та інші. Однак здебільшого пластична маса містить 20÷70% полімеру, який є зв'язуючою речовиною, решту 80÷30% становлять наповнювачі, пластифікатори, стабілізатори та барвники.

Наповнювачі заповнюють простір між молекулами полімеру, поліпшують взаємний зв'язок між молекулами і цим підвищують їх якість, зменшують витрати полімерного матеріалу. Від природи наповнювача залежать механічна міцність, в'язкість, теплопровідність та діелектричні властивості полімерів. У виробництві пластичних мас використовують наповнювачі органічного (деревне борошно, бавовняні та синтетичні тканини) і неорганічного (азбест, скляна тканина, біла і чорна сажі) походження.

Пластифікатори підвищують пластичність пластмас і цим зменшують їх крихкість. При цьому пластмаса, стаючи еластичнішою, добре обробляється. Як пластифікатор часто застосовують маслоподібні органічні речовини: складні ефіри фталевої та себацінової кислот і бутилового спирту та інші.

Стабілізатори запобігають розкладанню пластмас в процесі їх переробки й експлуатації, тобто сповільнюють їх деструкції. Як стабілізатори застосовують хлористий кальцій, силікат і стеарат свинцю та багато інших речовин, які відіграють роль інгібіторів.

Барвники вводять у пластичні маси для того, щоб надати їм необхідного естетичного вигляду. Як барвники використовують різні пігменти – наприклад, оксид цинку, охра, залізний сурик, муміє та інші. З органічних барвників використовують родамін, нігрозин тощо. Барвники повинні бути стійкими до світла та температури.

Прозорі пластмаси переважно не забарвлюють, і в такому вигляді їх застосовують для виготовлення виробів. Пластмаси використовують як важливі конструкційні матеріали, які нерідко замінюють кольорові метали. Формування виробів із пластичних мас здійснюють різними методами: гарячим пресуванням і пресуванням литтям, литтям під тиском та інші. Вибір методу формування виробів із пластмас залежить від властивостей пластичного матеріалу. При формуванні виробу полімер має перебувати у в'язко-текучому стані, а при експлуатації – у склоподібному. Проте при нагріванні пластмаси поведуть себе по-різному залежно від поведінки полімерів, а тому їх поділяють на термоактивні та термопластичні.

При нагріванні термореактивних полімерів поряд із зміною міжмолекулярних сил і енергії молекул відбувається хімічна взаємодія молекул, скажімо, лінійний полімер перетворюється на просторовий або сітчастий полімер. Цей полімер втрачає властивість переходити у високоеластичний стан. З огляду на викладене, пластмаси, які при нагріванні структуруються, переходячи у склоподібний, нерозчинний стан, називають *термореактивними*. Прикладом термореактивних пластмас можуть бути пластмаси на основі формальдегідних сечовиноальдегідних полімерів та інші. Формальдегідні пластмаси, в яких наповнювачем є папір, називають *гетинаксом*. Якщо наповнювачем є бавовняна або склотканина, то відповідно пластмаси називають *текстолітом* або *склотекстолітом*. Наповнювачами можуть бути металеві порошки, які з полімером утворюють *металопласти*.

Термопластичні пластмаси зворотно переходять із склоподібного у високоеластичний, текучий стани і навпаки.

До термопластичних зв'язуючих речовин належать поліетилен, поліпропілен, капрон, нейлон та інші. Вироби з термопластичних пластмас доцільно виготовляти методом лиття під тиском, при цьому застосовується спеціальна машина для лиття.

Термопластичні полімери широко використовують для одержання плівок і штучних волокон. Плівками покривають різні деталі машин та радіоелектронної апаратури.

Синтетичні волокна добувають із синтетичних полімерів: полікапролактаму (капрон), поліетилентетрафталату (лавсан), поліакрилнітрилу (нітрон) та інші, протискуючи їх у високоеластичному стані через фільтри – невеличкі ковпачки, у дні яких розміщено від 20 до 40 тис. отворів діаметром  $0,05 \div 0,1$  мм. З фільтра полімер виходить і застигає у вигляді жмутка волокон.

При виготовленні деталей з термореактивних пластмас полімер розчиняють і розчином просочують наповнювач. Розчинник випаровують, а сумішню заповнюють прес-форму, яку нагрівають. Пластмаса плавиться добре, заповнює прес-форму і перетворюється у склоподібний стан, адже відбувається хімічна взаємодія. Формування пластмасових виробів можна здійснити на основі олігомерів. Рідким олігомером заливається форма і додається ініціатор полімеризації. Олігомер полімеризують у полімер. Цим самим його переводять у склоподібний стан.

Останнім часом широкого застосування набули пористі пластмаси, які виготовляють з полі- або олігомерів і називають пінопластами. За своєю структурою пінопласти нагадують застиглу піну і є дуже легкими – наприклад, питома густина пінокарбаміду становить  $0,015$  г/см<sup>3</sup>. Добування поруватих пластмас здійснюють за допомогою пороутворювачів – речовин, які при нагріванні розкладаються з виділенням газу. У полімер додають, наприклад, вуглекислий амоній або карбонат натрію, а суміш засипають у прес-форми, які нагрівають під певним тиском.

### 6.3 Електроізоляційні компаунди

*Компаундами* називають суміші різноманітних речовин (смола, ефірів, целюлози, бітумів тощо), які переводять у рідкий стан найчастіше шляхом нагрівання до досить високої температури. Затвердіння виникає при охолодженні розплавленого компаунда. Такі компаунди найчастіше називають термокомпаундами.

Для електронної апаратури, що складається із елементів, чутливих до впливу підвищеної температури, велике значення отримали компаунди, які тверднуть при кімнатній температурі або дещо вищій температурі в результаті полімеризації, що протікає завдяки введеним до її складу спеціальним твердникам.

За призначенням компаунди поділяються на дві основні групи: просочувальні та заливальні. Останні використовуються для заповнення порівняно великих порожнин, проміжків між різноманітними деталями, для захисту ізоляції від зволоження, для збільшення пробивної напруги, для покращення тепловідведення, підвищення механічної міцності тощо.

За властивостями компаунди поділяються на термопластичні та термоактивні.

Термопластичні компаунди м'якнуть при нагріванні (для просочування або заливання) і тверднуть при охолодженні. До них відносять бітумні компаунди. *Бітумами* називають групу нафтових аморфних термопластичних матеріалів, які являють собою складні суміші вуглеводів.

*Термоактивні* компаунди незворотно тверднуть в результаті протікання в рідкому стані хімічних реакцій. Вони, як правило, мають більш високу нагрівостійкість порівняно з термопластичними компаундами, оскільки при нагріванні вже не розм'якшуються. Однак, заливання термоактивним компаундом практично виключає можливість ремонту деталі або приладу у випадку їх пошкодження.

До термоактивних відносяться компаунди на основі поліефірних, кремнійорганічних та епоксидних смол. Найбільш широке поширення в електронній техніці отримали епоксидні компаунди. Вони характеризуються високою механічною міцністю, високою нагрівостійкістю, а також гарними електричними властивостями. Ці компаунди являють собою композиції на основі епоксидних смол та твердників (різноманітних хімічних сполук, що вступають в реакцію із функціональними групами епоксидних смол або є каталізаторами затвердіння). Крім смоли та твердника в компаундах можуть бути пластифікатори, наповнювачі, розчинники тощо. Залежно від складу є компаунди, які тверднуть при кімнатній температурі або при нагріванні.

Від кількісного співвідношення реагуючих компонентів та умов проведення реакції смоли, що утворюються, являють собою забарвлені рідинні або густов'язкі продукти різної молекулярної маси.



Епоксидна смола не має технічно необхідних властивостей, але під впливом твердників на холоді або при нагріванні епоксидні смоли витримують таку хімічну видозміну, яка робить їх цінними для практичного застосування.

Як твердники зазвичай використовують аміни або ангідриди кислот. У випадку використання амінів, затвердіння смоли протікає при більш низьких температурах, тоді як використання ангідридів кислот потребує нагрівання до температури понад 100 °С.

Епоксидні компаунди мають малу усадку при затвердінні, високу міцність і досить високі вологозахисні властивості.

Компаунди широко використовують для вузлів електро- та радіоапаратури: трансформаторів, дроселів, конденсаторів. Їх використовують також для герметизації дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних схем. Деякі різновиди епоксидних компаундів мають високу оптичну однорідність та прозорість до випромінювання у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. Завдяки цим властивостям вони знаходять використання як оптичні узгоджувальні середовища при виведенні випромінювання із світловодів.

## 6.4 Неорганічне скло

*Стекла – неорганічні квазіаморфні тверді речовини, в яких за наявності ближнього порядку відсутній дальній порядок в розташуванні частинок.*

За хімічним складом неорганічні стекла поділяють на елементарні, халькогенідні і оксидні. Властивості діелектриків виявляють лише оксидні стекла. Основу оксидного скла становить склоутворювальний оксид. До числа склоутворювальних окислів відносяться  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Найбільшого поширення набули силікатні стекла (тобто на основі  $\text{SiO}_2$ ) завдяки високій хімічній стійкості, а також дешевизні та доступності сировинних компонентів. Для додання певних фізичних властивостей, а також із технологічних міркувань до складу силікатних стекол вводять оксиди різних металів (найбільш часто – лужних і лужно-земельних).

Сировиною для виготовлення стекол слугують такі матеріали: кварцовий пісок  $\text{SiO}_2$ , сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , вапняк  $\text{CaCO}_3$ , доломіт  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , сульфат натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , борна кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , польовий шпат  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$  та інші.

Сировинні матеріали подрібнюють, відважують у потрібних співвідношеннях і ретельно перемішують; отриману при цьому шихту завантажують в скловарильну піч. При нагріванні шихта плавиться, леткі складові частини ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) з неї вилучаються, а ті оксиди, що залишаються, хімічно реагують між собою, у результаті чого утвориться однорідна скло-маса, яка і надходить на вироблення листових стекол або скляних виробів.

Формування виробів із стекол здійснюють шляхом видування, центробіжного лиття, витяжки, пресування, відливання й тощо. Необхідно відзначити, що склоподібний стан матеріалу виходить лише при швидкому охолодженні скломаси. У разі повільного охолодження починається часткова кристалізація, скло втрачає прозорість через порушення однорідності, а відформовані вироби мають при цьому невисоку механічну міцність.

У процесі охолодження розплаву сильно змінюється в'язкість скломаси. Інтервал температур, в якому скло має пластичні властивості, називають *інтервалом пом'якшення*. Для більшості застосованих у техніці силікатних стекол інтервал пом'якшення становить кілька сотень градусів. Чим ширший інтервал пом'якшення, тим більш технологічне скло, оскільки легше відформувати вироби потрібної форми.

Виготовлені скляні вироби піддають відпалу, щоб усунути небезпечні місцеві механічні напруги в склі, що виникли при швидкому та нерівномірному його охолодженні. При відпалюванні виріб нагрівають до деякої достатньо високої температури («температура відпалу»), а потім повільно охолоджують.

### ***Залежність властивостей стекол від їх хімічного складу***

Силікатні стекла за складом, а у зв'язку з цим і за електричними властивостями (тангенс кута діелектричних втрат і питомої провідності), можна поділити на три групи.

1. Безлужні стекла (відсутні оксиди натрію і калію). До цієї групи входить кварцове скло (плавлений кварц). Стекла даної групи мають високу нагрівостійкість, високі електричні властивості, але з них важко виготовляти вироби, особливо складної конфігурації і з малими допусками за розмірами.

2. Лужні стекла без важких оксидів або з незначним їх вмістом. Ця група стекол складається з двох підгруп: а) натрієві; б) калієві та калієво-натрієві. До цієї групи входить більшість звичайних стекол. Вони відрізняються зниженою нагрівостійкістю, легко обробляються при нагріванні («технологічність»), але мають знижені електричні властивості.

3. Лужні стекла з високим вмістом важких оксидів. (Наприклад, силікатно-свинцеві та барієві). Ці стекла, маючи достатню оброблюваність, мають підвищені електричні властивості, що наближаються при нормальній температурі до електричних властивостей стекол першої групи.

Силікатні стекла стійкі до дії кислот, за винятком плавикової кислоти  $HF$ , яка їх розчиняє; стійкість цих стекол до основ значно менша.

*Кварцове скло* отримують з чистого двоокису кремнію при температурах, вищих  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Така скломаса має дуже вузький інтервал пом'якшення і навіть при температурах, вищих  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характеризується високою в'язкістю. Тому з неї вдається отримати вироби тільки найпростішої конфігурації.

Оснoву мікроструктури кварцового скла становлять кремній–кисневі тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ці тетраедри, з'єднуючись один з одним через кисневі іони, утворюють суцільні тривимірні сітки. Далекий порядок (тобто строга періодичність) в розташуванні тетраедрів відсутній, що є ознакою аморфного тіла. У принципі кварцове скло можна розглядати як неорганічний просторовий полімер (полімерне тіло).

Кварцове скло має низку характерних властивостей. Воно має найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення  $\alpha_l$  з усіх відомих речовин взагалі; у решти стекл порівняно з кварцовим склом значення  $\alpha_l$  в 10÷20 разів більше. Кварцове скло має дуже високу межу міцності на стиск (до 2100 МПа), яка в 4÷5 разів перевищує межу міцності на стиск інших стекл. Межа міцності при розтягуванні кварцового скла хоча і вища, ніж у інших стекл, але істотно нижча порівняно з межею міцності на стиск. Вона становить близько 60 МПа.

Висока механічна міцність у поєднанні з малим температурним коефіцієнтом лінійного розширення обумовлюють високу стійкість кварцового скла до теплових імпульсів. Нагріте до червоного кварцове скло можна моментально занурювати в холодну воду, не викликаючи його руйнування. Завдяки високій нагрівостійкості та хімічній інертності до дії більшості реактивів, кварцове скло отримало широке застосування в технології виробництва чистих речовин як конструкційний матеріал (реактори, ампули, човники, тиглі тощо).

Кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній області спектра аж до довжини хвилі близько 4 мкм. Тому воно є цінним оптичним матеріалом; з нього виготовляють лінзи, призми, оптичні вікна, балони ламп ультрафіолетового випромінювання тощо.

За електричними властивостями кварцове скло відноситься до гарних *високочастотних діелектриків* ( $\varepsilon = 3,8$ ;  $\rho \geq 10^{16}$  Ом·м;  $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$  – на частоті  $10^6$  Гц).

Для покращення технологічних характеристик (зниження температури варіння, розширення інтервалу пом'якшення) до складу скла вводять оксиди лужних металів. При цьому істотно погіршуються електричні властивості скла: знижується питомий опір, зростають діелектричні втрати. Негативний вплив лужних оксидів на електричні властивості силікатних стекл обумовлено змінами в структурі матеріалу, що зводяться до розпушення просторової сітки і утворення гілок розмежування (рис. 6.1, а).

Розпушення кисневого каркасу (обрив зв'язків) викликає зниження температури пом'якшення стекл. З іншого боку, слабо пов'язані лужні іони під дією теплового руху можуть зриватися з місць закріплення і переміщатися з однієї комірки просторової сітки в іншу. При цьому посилюється іонно-релаксаційна поляризація, що супроводжується збільшенням діелектричної проникності (рис. 6.1, б) і тангенса кута діелектричних

втрат. Одночасно спостерігається зменшення питомого опору матеріалу (рис. 6.1, в), тому що зростає кількість іонів, які беруть участь в процесі електропровідності.

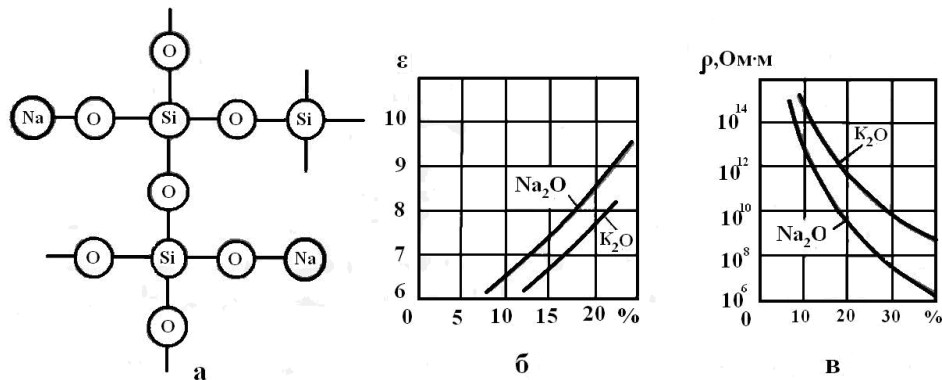


Рисунок 6.1 – Вплив лужних оксидів на структуру (а) і властивості (б, в) силікатних стекел (по осі абсцис відкладено вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  або  $\text{K}_2\text{O}$  у відсотках за масою)

Зміна електричних властивостей стекел при введенні лужної добавки залежить від радіуса лужного іона. Чим менший радіус іонів, тим більша їх рухливість, тим більший внесок роблять вони в питому провідність матеріалу. Оскільки іон натрію має менший розмір, ніж іон калію, негативний вплив  $\text{Na}_2\text{O}$  на електричні властивості стекел позначається сильніше, ніж вплив  $\text{K}_2\text{O}$ .

Експериментально встановлено, що при одночасній присутності двох різних лужних оксидів у складі скла його електричні властивості можуть бути значно кращими, ніж при наявності тільки одного лужного оксиду в кількості, що дорівнює сумарному вмісту двох оксидів. Це явище називають *нейтралізаційним* або *полілужним ефектом*.

Стекла, що містять у великих кількостях оксиди важких металів (барію, титану, свинцю), характеризуються малими втратами навіть при значній добавці лужних оксидів. Атоми багатовалентних металів, вбудовуючись в структурну сітку скла, не утворюють розмежованих гілок. Тому збільшення їх концентрації не призводить до зростання релаксаційних втрат. Більш того, стаючи на місці існуючих обривів гілок, такі іони можуть з'єднати обірвані кінці і зміцнити просторову сітку. Діелектрична проникність всіх стекел збільшується з підвищенням температури. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності різних технічних стекел знаходиться в межах  $(30 \div 500) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Короточасна електрична міцність скла при електричному пробіі мало залежить від його складу, вирішальним є вплив повітряних включень – бульбашок в товщі скла. В однорідному електричному полі електрична міцність скла дуже велика і в деяких випадках може досягати 500 МВ/м. У неоднорідному полі пробіі скла через крайовий ефект відбувається при зна-

чно нижчих напруженостях. При високих частотах (а при високих температурах також і при низьких частотах та навіть при постійній напрузі) пробій скла носить тепловий характер.

### ***Класифікації стекел за технічним призначенням***

*Електровакуумні стекла.* Визначальним параметром стекел для виготовлення з них балонів, ніжок та інших деталей електровакуумних приладів є температурний коефіцієнт лінійного розширення. Він має дуже важливе значення при паянні та зварюванні різних стекел, при впаюванні металевого дроту або стрічки в скло. Значення  $\alpha_l$  скла і з'єднаних з ним матеріалів повинні бути приблизно однаковими, бо інакше при зміні температури може відбутися розтріскування скла, а також порушення герметичності в місці введення металевого дроту в скло. Крім того, для високочастотних приладів використовують стекла з низькими діелектричними втратами. Електровакуумні стекла поділяють і маркують за чисельними значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення. Оскільки скла – це матеріали з малим значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, а у металів спостерігається закономірний зв'язок температури плавлення зі значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, то в стекла вдається впаювати тільки тугоплавкі метали або металеві сплави, у яких  $\alpha_l$  такий же, як у тугоплавких металів.

За хімічним складом електровакуумні стекла відносяться до групи боросилікатних ( $B_2O_3 + SiO_2$ ) або алюмосилікатних ( $Al_2O_3 + SiO_2$ ) матеріалів з добавками лужних оксидів. Назви «платинове», «молібденове», «вольфрамове» визначаються не складом стекел, а тільки тим, що значення  $\alpha_l$  цих стекел близькі до  $\alpha_l$  платини, молібдену, вольфраму. Температурний коефіцієнт лінійного розширення зростає при збільшенні вмісту лужних оксидів. У позначенні марки електровакуумного скла після букви *C* вказують значення  $\alpha_l$  і серію розробки. Наприклад, марка С89-5 характеризує скло з  $\alpha_l = 89 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  серії 5.

*Ізоляторні стекла.* Стекла легко металізуються і використовуються як герметизовані вводи у металеві корпуси різних приладів (конденсаторів, діодів, транзисторів тощо). На рис. 6.3 зображені скляні ізолятори з шаром впаленого срібла 2, припаяні до металеві кришки 3 герметизованого конденсатора. Іншим елементом ізоляції, який часто зустрічається в дискретних напівпровідникових приладах, є скляна намистина, що ізолює металеві виводи приладу від фланця корпусу, на якому розташовується напівпровідниковий кристал з *p-n*-переходами. Скляні намистини виготовляють з капілярів, нарізаних у вигляді трубок, і кілець певних розмірів. Зазвичай як матеріал таких прохідних ізоляторів використовують лужне силікатне скло.

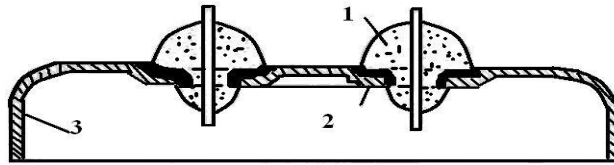


Рисунок 6.3 – Скляні ізолятори (1) із шаром впаленого срібла (2), припаяні до металевої кришки (3)

*Кольорові стекла.* Звичайні силікатні стекла прозорі для випромінювання у видимій частині спектра. Деякі добавки надають стеклам відповідне забарвлення: CaO – синє, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – зелене, MnO<sub>2</sub> – фіолетове і коричневе, UO<sub>3</sub> – жовте тощо, що використовується при виготовленні кольорового стекла, світлофільтрів, емалей і глазури.

*Лазерні стекла.* Скло може бути використано як робоче тіло в твердотільних лазерах.

*Скловолокно.* З розпавленої скломаси методом витяжки через фільтру з подальшим швидким намотуванням на барабан, що обертається, можна отримувати тонкі волокна, що мають гарну гнучкість і підвищену механічну міцність. Дуже тонкі скляні волокна (діаметром 4÷7 мкм) мають настільки високу гнучкість, що можуть оброблятися способами текстильної технології. З скляних ниток, скручених з окремих волокон, прядуть скляні тканини, стрічки та шланги. Перевагами скляної волокнистої ізоляції перед ізоляцією із органічних волокон є висока нагрівостійкість, значна механічна міцність, відносно мала гігроскопічність і хороші електроізоляційні властивості. Для виробництва скловолокна використовують лужні алюмосилікатні, безлужні і малолужні алюмоборосилікатні стекла.

*Світловоди.* Тонкі скляні волокна використовують для передачі світла між джерелом і приймачем випромінювання. Окремі волокна можуть бути з'єднані у світлові кабелі (джгути) з внутрішніми міжволоконними світлоізолювальними покриттями. Сукупність методів та засобів передачі світлової інформації за допомогою тонких волокон одержала назву волоконної оптики, яка є важливою складовою частиною оптоелектроніки.

Волоконні пристрої мають ряд переваг перед лінзовими. Вони відрізняються компактністю і надійністю.

## 6.5 Ситали

*Ситали* – це склокристалічні матеріали, що отримуються шляхом майже повної стимульованої кристалізації скла спеціально підібраного складу. Вони займають проміжне положення між звичайним склом та керамікою. Недоліком скла вважається процес місцевої кристалізації, що призводить до появи неоднорідності та погіршення властивостей скляних виробів.

Якщо до складу скла, схильного до кристалізації, ввести одну або декілька добавок речовин, що дають зародки кристалізації, то вдається стимулювати процес кристалізації скла по всьому об'єму виробу і отримати матеріал з однорідною мікрокристалічною структурою. Технологія отримання ситалу складається з декількох операцій. Спочатку отримують виріб із скламаси тими ж способами, що і зі звичайного скла. Потім його піддають двоетапній термічній обробці при температурах  $500\div 700$  °C та  $900\div 1100$  °C. На першому етапі виникає утворення зародків кристалізації, на другому – розвиток кристалічних фаз. Вміст кристалічних фаз до завершення технологічного процесу досягає близько 95%, розміри оптимально розвинутих кристалів становлять  $0,05\div 1$  мкм. Зміна розмірів виробів при кристалізації не перевищує  $1\div 2\%$ .

Таким чином, ситали відрізняються від скла тим, що, в основному, мають кристалічну будову, а від кераміки – значно меншим розміром кристалічних зерен.

Кристалізація скла може бути обумовлена фотохімічними та каталітичними процесами. У першому випадку центрами кристалізації слугують частинки металів (срібла, золота, алюмінію тощо), що виділяються із відповідних окислів, які входять до складу скла, під впливом випромінювання із послідовною термообробкою для появи зображення. Для ініціювання фотохімічної реакції зазвичай використовують ультрафіолетове випромінювання.

При термообробці виникає утворення та зростання кристалів навколо металевих частинок. Одночасно при проявленні матеріал зазнає певного забарвлення. Склокристалічні матеріали, які отримані в такий спосіб, називаються фотоситалами. Якщо опромінювати не всю поверхню виробу, а лише певні ділянки, то можна викликати локальну кристалізацію в заданому об'ємі. Закристалізовані ділянки значно легше розчиняються в плавиковій кислоті, ніж склоподібні ділянки, які прилягають до них. Це дозволяє шляхом травлення отримати у виробках отвори, виїмки тощо.

Технологія виготовлення ситалів значно спрощується, якщо як каталізатори кристалізації використовувати сполуки, обмежено розчинні в скломасі або ті, що легко кристалізуються із розплаву. До них відносять такі сполуки як  $TiO_2$ ,  $FeS$ ,  $B_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , фториди та фосфати лужних і лужноземельних металів. При каталітичній кристалізації необхідність в попередньому опромінюванні відпадає. Отримані при цьому склокристалічні матеріали називають термоситалами.

За зовнішнім виглядом ситали являють собою щільні матеріали білого і від світло-коричневого до коричневого кольору. Вони характеризуються підвищеною механічною щільністю, можуть мати високу теплопровідність та задовільні електричні властивості. Механічна міцність їх мало змінюється при нагріванні від температури  $700\div 800$  °C.

Більшість ситалів мають високу хімічну стійкість до впливу сильних кислот (крім HF) та основ. Доступність сировини та проста технологія забезпечує невисоку вартість виробу.

За технічним призначенням ситали можна поділити на установлювані та конденсаторні. Установлювані ситали широко використовуються як підкладки гібридних інтегральних мікросхем та дискретних пасивних елементів (наприклад, тонкоплівкові резистори), деталей НВЧ-приладів та деяких типів електронних ламп. Перевагою ситалових конденсаторів є підвищена електрична міцність порівняно з керамічними конденсаторами.

## 6.6 Кераміка

Під керамікою розуміють велику групу діелектриків з різноманітними властивостями, об'єднаних спільністю технологічного циклу.

Слово «кераміка» походить від грецького «керамос», що означає «горшкова глина». Раніше всі матеріали, що містили глину, називали керамічними. На даний час під словом «кераміка» розуміють не тільки глиновмісні, але й інші неорганічні матеріали, що мають подібні властивості. При виготовленні з них виробів використовують високотемпературний випал.

Для сучасної електроніки важливе значення мають керамічні діелектрики, яким притаманні такі позитивні властивості: висока нагрівостійкість, відсутність у більшості матеріалів гігроскопічності, хороші електричні характеристики при достатній механічній міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до впливу випромінювання високої енергії, розвитку цвілі і стійкість до впливу комах. Сировина для виробництва керамічних виробів дешева та доступна.

Перевагою кераміки є можливість отримання наперед заданих характеристик шляхом зміни складу маси та технології виробництва. Деякі керамічні діелектрики завдяки певним властивостям дозволяють найбільш просто вирішувати ряд завдань нової техніки. Це відноситься до сегнетокераміки, п'єзокераміки та керамічних електретів.

При масовому виробництві керамічних виробів основні операції технологічного процесу можуть бути повністю автоматизовані. Істотними перевагами керамічного виробництва є відсутність обмежень на виготовлення виробів необхідної форми та габаритів.

У загальному випадку керамічний матеріал може складатися з декількох фаз. Основними фазами є кристалічна (одна або декілька) і склоподібна. Кристалічну фазу утворюють різні хімічні сполуки або тверді розчини цих сполук. Основні властивості кераміки – діелектрична проникність, діелектричні втрати, температурний коефіцієнт лінійного розширення, механічна міцність – багато в чому залежать від особливостей кристалічної фази. Склоподібна фаза являє собою прошарки скла, що зв'язують кристалічну фазу.



Технологічні властивості кераміки – температура спікання, ступінь пластичності керамічної маси при формуванні – визначаються, в основному, кількістю склоподібної фази. Від її вмісту залежать також щільність, ступінь пористості та гігроскопічність матеріалу. Деякі види кераміки взагалі не містять склоподібної фази.

Наявність газової фази (гази в закритих порах) обумовлено способом обробки маси і призводить до зниження механічної та електричної міцності керамічних виробів, а також викликає діелектричні втрати при підвищених напруженостях поля внаслідок іонізації газових включень.

При виготовленні кераміки як основні кристалоутворювальні компоненти поряд з природними мінералами, такими як кварц, глинозем, тальк, широко використовують оксиди та карбонати різних металів.

### ***Особливості технологічного циклу кераміки***

Вибір методу виготовлення керамічного виробу залежить від властивостей застосовуваного матеріалу, особливостей конфігурації виробу й масовості замовлення. Проте будь-яка технологічна схема керамічного виробництва обов'язково включає в себе такі операції:

- 1) тонке подрібнення та ретельне змішування вихідних компонентів;
- 2) пластифікація маси та утворення формувального напівфабрикату;
- 3) формування заготовок з пластифікованої маси;
- 4) спікання виробів (високотемпературне випалення).

Подрібнення і змішування сировинних компонентів здійснюється у кульових і вібраційних млинах. Розмелювання може бути «сухим» і «мокрим». Більш тонке подрібнення досягається у водному середовищі.

Отримана таким способом шихта пластифікується органічним пластифікатором. Пластифікатори поділяють на водорозчинні і ті, що плавляться. Найбільш часто використовують полівініловий спирт та парафін.

Формування виробів здійснюють методом пресування, пластичним протягуванням (видавлюванням) через мундштук або гарячим литтям під тиском. Великогабаритні вироби складної конфігурації формують шляхом лиття рідкої керамічної маси (водного шлікера) у гіпсові форми, які розбирають при витяганні заготовок.

Найбільш відповідальною технологічною операцією є спікання виробів, яке проводять у муфельних або тунельних електричних печах при температурах 1300 °С і вище. При спіканні виникає випалювання пластифікатора, завершуються хімічні реакції між компонентами. За рахунок злиття частинок фіксується форма виробу, матеріал набуває необхідної механічної міцності і заданих фізичних та електричних властивостей. Залежно від складу матеріалу спікання може проводитися не тільки в окислювальній, але й в нейтральній і навіть у відновлювальній атмосфері.

В процесі випалювання внаслідок випаровування вологи, вигорання пластифікатора та ущільнення матеріалу відбувається усадка виробів, тобто зменшення їх розмірів. Залежно від складу шихти, кількості пластифіка-

тора і режимів випалу усадка змінюється в широких межах і може перевищувати 20%. Зважаючи на це, необхідно при формуванні заготовок давати їм завищені розміри. Заздалегідь оцінити усадку досить важко, тому допуски на розміри керамічних виробів, особливо великогабаритних, порівняно великі (до 5% від лінійного розміру).

### ***Класифікація та властивості керамічних матеріалів***

Керамічні матеріали, які відносяться до діелектриків, за технічним призначенням можна поділити на установчі й конденсаторні.

Установчу кераміку застосовують для виготовлення різного роду ізоляторів і конструкційних деталей: опорних, прохідних, підвісних, антенних ізоляторів радіопристроїв, підкладок інтегральних мікросхем, лампових панелей, внутрішньолампових ізоляторів, корпусів резисторів, каркасів індуктивних котушок, основ для електричних печей та інші. Крім того, з кераміки виготовляють понад 50% всіх конденсаторів.

За електричними властивостям установчу і конденсаторну кераміку поділяють на низькочастотну і високочастотну. Із низькочастотних матеріалів найбільш поширений ізоляторний фарфор. Сировиною для його виготовлення служать спеціальні сорти глини, кварцовий пісок і лужний польовий шпат. При випалюванні глина втрачає кристалізаційну воду і, взаємодіючи з кварцом, утворює основну кристалічну фазу – муліт ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Проміжки між кристалічними зернами заповнюються склоподібною фазою, яка виникає за рахунок розплавлення польового шпату. Наявність склофази обумовлює низьку пористість і високу щільність фарфору, його водонепроникність, досить високу електричну і механічну міцність. Однак через великий вміст лужних оксидів в склофазі матеріал має значні діелектричні втрати ( $\text{tg}\delta \approx 10^{-2}$ ), що ускладнює його використання на високих частотах.

Проміжне становище між високочастотними і низькочастотними діелектриками займає радіофарфор. Поліпшення його електричних властивостей порівняно з ізоляторним фарфором досягається шляхом введення до складу вихідної шихти окису барію, що різко знижує діелектричні втрати і провідність склоподібної фази.

Через високий вміст глини (до 40%) радіофарфор відрізняється великою пластичністю маси, що дозволяє виготовляти з нього як дрібні, так і великогабаритні вироби.

Подальшим удосконаленням радіофарфору є ультрафарфор, що відноситься до групи матеріалів з високим вмістом глинозему (понад 80%). Глинозем, або окис алюмінію, існує у вигляді низькотемпературної  $\gamma$ - або високотемпературної  $\alpha$ -модифікації. Кращі електричні властивості має  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

Ультрафарфор є високочастотним діелектриком, в якому поєднуються низькі діелектричні втрати з високою механічною міцністю і задовільними для промислового виробництва технологічними параметрами.

Таке поєднання властивостей пояснюється наявністю в ньому барієвого скла, яке, з одного боку, сприяє поліпшенню електричних властивостей матеріалу, а з іншого – прискорює спікання, утворюючи рідку фазу в процесі випалу. В результаті вдається отримати щільну кераміку при відносно невисоких температурах спікання (1360÷1370 °С).

Корундова кераміка з вмістом глинозему 95÷99% отримала назву алюмініоксида. Цей матеріал відрізняється низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот і при підвищених температурах має досить високу нагрівостійкість (до 1600 °С), а також велику механічну міцність і гарну теплопровідність. Питома теплопровідність алюмініоксида в 10÷20 разів вища, ніж у ізоляторного фарфору. Проте він має несприятливі технологічні характеристики, має велику абразивність, непластичність, відрізняється високою температурою спікання (до 1750 °С). Висока абразивність ускладнює механічну обробку сирих заготовок і шліфування обпалених деталей.

Кераміка з алюмініоксиду використовується як вакуумщільні ізолятори в корпусах напівпровідникових приладів та підкладок інтегральних мікросхем. З неї виготовляють також внутрішньолампові ізолятори з пористою структурою.

Істотною перевагою керамічних підкладок порівняно зі скляними і силікатовими є їх висока теплопровідність.

Конденсаторна кераміка може бути з підвищеним ( $\epsilon = 10\div 230$ ) і високим ( $\epsilon > 900$ ) значеннями діелектричної проникності. У першому випадку при частоті 1 МГц  $tg\delta$  не перевищує 0,0006, тобто кераміка відноситься до високочастотних діелектриків, в другому при частоті 1000 Гц  $tg\delta = 0,002\div 0,025$  кераміку відносять до низькочастотних діелектриків.

Конденсаторну кераміку використовують відповідно для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів низької та високої напруги. Бажано, щоб всі конденсаторні матеріали мали якомога менше значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності  $\alpha_\epsilon$ .

Спеціальними матеріалами для високочастотних конденсаторів є «титанатові» керамічні діелектрики (тikonди). Серед них можна виділити кераміку на основі рутилу ( $TiO_2$ ), перовскиту ( $CaTiO_3$ ), титанату стронцію ( $SrTiO_3$ ).

Кераміка з великим вмістом рутилу або титанату кальцію та стронцію характеризується зниженою електричною міцністю (8÷12 МВ/м). Крім того, титанатова кераміка схильна до електрохімічного старіння при тривалій витримці під постійною напругою.

Підвищення температурної стабільності властивостей матеріалів досягається за рахунок зниження діелектричної проникності шляхом введення до складу кераміки кристалоутворювального компонента з додатним  $\alpha_\epsilon$ .

Такі тиконди іноді називають термокомпенсованими. До цієї групи матеріалів відносяться титано-цирконієва кераміка (тверді розчини  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ;  $\text{CaTiO}_3 - \text{CaZrO}_3$ ), лантанова кераміка системи  $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$ , станатна кераміка, в якій кристалічною фазою служать тверді розчини станату кальцію  $\text{CaSnO}_3$ , титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  і цирконату кальцію  $\text{CaZrO}_3$ . Змінюючи склад твердих розчинів, можна отримати дуже незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності як з додатним, так і з від'ємним знаком. Кераміка на основі зазначених твердих розчинів використовується для виготовлення високочастотних термостабільних конденсаторів.

Слід зазначити, що в ряді випадків як конденсаторні матеріали застосовують і деякі види установчої кераміки (ультрафарфор, стеатит, цельзіанова кераміка).

Основу низькочастотної конденсаторної кераміки становлять титанат барію  $\text{BaTiO}_3$  і тверді розчини із сегнетоелектричними властивостями. Сегнетокераміка має досить високу діелектричну проникність  $\epsilon = 900 \div 8000$ , яка, проте, не відрізняється температурною стабільністю і залежить також від частоти та напруженості електричного поля.

### *Задачі для самостійного розв'язування*

**Задача 1.** Тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$  неполярного діелектрика на частоті 50 Гц дорівнює  $10^{-3}$ . Обчисліть активну потужність розсіювання  $P_a$  в конденсаторі з цього діелектрика на частоті  $f = 1$  кГц при напрузі 1 кВ, якщо ємність конденсатора  $C=1000$  пФ.

**Задача 2.** Якою є активна потужність розсіювання в кабелі з опором ізоляції 20 МОм при постійній напрузі 20 В.

**Задача 3.** Обчисліть на частоті 50 Гц тангенс кута діелектричних втрат очищеного трансформаторного масла, питомий об'ємний опір якого  $10^{12}$  Ом·м і діелектрична проникність  $\epsilon = 2,2$ .

**Задача 4.** При якій максимальній напрузі може працювати слюдяний конденсатор ємністю  $C=1000$  пФ з площею обкладинок  $S = 6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, якщо він повинен мати запас за електричною міцністю  $K = 4$ ? Діелектрична проникність слюди  $\epsilon = 7$ , її електрична міцність  $E_M = 100$  МВ/м. Яка товщина  $h$  слюдяної пластини?

**Задача 5.** У плоскому конденсаторі ємністю  $C = 39$  пФ використовується неорганічне скло, що має діелектричну проникність  $\epsilon = 6$  і пробивну напруженість  $E_{\text{ДР}} = 100$  МВ/м. Якими необхідно вибрати товщину діелек-

трика  $h$  і площу обкладинок  $S$ , якщо конденсатор повинен працювати за напруги 16 кВ при запасі за електричною міцністю  $K = 4$ ?

### **Контрольні запитання**

1. В чому полягає різниця між полімером та олігомером?
2. Які існують методи отримання полімерів?
3. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості полімерів.
4. Пластичні маси, отримання та призначення.
5. Які матеріали називають компаундами? В чому полягає різниця між термопластичними та терморезистивними компаундами?
6. Охарактеризуйте технологію отримання неорганічного скла.
7. З якою метою до складу скла вносять лужні оксиди? Як це впливає на структуру та властивості?
8. Наведіть класифікацію неорганічного скла та охарактеризуйте її.
9. Які технологічні прийоми використовують при виготовленні неорганічного скла з метою зменшення діелектричних втрат?
10. Охарактеризуйте технологічні процеси отримання ситалів.
11. Наведіть порівняльну характеристику неорганічного скла та ситалів.
12. Які матеріали називають керамічними? Наведіть технологію отримання кераміки.
13. Наведіть приклади низькочастотної установчої кераміки та охарактеризуйте її властивості.

## **7**

### **АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ**

Активними називають діелектрики, властивостями яких можна керувати за допомогою внутрішніх енергетичних впливів і використовувати для створення функціональних елементів електроніки. Активні діелектрики дозволяють здійснити генерацію, підсилення, модуляцію електричних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації.

До числа активних діелектриків відносять сегнето-, п'єзо- і піроелектрики; електрети; матеріали квантової електроніки; рідкі кристали; електро-, магніто- і акустооптичні матеріали; діелектричні кристали з нелінійними оптичними властивостями.

Властивості активних діелектриків можуть мати не тільки тверді, але й рідкі і навіть газоподібні речовини (наприклад, активне середовище газових лазерів). За хімічним складом це можуть бути органічні і неорганічні матеріали. За будовою і властивостями їх можна поділити на кристалічні і аморфні, полярні і неполярні діелектрики. Ряд матеріалів проявляють свою активність лише завдяки наявності в них спонтанної або стійкої залишкової поляризації. Проте поляризований початковий стан не є обов'язковою умовою проявлення активності матеріалу при зовнішніх впливах. Строга класифікація активних діелектриків, яка охоплює багато відмінних ознак

цих матеріалів, є складною. До того ж різкої границі між активними і пасивними діелектриками не існує. Один і той же матеріал в різних умовах його експлуатації може виконувати або пасивні функції ізолятора чи конденсатора, або активні функції керувального чи перетворювального елемента.

Залежно від технічного призначення суттєво різняться і вимоги до матеріалів. Так, одна із головних вимог, що висувають пасивним діелектрикам, проявляється в збереженні стабільності властивостей при зовнішніх впливах. У той же час вимога до активного матеріалу зовсім протилежна: чим сильніше змінюються його властивості при зовнішніх впливах, тим краще може виконувати активний елемент функції керування енергією або перетворення інформації, що надходить.

## 7.1 Сегнетоелектрики

Сегнетоелектриками називають речовини, які мають спонтанну поляризацію, напрям якої можна змінювати за допомогою зовнішнього електричного поля. За відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру. *Домен* являють собою мікроскопічні області із спонтанною поляризацією, яка виникає під впливом внутрішніх процесів в діелектрику. Напрямок електричних моментів у різних доменів різний. Тому сумарна поляризованість зразка в цілому може дорівнювати нулю. В принципі, якщо кристал має малий розмір, то він може складатися лише із одного домену. Проте великі зразки завжди розбиваються на багато доменів, оскільки однодомений стан енергетично не вигідний. Розбиття на домени зменшує електростатичну енергію сегнетоелектриків.

У монокристалі відносна орієнтація електричних моментів доменів визначається симетрією кристалічної ґратки.

### *Класифікація сегнетоелектриків*

На даний час відомо кілька сотень сполук, які мають властивості сегнетоелектриків. Групу сегнетоелектричних матеріалів суттєво доповнюють та розширюють тверді розчини на основі різних сполук. Таким чином, сегнетоелектрика є досить розповсюдженим явищем в діелектриках. При цьому сегнетоелектричні кристали характеризуються різноманітністю структурних типів, що свідчить про різноманітність молекулярних механізмів виникнення спонтанної поляризації. Температура переходу в спонтанно поляризований стан (точка Кюрі) у різних сегнетоелектриків становить від декількох кельвінів до тисячі п'ятисот кельвінів, а спонтанна поляризованість – (від  $10^{-5}$  до  $3 \text{ Кл/м}^2$ ).

За типом хімічного зв'язку та фізичними властивостями всі сегнетоелектрики прийнято поділяти на дві групи: 1) іонні кристали; 2) дипольні кристали.

У сполуках першої групи характерним структурним елементом кристалічної ґратки є кисневий октаедр, завдяки чому ці матеріали отримали назву сегнетоелектриків киснево-октаедричного типу. До іонних сегнетоелектриків відносяться титанат барію ( $\text{BaTiO}_3$ ), титанат свинцю ( $\text{PbTiO}_3$ ), ніобіт калію ( $\text{KNbO}_3$ ), ніобіт літію ( $\text{LiNbO}_3$ ), танталат літію ( $\text{LiTaO}_3$ ), йодат калію ( $\text{KIO}_3$ ), барій-натрієвий ніобіт ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ).

У кристалів сегнетоелектриків другої групи є готові полярні групи атомів, здатні займати різні положення рівноваги. До дипольних сегнетоелектриків відносяться: сегнетова сіль ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), тригліцинсульфат ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ), дигідрофосфат калію ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), нітрит натрію  $\text{NaNO}_2$  та ін. Саме в кристалах сегнетової солі вперше були виявлені особливості в поведінці діелектриків, обумовлені спонтанною поляризацією. З цього пішла назва всієї групи матеріалів із специфічними властивостями сегнетоелектриків.

Іонні і дипольні сегнетоелектрики суттєво різняться за властивостями. Так, всі сполуки кисневооктаедричного типу нерозчинні в воді, мають значну механічну міцність, легко отримуються у вигляді полікристалів за керамічною технологією. Навпаки, дипольні сегнетоелектрики мають високу розчинність у воді та малу механічну міцність. Наприклад, розчинність сегнетової солі у воді настільки велика, що її кристали можна розрізати за допомогою вологої нитки. Завдяки високій розчинності у воді можна легко виростити великі монокристали цих сполук із водних розчинів.

Переважає більшість сегнетоелектриків першої групи має значно більшу температуру Кюрі і більше значення спонтанної поляризованості, ніж сегнетоелектрики другої групи. У великій частині дипольних сегнетоелектриків точка Кюрі лежить нижче кімнатної температури.

### ***Застосування сегнетоелектриків***

У технічному застосуванні сегнетоелектриків намітилось декілька напрямів, важливими із яких є:

- виготовлення малогабаритних, низькочастотних конденсаторів з великою ємністю;
- використання матеріалів з великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів та інших керувальних пристроїв;
- використання сегнетоелементів в розрахунковій обчислювальній техніці як комірок пам'яті;
- використання кристалів сегнето- і антисегнетоелектриків для модуляції та перетворення лазерного випромінювання;
- виготовлення п'єзоелектричних та піроелектричних перетворювачів.

## **7.2 П'єзоелектрики**

До п'єзоелектриків відносять діелектрики, які мають сильно виражений п'єзоелектричний ефект.

*Прямим п'єзоелектричним ефектом* називають явище поляризації діелектрика під впливом механічних напруг.

Це явище було відкрито братами Кюрі в 1880 р. Виникаючий на кожній із поверхонь діелектрика електричний заряд змінюється за лінійним законом залежно від механічних зусиль:

$$Q = dF; \quad \frac{Q}{S} = \frac{dF}{S} = q_S = P = d\sigma, \quad (7.1)$$

де  $Q$  – заряд;

$d$  – п'єзомодуль;

$F$  – сила;

$S$  – площа;

$q_S$  – заряд, який припадає на одиницю площі;

$P$  – поляризованість;

$\sigma$  – механічна напруга в перерізі діелектрика.

Таким чином, *п'єзомодуль  $d$*  чисельно дорівнює заряду, який виникає на одиниці поверхні п'єзоелектрика при прикладанні до нього одиниці тиску.

Значення п'єзомодуля п'єзоелектриків, які використовуються в практиці, становить близько  $10^{-10}$  Кл/Н.

*П'єзоелектричний ефект зворотний.* При зворотному п'єзоелектричному ефекті змінюються розміри діелектрика  $\Delta l / l$  залежно від напруженості електричного поля  $E$  за лінійним законом:

$$\frac{\Delta l}{l} = \delta = dE, \quad (7.2)$$

де  $\delta$  – відносна деформація.

В термодинаміці доводиться, що п'єзомодулі  $d$  прямого та зворотного п'єзоєфектів для одного і того ж матеріалу рівні між собою.

Деформації п'єзоелектрика залежать від напрямку електричного поля і змінюють знак при зміні напрямку останнього.

Відомо близько тисячі речовин, які мають п'єзоелектричні властивості, в тому числі – всі сегнетоелектрики. Проте практичне застосування в п'єзотехніці має обмежений ряд матеріалів. Серед них одне із важливих місць займає монокристалічний кварц. Це одна із модифікацій двоокису кремнію. П'єзовластивості існують лише у  $\beta$ -кварцу, стійкого до температури  $573$  °С. Вище цієї температури змінюється тип структури, і п'єзовластивості зникають.

Великі природні кристали кварцу отримали назву гірського кришталю.

Крім кварцу в різних п'єзоперетворювачах застосовують кристали сульфату літію  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сегнетової солі, дигідрофосфату амонію, а також



ніобіт і танталат літію. Останні становлять конкуренцію кварцу, випереджаючи його за добротністю в діапазоні високих і надвисоких частот. Для отримання п'єзоелектричних властивостей сегнетоелектричні кристали  $\text{LiNbO}_3$  та  $\text{LiTaO}_3$  переводять в монодомений стан шляхом обпалення в потужному електричному полі при температурі, дещо нижчій точки Кюрі.

Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал має сегнетоелектрична кераміка. В звичайному стані сегнетокераміка не проявляє п'єзоактивність, оскільки є ізотропним середовищем внаслідок хаотичного розташування окремих кристалічних зерен і поділу їх на домени з різним напрямком спонтанної поляризованості. Проте, якщо сегнетокераміку піддати впливу потужного електричного поля, то поляризованість доменів отримує переважну орієнтацію в одному напрямку. Після знаття поля зберігається стійка залишкова поляризованість, матеріал стає текстурованим. За своїми властивостями поляризований сегнетокерамічний зразок близький до однодоменого кристала, має високу п'єзоактивність.

Поляризовану сегнетокераміку, призначену для використання в п'єзоелектричних перетворювачах, називають п'єзокерамікою.

П'єзокераміка має перед монокристалами ту перевагу, що із неї можна виготовити активний елемент практичного будь-якого розміру і форми (наприклад, порожнистий циліндр, який є частиною гідролокатора).

### 7.3 Піроелектрики

До піроелектриків відносяться діелектрики, які мають сильно виражений *піроелектричний ефект*.

Піроелектричним ефектом називають зміну спонтанної поляризованості діелектриків при зміні температури.

Рівняння піроелектричного ефекту записується у вигляді:

$$-dP_{СП} = \rho dT, \quad (7.3)$$

де  $P_{СП}$  – спонтанна поляризованість діелектрика;

$\rho$  – піроелектричний коефіцієнт.

Температурна зміна спонтанної поляризованості обумовлена двома основними причинами. По-перше, підвищення температури порушує упорядкованість в розташуванні елементарних дипольних моментів (первинний або істинний піроефект), а по-друге, нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика та п'єзоелектричну поляризацію, обумовлену деформацією (вторинний піроефект). Піроелектричний коефіцієнт  $\rho$  враховує обидва ці фактори.

Піроелектричні властивості мають деякі лінійні діелектрики (наприклад, турмалін, сульфат літію) та всі сегнетоелектричні матеріали. Особливість лінійних піроелектриків полягає в тому, що в них, на відміну від сег-

нетоелектриків, напрям спонтанної поляризованості не може змінюватися за допомогою зовнішнього електричного поля.

Сегнетоелектрики проявляють піроелектричні властивості тільки в монодоменному стані, для якого характерна однакова орієнтація спонтанної поляризованості всіх доменів. В полідоменному зразку сумарна поляризованість дорівнює нулю, і тому піроефект відсутній.

Значний піроефект в сегнетоелектриках використовується для створення теплових датчиків та приймачів променевої енергії, призначених, частково, для реєстрації інфрачервоного і НВЧ-випромінювання. Принцип дії піроелектричних фотоприймачів дуже простий: променева енергія, потрапляючи на затемнену (поглинальну) поверхню сегнетоелектричного кристала, нагріває його. В результаті нагрівання змінюється спонтанна поляризованість кристала і виникає імпульс струму, який реєструється електричною схемою. Специфічною властивістю таких теплових фотоприймачів є відсутність вибірковості за спектром випромінювання. Суттєва перевага їх полягає у тому, що вони не потребують охолодження при детектуванні випромінювання навіть в далекій ІЧ-області спектра.

Крім того, вони мають досить високу швидкодію (здатні працювати в частотному інтервалі до 10 МГц), проте за чутливістю поступаються напівпровідниковим фотоприймачам.

Піроелектричний ефект проявляється і в поляризованій сегнетокераміці, хоча піроелектричні властивості полікристалічних зразків помітно гірші, ніж у монокристалів.

## 7.4 Рідкі кристали

Рідкокристалічна речовина – це анізотропна речовина, що наділена звичайними властивостями рідини: текучістю, поверхневим натягом і в'язкістю та незвичайною для рідини властивістю – упорядкованою орієнтацією. В результаті такі макроскопічні параметри, як діелектрична стала  $\epsilon$  і показник заломлення  $n_{зал}$  залежать від орієнтації.

Ці матеріали, як правило, розробляються на базі одного певного хімічного класу РК-сполуки, наприклад, на основі бензоєфірів, ціанобіфінілів тощо. До цього матеріалу (базового) добавляються мезофазні та ізотропні компоненти, що змінюють електропровідність, температуру мезофазних переходів, в'язкість, пружність та інші параметри РК-матеріалу. Кількість компонентів в кінцевому матеріалі може становити 12÷15.

Із усієї множини РК-речовин найбільш широко використовують органічні класи РК, до яких в першу чергу відносяться похідні алкокситоланів, алкіл-трансциклогексанових кислот, алкіл-бензойних кислот та інші.

Обмеження у виборі компонентів для отримання промислових матеріалів визначається технологічністю синтезу речовин, можливістю їх очищення та контролю якості, собівартістю та відтворюваністю складу.

Для рідкокристалічної рідини характерна анізотропна геометрія молекул. В більшості випадків вони мають витягнуту паличкоподібну форму. Упорядкованість структури створюється відносно слабкими силами взаємозв'язку між молекулами або між молекулами і граничними поверхнями. Оскільки ці сили незначні, то при підвищенні температури РК перетворюється у звичайну ізотропну рідину. При зниженні температури кристал переходить у твердий стан і втрачає властивості рідини. Поки структура кристала залишається рідиною, вона легко перебудовується під дією механічних, електричних або магнітних полів.

Типова молекула РК-речовини, подана на рис. 7.1. Молекула складається із двох фенілових кілець  $\Phi$ , до яких приєднані короткі полярні групи у вигляді алкідних ланцюжків R-CN.

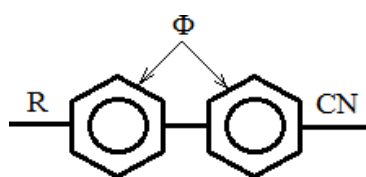


Рисунок 7.1 – Структура молекули РК-речовини

Орієнтація окремої молекули РК-речовини підлягає безперервним тепловим флуктуаціям, але в будь-якій точці рідини існує середня орієнтація, що характеризується одиничним вектором, який називається директором  $D$ . Залежно від напрямку директора і взаємного положення центрів ваги молекул розрізняють три основні фази: смектичну, нематичну і холестеричну.

Розташування молекул в цих фазах подано на рис. 7.2. В найбільш упорядкованій смектичній фазі молекули орієнтовані паралельно, а їхні центри ваги лежать в одній площині (рис. 7.2, а).

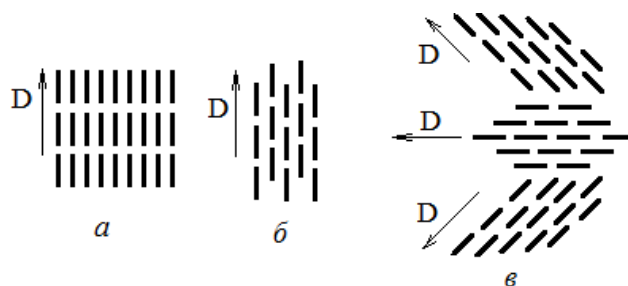


Рисунок 7.2 – Орієнтація молекул в різноманітних фазах РК:  
а – смектична; б – нематична; в – холестерична

Якщо паралельна орієнтація зберігається, але центри ваги молекул розташовуються довільно, то виникає нематична фаза (рис. 7.2, б), в холестерич-

ричній фазі існує закручування директора і в результаті створюється гвинтова структура (рис. 7.2, в).

Коли РК-речовина займає великий об'єм, то в останньому автоматично з'являються області з незалежними орієнтаціями директора. Для надання однакової орієнтації у всьому робочому просторі РК-речовину поміщають у вузький (товщиною в декілька десятків мікрметрів або менше) простір між підкладками. В результаті специфічна орієнтація молекул рідкого кристала визначається як сусідніми молекулами, так і граничною поверхнею підкладки. Орієнтувальна дія досягається натиранням поверхні підкладки або напилюванням на них під кутом тонких плівок  $\text{SiO}_2$ .

В нематичній фазі орієнтувальна дія підкладок може призвести до виникнення: планарної (гомогенної), нормальної (гомеотропної) і закрученої (твістованої) орієнтації. Орієнтація молекул одна відносно одної в перших двох випадках однакова, але вони або паралельні, або перпендикулярні до підкладки залежно від її обробки. Для створення закрученої орієнтації підкладки обробляють таким же чином, як і для створення планарної, але при складанні приладу повертаються одна відносно одної на кут, близький до  $90^\circ$ . В результаті директор в середині РК-шару, розташованого між підкладками, плавно повертається.

За своїми електричними властивостям РК-речовини відносяться до діелектриків і характеризуються малою питомою електропровідністю  $\sigma_{np} = 10^{-6} \div 10^{-9}$  См/м, що залежить від кількості провідних домішок.

Можливість практичного використання рідкокристалічних індикаторів (РКІ) визначається діапазоном робочих температур. Розрізняють два діапазони температур: зберігання та експлуатації. РКІ, що використовуються у виробництві мікрокалькуляторів, наручних та настільних електронних годинників та багатофункціональних приладів у промислових пристроях управління та контролю, повинні мати діапазон температур зберігання від  $-45$  до  $+70$   $^\circ\text{C}$ , експлуатації – від  $0$  до  $+60$   $^\circ\text{C}$ . Індикаторні пристрої для автомобільної промисловості повинні зберігатись при температурах від  $-60$  до  $+100$   $^\circ\text{C}$ , а експлуатуватись – від  $-40$  до  $+80$   $^\circ\text{C}$ .

Ймовірність синтезу індивідуальної РК-речовини з таким діапазоном температур надто мала. Тому у виробництві індикаторів як робочі РКМ-ли використовують багатокомпонентні суміші.

## 7.5 Матеріали для твердотілих лазерів

*Лазер* – це джерело оптичного когерентного випромінювання, що характеризується високою направленістю і великою густиною енергії.

В основі принципу дії лазерів лежить відкрите Ейнштейном явище змушеного (стимульованого) випромінювання. Воно полягає в практично одночасному випромінюванні узгоджених за частотою і напрямком елект-

ромагнітних хвиль (фотонів) великою кількістю атомів (або молекул) під дією зовнішнього електромагнітного поля.

Основними елементами лазерів на твердих діелектриках є активне середовище (робоче тіло), оптичний резонатор і система оптичної накачки.

*Активним середовищем* слугує кристалічна або склоподібна матриця, в якій одночасно розподілені активні іони (активатори люмінесценції).

Всі процеси поглинання та випромінювання світла пов'язані з переходами електронів між рівнями активного іона, при цьому матриця відіграє пасивну роль. Тип активного іона, в основному, визначає спектр випромінювання лазера.

*Робоче тіло* лазера виготовляють, як правило, у вигляді циліндричного стрижня, торцеві поверхні якого обробляються із високим ступенем точності. Паралельність торців дотримується в межах декількох кутових секунд. Для збудження активних іонів використовується оптична накачка за допомогою потужних газорозрядних ламп.

Необхідною умовою роботи будь-якого генератора є наявність позитивного зворотного зв'язку, тобто частина енергії коливань повинна надходити із виходу генератора на його вхід. В оптичних квантових генераторах (лазерах) позитивно зворотний зв'язок здійснюється резонатором, який зазвичай виконують у вигляді двох плоско-паралельних дзеркал. Одне із них напівпрозоре для виведення випромінювання із активного елемента. Відображувані поверхні резонатора інколи суміщають із торцями робочого стрижня.

Хоча матриця і не бере участі в процесах генерації коливань, більшість фізичних властивостей активного середовища визначаються саме матрицею. І тому речовина кристалічної або склоподібної основи повинна задовольняти такі вимоги:

1. Неактивована матриця повинна бути оптично прозорою як для випромінювання накачки, так і для випромінювання активних іонів, що введені в матрицю;

2. Речовина основи повинна мати високу теплопровідність, щоб ефективно розсіювати енергію, яка виділяється при безвипромінювальних переходах;

3. Матриця повинна бути оптично однорідною. Механічні напруги, різноманітні мікротрещини, пухирці, межі зерен збільшують порогову потужність генерації, викликають паразитне поглинання і розсіювання енергії. В результаті цього збільшується розбіжність лазерного променя, послаблюється його інтенсивність;

4. Матеріал основи повинен мати високу нагрівостійкість і механічну міцність, щоб витримувати теплові перевантаження при високій щільності випромінювання накачки і генерації;

5. Матриця повинна бути стійкою до впливу ультрафіолетового випромінювання ламп накачки;

6. Матеріал повинен бути технологічним, тобто доступним для масового виробництва циліндричних стрижнів необхідних розмірів. Збільшення розмірів робочого тіла дозволяє підвищити потужність випромінювання лазера;

7. Структура кристалічної ґратки матриці повинна допускати введення активатора із заданою концентрацією.

Ці вимоги задовольняють високотемпературні кисневі сполуки (оксиди, гранати, вольфрамати, молібдати та інші), фториди різноманітних металів, а також оксидне та фтороберилатне скло. Основу останніх становить  $\text{BeF}_2$ .

### **Основні вимоги до активатора**

Іони активатора повинні вводитись у матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічної міцності та термостійкості.

Як активні іони використовуються, в основному, елементи перехідної групи та рідкоземельні елементи, що містять внутрішні незабудовані 3d та 4f електронні оболонки. В більшості випадків активація здійснюється тривалентними іонами  $\text{Nd}^{3+}$  (неодим), при цьому в різноманітних матрицях генерація випромінювання проходить в однаковому спектральному діапазоні близько  $\lambda = 1,06$  мкм.

Розповсюдженим матеріалом лазерної техніки є рубін. Саме на рубіні у 1960 р. був створений перший твердотілий лазер. Рубінами називають кристали  $\alpha$ -корунду ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в яких частина іонів алюмінію замінена іонами хрому. Кількістю хрому визначається колір рубіна. В лазерній техніці використовують рожеві рубіни з вмістом  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 0,05$  мас.%, що відповідає концентрації  $1,6 \cdot 10^{25}$  іонів хрому в  $1 \text{ м}^3$ . При вмісті оксиду хрому  $>0,5$  мас.% рубін отримує червоне забарвлення. Чисті кристали  $\alpha$ -корунду оптично прозорі в діапазоні  $0,17 \div 6,5$  мкм.

Цінними властивостями рубіну є високі механічна міцність та теплопровідність. Іони хрому створюють в широкій забороненій зоні корунду систему енергетичних рівнів, які істотно відрізняються від рівнів енергії у вільних атомах хрому через вплив електростатичного внутрішньокристалічного поля (рис. 7.3).

Рівень  $E_1$  відповідає основному, тобто незбудженому стану хрому. Рівні, що розташовані вище, характеризують збуджені стани іонів активатора. Широка смуга  $E_3$  використовується для поглинання випромінювання накачки. Переходи електронів між рівнями  $E_1$  та  $E_2$  відповідальні за генерацію випромінювання у кристалі.

При збудженні зовнішнім світлом електрони із основного стану  $E_1$  переходять у смугу  $E_3$ , потім за короткий час ( $\sim 10^{-8}$  с) безвипромінювальним шляхом переходять на рівень  $E_2$ . Надлишкова енергія іде на нагрівання кристалічної ґратки. Рівень  $E_2$  є метастабільним, тобто характеризує збуджений стан з достатньо великим часом життя ( $\sim 10^{-3}$  с). Це призво-

дять до накопичення електронів на рівні  $E2$  і створення інверсної заселеності, що необхідна для генерації вимушеного випромінювання.

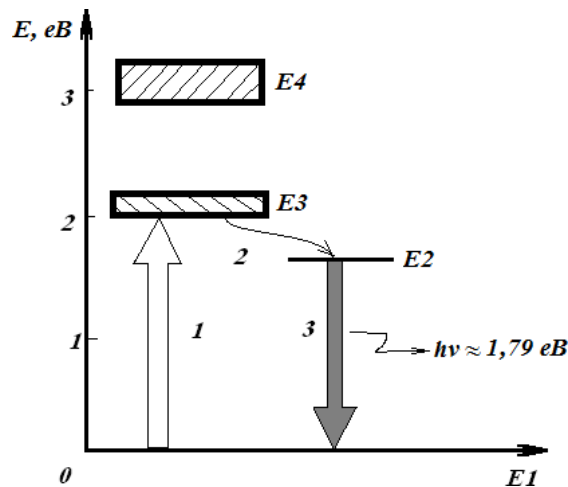


Рисунок 7.3 – Діаграма енергетичних рівнів іонів хрому в рубіні:  
1 – оптична накачка; 2 – безвипромінювальний перехід; 3 – стимульоване випромінювання

Якщо повернення електрона в основний стан виникає самовільно, то різноманітні активні іони випромінюють неодноразово і незалежно. І тому випромінювальні електромагнітні хвилі не узгоджені за фазою. Випадковий характер має не тільки момент випромінювання фотона, а й напрямок його розповсюдження. В результаті спонтанне випромінювання є некогерентним і не сфокусованим у просторі.

Але активний іон може перейти в основний стан не спонтанно, а вимушено, під дією електромагнітної хвилі, якщо тільки частота цієї хвилі відповідає частоті переходу ( $E2 - E1$ ). Тобто образно це означає, що резонансна хвиля «розхитує» електрон на метастабільному рівні і прискорює його перехід в стан з меншою енергією. Ймовірність вимушеного переходу пропорційна інтенсивності вимушеного випромінювання. Особливість вимушеного випромінювання полягає в тому, що випромінюваний при електронному переході «новий» фотон за своїми параметрами абсолютно не відрізняється від первинних фотонів, що викликали його перехід: він має ту ж частоту і фазу, той же напрямок розповсюдження.

Штучні кристали рубіна вирощують в печах за методом Вернейля. За даним методом ретельно перемелений порошок оксиду алюмінію з добавкою  $Cr_2O_3$  повільно падає в полум'я воднево-кисневого пальника. Окремі частинки порошку, що проходять через полум'я, розплавляються і потім кристалізуються на затравочному кристалі, що розташований за полум'ям. Отриману заготовку відпалюють, а потім обробляють, надаючи їй необхідну форму та розміри. Високоякісні кристали рубіна можуть бути отримані методом витягування з розплаву.

Поряд із рубіном найважливішим матеріалом лазерної техніки є ітрію-алюмінієвий гранат, в кристалічній ґратці якого частина іонів ітрію замінена іонами неодиму (ІАГ:  $\text{Nd}^{3+}$ ).

Лазери знаходять використання в системах оптичної локації, в телебаченні, голографії, інформаційно-вимірювальній техніці, в медицині, мікроелектроніці.

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте електрофізичні властивості, структуру сегнетоелектриків та наведіть приклади їх практичного застосування.
2. Охарактеризуйте класифікацію сегнетоелектриків.
3. Охарактеризуйте електрофізичні властивості п'єзоелектриків та наведіть приклади їх практичного застосування.
4. В чому полягає різниця між прямим та зворотним п'єзо ефектами?
5. Охарактеризуйте електрофізичні властивості піроелектриків та наведіть приклади їх практичного застосування.
6. Поясніть суть терміну «рідкі кристали»?
7. Охарактеризуйте електрофізичні властивості, структуру РК-матеріалів та наведіть приклади їх практичного застосування.
8. Які існують фази рідких кристалів і які з них широко використовуються при виготовленні РК-індикаторів?
9. Поясніть суть терміна «твердотілий лазер»?
10. Охарактеризуйте структуру лазерів на твердотілих діелектриках.
11. Які вимоги висуваються до матеріалу матриці твердотілого лазера?
12. Охарактеризуйте принцип роботи твердотілого лазера. Який матеріал використовується для виготовлення робочого тіла твердотілого лазера?

## **8 МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ**

Магнітні матеріали, що використовуються в електронній техніці, поділяються на дві основні групи: магнітом'яккі і магнітотверді. В окрему групу виділяються матеріали спеціалізованого призначення.

До магнітом'яких відносяться магнітні матеріали з малою коерцитивною силою і високою магнітною сталою. Вони мають здатність намагнічуватись до насичення в слабких магнітних полях, характеризуються вузькою петлею гістерезису і малими втратами на перемагнічування. Магнітом'яккі матеріали використовуються, в основному, як різноманітні магнітопроводи: серцевини дроселів, трансформаторів, електромагнітів, магнітних систем електровимірювальних приладів тощо.

До магнітотвердих відносять матеріали з великою коерцитивною силою  $H_c$ . Вони перемагнічуються лише в дуже сильних магнітних полях і слугують, в основному, для виготовлення постійних магнітів.



Умовно магнітом'якими вважаються матеріали, у яких  $H_c < 800$  А/м, а магнітотвердими – з  $H_c > 4$  кА/м. Крім того, у найкращих магнітом'яких матеріалах коерцитивна сила може становити менше 1 кА/м, а в найкращих магнітотвердих матеріалах її значення перевищує 500 кА/м.

За масштабами використання в електронній техніці серед матеріалів спеціалізованого призначення необхідно виділити матеріали з прямокутною петлею гістерезису, ферити для пристроїв надвисокочастотного діапазону і магнітострикційні матеріали.

Всередині кожної групи поділ магнітних матеріалів за родами та видами відображає різницю у їх будові і хімічному складі, враховує технологічні особливості і деякі специфічні властивості.

### **8.1 Магнітом'які матеріали для постійних і низькочастотних магнітних полів**

Крім високої магнітної сталості і малої коерцитивної сили магнітом'які матеріали повинні мати велику індукцію насичення, тобто пропускати максимальний магнітний потік через задану площу поперечного перерізу магнітопроводу. Виконання цієї вимоги дає змогу зменшувати габаритні розміри і масу магнітної системи.

Магнітний матеріал, що використовується в змінних полях, повинен мати якомога менші втрати на перемагнічування, які складаються, в основному, із втрат на гістерезис та вихрові струми.

Для зменшення втрат на вихрові струми в трансформаторах вибирають магнітом'які матеріали з підвищеним питомим опором. Зазвичай магнітопроводи складають із окремих ізольованих один від одного тонких листів. Широке використання отримали стрічкові серцевини, що намотуються із тонкої стрічки з міжвитковою ізоляцією із діелектричного лаку. До листових і стрічкових матеріалів висуваються вимоги високої пластичності, завдяки якій полегшується процес виготовлення виробів з них.

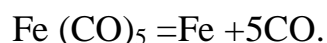
Важливою вимогою до магнітом'яких матеріалів є забезпечення стабільності їх властивостей як у часі, так і відносно зовнішнього впливу, таких як температура та механічна напруга. Із усіх магнітних характеристик найбільше змінюється в процесі експлуатації матеріалу магнітна стала (особливо в слабких полях) і коерцитивна сила.

**Залізо та низьковуглецеві сталі.** Основним компонентом більшості магнітних матеріалів є залізо. В елементарному вигляді залізо являє собою типовий магнітом'який матеріал, магнітні властивості якого істотно залежать від складу домішок. Серед елементарних феромагнетиків залізо має найбільшу індукцію насичення (близько 2,2 Тл).

Особливо чисте залізо, що містить малу кількість домішок (менше 0,05%) отримують двома складними способами.

*Електролітичне залізо* виготовляють шляхом електролізу розчину сірчанокислого або хлористого заліза, крім того, анодом слугує чисте залізо, а катодом – пластина м'якої сталі. Осаджене на катоді залізо (товщина шару 4÷6 мм) після ретельного промивання знімають, подрібнюють в порошок в шарових млинах та піддають вакуумному відпалюванню або переплавленню у вакуумі.

*Карбонільне залізо* отримують шляхом термічного розкладання пентакарбонілу заліза згідно з рівнянням:



Домішки відносно слабо впливають на магнітні властивості заліза, якщо їх концентрація нижча межі розчинності. Низьку межу розчинності в залізі мають вуглець, кисень, азот та сірка. Відповідно ці домішки є найбільш швидкими.

Властивості заліза залежать не тільки від вмісту домішок, але і від структури матеріалу, розміру зерен, наявності механічних напруг.

*Технічно чисте залізо* зазвичай містить незначну кількість домішок вуглецю, сірки, марганцю, кремнію та інших елементів, що погіршують його магнітні властивості. Через низький питомий опір технічно чисте залізо використовують доволі рідко, в основному для виготовлення магнітопроводів постійного магнітного потоку.

*Кременистна електротехнічна сталь* – є основним магнітом'яким матеріалом масового використання. Введення до складу цієї сталі кремнію дає змогу підвищити питомий опір, що сприяє зниженню втрат на вихрові струми. Крім того, наявність в сталі кремнію сприяє виділенню вуглецю у вигляді графіту, а також майже повному розкисненню сталі за рахунок хімічного сполучення кисню в  $\text{SiO}_2$ . Останній у вигляді шлаку виділяється із розплаву. У сталі з вмістом кремнію 6,8% константа магнітної анізотропії в три рази менша, ніж у чистого заліза. При такому вмісті кремнію сталь має найбільшу магнітну сталу. Однак промислові марки електротехнічної сталі містять не більше 5% Si, оскільки кремній погіршує механічні властивості сталі (збільшується крихкість та ламкість). Така сталь непридатна для штампування. Крім того, при введенні кремнію зменшується індукція насичення (приблизно 0,05 Тл на 1% Si), оскільки кремній є немагнітним компонентом. Кременистна сталь має магнітну анізотропію, що подібна до анізотропії чистого заліза, тобто напрям легкого намагнічування збігається з кристалографічним напрямком [100], а найбільш важке намагнічування збігається з просторовою діагоналлю [111] кубічної елементарної комірки. Властивості сталі значно покращуються за рахунок створення магнітної текстури.

Сталь випускається у вигляді рулонів, листів або ж різаної стрічки. Вона може бути без електроізоляційного покриття або ж мати його. Товщина листів сталі 0,05÷1 мм. Листи тонкого прокату слугують, в основному, для

використання в полях підвищеної частоти (до 1 кГц). Зі зменшенням товщини листів зменшуються втрати на вихрові струми.

*Низькокоерцитивні сплави.* Пермалої – залізонікелеві сплави, що мають дуже велику магнітну сталу в області слабких полів і дуже малу коерцитивну силу. Пермалої поділяються на високо- та низько-нікелеві. Високонікелеві пермалої містять 72÷80% нікелю, а низьконікелеві – 40÷50% нікелю.

Магнітні властивості пермалоїв дуже чутливі до зовнішніх механічних напруг, залежать від хімічного складу і наявності інородних домішок у сплаві, а також дуже різко змінюються залежно від режимів термообробки матеріала (температури, швидкості нагрівання та охолодження, навколишнього середовища тощо). Для надання сплавам необхідних властивостей до складу пермалоїв вводять добавки.

*Молибден та хром* підвищують питомий опір та початкову магнітну сталу пермалоїв і зменшують чутливість до механічних деформацій, але водночас з цим зменшується індукція насичення. *Мідь* збільшує постійність магнітної сталі у вузьких інтервалах напруженості магнітного поля, підвищує температурну стабільність і питомий опір, а також робить сплави легко піддатливими для механічної обробки. *Кремній та марганець*, в основному, тільки збільшують питомий опір пермалоїв.

*Альсифери* – потрійні сплави заліза + Si + Al. Оптимальний склад альсифера: 9,5% Si, 5,6% Al, решта – Fe. Такий сплав наділений твердістю та крихлістю, але може бути виготовленим у вигляді фасонних зливків.

Вироби із альсифера – магнітні екрани, корпуси приладів тощо виготовляють методом лиття з товщиною стінок не менше 2÷3 мм, зважаючи на крихкість сплаву. Ця особливість обмежує використання даного матеріалу.

Завдяки крихкості альсифера, його можна розмелювати в порошок та використовувати разом з карбонільним залізом для виготовлення високочастотних пресованих серцевин.

## **8. 2 Магнітом'які високочастотні матеріали**

Під високочастотними магнітом'якими матеріалами розуміють речовини, які повинні виконувати функції магнетиків на частотах понад декілька сотень або тисяч герц. За частотним діапазоном використання їх поділяють на матеріали для звукових, ультразвукових, низьких радіочастот, високих радіочастот та для НВЧ.

За фізичною природою та будовою високочастотні магнітом'які матеріали поділяються на *магнітодіелектрики* та *ферити*. Крім того, при звукових, ультразвукових і низьких радіочастотах можна використовувати тонколистові рулонні холоднокатані електротехнічні сталі та пермалої. Товщина сталей досягає 30÷25 мкм, а пермалой, як механічно більш м'який сплав, можна отримати товщиною до 2÷3 мкм.

Основні магнітні властивості таких тонких матеріалів близькі до властивостей матеріалів великих товщин, однак вони мають підвищену коерцитивну силу і високу вартість, а технологія збирання магнітних кіл з них дуже складна.

### ***Ферити***

Ферити – це оксидні магнітні матеріали. Великий питомий опір, котрий перевищує питомий опір заліза в  $10^3 \div 10^{13}$  рази, незначні втрати енергії в області підвищених та високих частот поряд з достатньо високими магнітними властивостями забезпечують феритам широке використання в електроніці.

### ***Отримання феритів***

Ферити отримують у вигляді кераміки і монокристалів. Завдяки невисокій вартості і відносній простоті технологічного циклу керамічні матеріали займають провідне місце серед високочастотних магнетиків.

При виготовленні феритової кераміки як вихідну сировину найбільш часто використовують окисли відповідних металів. Загальна технологічна схема виробництва феритів аналогічна схемі виробництва радіокераміки.

На відміну від електрорадіокераміки феритова кераміка зовсім не містить склоподібної фази. Вихідні окисли підлягають ретельному подрібненню і перемішуванню в шарових або вібраційних млинах тонкого розмелювання, а потім після брикетування або гранулювання маси здійснюють попереднє відпалювання з метою утворення фериту із окислу (феритизація). Феритизований продукт знову подрібнюють і отриманий таким чином феритовий порошок надходить на формовку виробів, попередньо його пластифікують і як пластифікатор використовують водяний розчин полівінілового спирту.

Формування виробів часто здійснюється методом пресування в сталевих прес-формах. Високою продуктивністю формування відрізняється також метод гарячого лиття під тиском. У цьому випадку як пластифікатор та сполучної речовини застосовують парафін.

Відформовані вироби підлягають спіканню при температурі  $1100 \div 1400$  °С в контрольованому газовому середовищі. В процесі спікання завершуються хімічні реакції в твердій фазі, ліквідується пористість, фіксується форма виробів.

Ферити є твердими та крихкими матеріалами, що не дозволяє проводити обробку різанням і допускає тільки шліфування та полірування. Для цих видів механічної обробки широко використовують порошки карбиду кремнію та абразивні інструменти із синтетичних алмазів.

### ***Магнітні властивості феритів***

Для феритів, що використовуються у змінних полях, окрім початкової магнітної сталої однією із важливих характеристик є тангенс кута втрат

$tg\delta$ . Завдяки низькій провідності складова втрата на вихрові струми у феритах практично мала і нею зазвичай нехтують. В слабких магнітних полях незначними є втрати на гістерезис. І тому значення  $tg\delta$  у феритах на високих частотах, в основному, визначається магнітними втратами, що обумовлені релаксаційними та резонансними явищами. Для оцінення допустимого частотного діапазону, в якому можна використовувати даний матеріал, вводять поняття критичної частоти  $f_{кр}$ . Зазвичай під  $f_{кр}$  розуміють таку частоту, при якій  $tg\delta$  досягає значення 0,1. Частоту  $f_{зр}$ , при якій початкова магнітна стала зменшується до 0,7 від її значення в постійному магнітному полі, називають граничною. Як правило,  $f_{кр} < f_{зр}$ .

Найбільш поширене маркування магнітом'яких феритів таке: на першому місці стоїть числове значення  $\mu_H$ , потім йдуть літери, що визначають частотний діапазон застосування, обмежений зверху значенням критичної частоти  $f_{кр}$ . Ферити для звукових, ультразвукових і низьких радіочастот для стислості позначають буквою *H* (низькочастотні). Критична частота їх для різних марок може лежати в межах від 0,1 до 50 МГц. У маркуванні високочастотних феритів є букви *ВЧ*, критична частота їх 50÷600 МГц. Далі у маркуванні магнітом'яких феритів йдуть букви, що означають склад матеріалу: М – марганець-цинковий ферит, Н – нікель-цинковий і так далі. Ферити марок *ВЧ* за складом відносяться до нікель-цинкових.

### ***Електричні властивості***

За електричними властивостями ферити відносяться до класу напівпровідників або навіть діелектриків. Їх електропровідність обумовлена процесами електронного обміну між іонами змінної валентності. Електрони, що беруть участь в обміні, можна розглядати як носії заряду, концентрація яких практично не залежить від температури. Крім того, при підвищенні температури експоненціально збільшується ймовірність перестрибувань електронів між іонами змінної валентності, тобто зростає рухливість носіїв заряду.

Серед багатьох факторів, що впливають на електричний опір феритів, основним є концентрація в них іонів двовалентного заліза  $Fe^{2+}$ . Під впливом теплового руху слабкозв'язані електрони перестрибують від іонів заліза  $Fe^{2+}$  до іонів  $Fe^{3+}$  і знижують валентність останніх. Із збільшенням концентрації двовалентних іонів заліза лінійно зростає провідність матеріалу і одночасно зменшується енергія активації. Тобто, при зближенні іонів змінної валентності знижується висота енергетичних бар'єрів, які повинні подолати електрони при переході від одного іона до сусіднього.

Для феритів характерна відносно велика діелектрична стала, яка залежить від частоти та складу матеріалу. З підвищенням частоти діелектрична проникність  $\epsilon$  феритів зменшується. Так, нікель-цинковий ферит з почат-

ковою проникністю  $\mu_H = 200$  на частоті 1 кГц має  $\varepsilon = 400$ , а на частоті 10 МГц  $\varepsilon = 15$ . Найбільш високе значення  $\varepsilon$  властиве марганець-цинковим феритам, у яких вона досягає сотень або тисяч.

Значний вплив на поляризаційні властивості феритів здійснюють іони змінної валентності. Із збільшенням їх концентрації відбувається зростання діелектричної проникності матеріалу.

### ***Використання феритів***

Магнітом'які ферити з початковою магнітною проникністю 400÷20000 в слабких полях в багатьох випадках ефективно замінюють листові феромагнітні матеріали – пермалої та електротехнічну сталь. У середніх і сильних магнітних полях заміна листових феромагнетиків феритами недоцільна, оскільки у феритів менша індукція насичення.

Магнітом'які матеріали широко використовуються як серцевини контурних котушок постійної та змінної індуктивностей, фільтрів в апаратурі радіо і проводового зв'язку, серцевин імпульсних і широкосмугових трансформаторів тощо.

Найбільш часто застосовують феритові сердечники з замкнутим, магнітним колом. Такі магнітопроводи бувають або монолітними, у вигляді єдиного тіла (наприклад, кільцевий сердечник), або складовими – з двох добре пришліфованих один до одного частин, зазор між якими, за можливості, малий. Складові магнітопроводи поширені ширше монолітних, тому що намотування дроту на останні викликає певні труднощі.

Монокристали магнітом'яких феритів широко використовуються при виготовленні магнітних головок запису та відтворенні сигналів звукового та відеодіапазонів у магнітофонах. Порівняно з металевими, феритові головки наділені високим питомим опором та великою міцністю. Однак, через високу швидкість руху магнітної стрічки при відеозапису, до матеріалу головки висувуються підвищені вимоги щодо стійкості до зношування.

### ***Магнітодіелектрики***

Магнітодіелектрики відносять до магнітом'яких високочастотних матеріалів, що отримують шляхом пресування порошкоподібного феромагнетика з ізолювальною органічною або неорганічною зв'язкою. Як основу використовують карбонільне залізо, альсифер та молібденовий пермалої. Ізолювальною зв'язкою слугує фенол-формальдегідні смоли, полістирол, скло тощо. Основа повинна бути з високими магнітними властивостями, а зв'язка – здатністю створювати між зернами суцільну електроізоляційну плівку. Така плівка повинна бути, за змоги, однакової товщини та міцно зв'язувати зерна між собою.

Магнітодіелектрик повинен мати малі втрати та стабільну магнітну сталу у часі при коливаннях температури.

Втрати магнітодіелектрика значною мірою залежать від розмірів частинок порошку феромагнетика та характеру ізоляції між зернами.

Для зменшення втрат, особливо обумовлених вихровими струмами, необхідно застосовувати якомога дрібніший порошок феромагнетика з ретельною ізоляцією окремих зерен.

Магнітодіелектрики характеризуються відносно невисокою магнітною проникністю ( $\mu_H = 10 \div 250$ ), яка істотно менша магнітної сталюї монолітних феромагнетиків.

Пресовані сердечники застосовують в індуктивних котушках фільтрів, генераторів, частотомірів, контурів радіоприймачів тощо. Такі котушки повинні мати малий об'єм при високій індуктивності і велику добротність:

$$Q = \omega L / r,$$

де  $\omega$  – кутова частота;

$L$  – індуктивність;

$r$  – активний опір котушки.

Введення сердечника в котушку збільшує її індуктивність більшою мірою, ніж зростає активний опір, що залежить від втрат в сердечнику, через що добротність котушки підвищується.

Індуктивні котушки з сердечником із магнітодіелектрика можуть мати змінну індуктивність, що забезпечує можливість налаштування контурів за допомогою переміщення рухомих сердечників (піднастроювачів).

Карбонільне залізо, яке використовують як магнітну основу сердечників, отримують шляхом розкладання пентакарбонілу заліза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в середовищі аміаку. Такий порошок характеризується високим ступенем дисперсності, його частинки мають сфероподібну форму і середній розмір від 1 до 5 мкм залежно від температури розкладання.

Сердечники на основі карбонільного заліза відрізняються достатньо високою стабільністю, малими втратами, позитивним температурним коефіцієнтом магнітної проникності і можуть бути використані в широкому діапазоні частот.

Альсифер, крім гарних магнітних властивостей, вигідно відрізняється від інших сплавів невисокою вартістю і недифіцитністю сировини. Важлива особливість альсифера полягає в тому, що залежно від вмісту кремнію та алюмінію його температурний коефіцієнт магнітної проникності  $\alpha_\mu$  може бути позитивним, негативним або рівним нулю. Шляхом змішування порошків зі сплавів з позитивним і негативним  $\alpha_\mu$  можна створювати сердечники з термостабільними властивостями.

Магнітодіелектрики на основі молібденового пермалою мають найбільшу початкову магнітну проникність; втрати на гістерезис і вихрові струми для цих магнітодіелектриків при рівних значеннях  $\mu_H$  менші, ніж у альсиферових сердечників, а стабільність параметрів вища. Звичайні пермалої пластичні і погано розмелюються на порошок. Для надання сплавам необхідної крихкості до їх складу вводять невелику кількість сірки. Верхня

межа робочих температур магнітодіелектриків в кращому випадку досягає  $10\div 120$  °С. Тимчасова зміна початкової магнітної проникності становить від 0,2 до 2% на рік. Висока стабільність магнітних властивостей є важливою перевагою магнітодіелектриків перед іншими магнітом'якими матеріалами.

**Використання магнітодіелектриків** – пресовані сердечники в індуктивних котушках фільтрів, генераторів, частотомірів, контурів радіоприймачів тощо.

### **Контрольні запитання**

1. Наведіть класифікацію магнітних матеріалів.
2. Охарактеризуйте магнітом'які матеріали для постійних та низько-частотних магнітних полів.
3. Який технологічний прийом використовують при виготовленні магнітом'яких матеріалів з метою зменшення втрат на вихрові струми? Наведіть приклади.
4. Які існують технологічні способи отримання особливо чистого заліза?
5. Охарактеризуйте електрофізичні властивості кремністної електротехнічної сталі.
6. Охарактеризуйте електрофізичні властивості низькокоерцитивних сплавів та наведіть приклади їх практичного застосування.
7. Охарактеризуйте магнітом'які високочастотні матеріали.
8. Поясніть суть терміна «ферити». Наведіть їх технологію отримання.
9. Охарактеризуйте магнітні та електричні властивості феритів.
10. Охарактеризуйте електрофізичні властивості магнітодіелектриків та наведіть приклади їх практичного застосування.
11. Охарактеризуйте вплив домішок на властивості магнітом'яких матеріалів.

## **9 ТЕХНОЛОГІЧНІ СЕРЕДОВИЩА МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ**

В технології електронних приладів газоподібні та рідкі речовини використовуються як робоче середовище при отриманні вихідних і проміжних спеціальних матеріалів, а також при формуванні та складанні дискретних напівпровідникових приладів, інтегральних схем та систем на їх основі. До газоподібних технологічних середовищ відносять гази та їх суміші, а також технологічний вакуум та повітряне середовище технологічного приміщення. Рідкими технологічними середовищами є очищена вода, а також органічні та неорганічні рідини (хімікати), які використовуються як розчинники, травники, проявники, електроліти тощо. В особливий клас технологічного середовища можна виділити багатофазні або дисперсні системи (емульсії, суспензії, аерозолі), в тому числі і такі, які змінюють в процесі вико-



ристання свій агрегатний стан (наприклад, фоторезисти або склоподібні джерела для дифузії).

## 9.1 Технологічні гази

Технологічні гази у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем використовують в різноманітних цілях. *Чистота газових середовищ*, як і повітря промислових приміщень, впливає на якість та відсоток виходу придатних мікросхем. Гази використовують як захисні атмосфери, реагенти, носії, іонізувальні середовища.

*Газові захисні середовища* (азот, аргон, гелій) використовують для захисту виробів від окислення та корозії при проведенні операцій, що пов'язані з підвищенням температури, для продування установок перед і після проведення термічних процесів, а також для захисту зразків від впливу повітряного середовища виробничих приміщень при міжопераційному зберіганні та транспортуванні.

*Гази-реагенти* беруть участь в хімічних реакціях при легуванні напівпровідників (арсин  $AsH_3$ , фосфін  $PH_3$ , диборан  $B_2H_6$ ), при травленні кремнієвих підкладок (хлористий водень  $HCl$ , бромистий водень  $HBr$ , сірководень  $H_2S$ , хлор  $Cl$  тощо), при отриманні маскувальних плівок (кисень  $O_2$ , силан  $SiH_4$ , аміак  $NH_3$ , вуглекислий газ  $CO_2$ ), при процесах відновлення (водень  $H_2$ ) тощо.

*Гази-носії* (азот, аргон, кисень, водень та інші) використовують для перенесення в робочі камери установок пари джерел легувальних домішок, пари води, а також пари інших вихідних сполук для вирощування напівпровідникових шарів або різноманітних плівок.

Іонізувальні середовища, аргон, азот, кисень використовують для проведення процесів в плазмі газових розрядів.

*Технічні гази* містять більшу кількість домішок, ніж необхідно для виробництва ІМС. І тому перед подачею в цехи гази централізовано очищують від кисню, водню, механічних частинок, вологої пари, масел тощо. Якщо після централізованого очищення ступінь чистоти газів недостатній, їх додатково очищують безпосередньо перед напусканням в робочі установки (фінішне очищення).

Після централізованого очищення перед подачею в цехи і на виході установок фінішного очищення виконується неперервний контроль газів на вміст домішок та пари води.

## 9.2 Технологічна вода

*Чистота води* є одним із факторів, що впливають на якість проведення технологічних процесів. У виробництві мікросхем вода використовується у великих кількостях для створення різноманітних розчинів, промивання, а також як реагент та захисне середовище. Природна вода містить велику

кількість механічних частинок (гідрозолей) розчинених мінеральних солей, домішок міді, срібла, золота, бактерій тощо. У виробництві ІМС використовують воду, очищену від забруднень. Показником ступеня чистоти води є її питомий опір. Опір води сильно залежить від температури, а тому прийнято вказувати значення питомого опору при 20 °С. Власний питомий опір ідеально чистої води становить 25 МОм·см.

У виробництві мікросхем розрізняють перший, другий та третій ступінь чистоти води, яким відповідає значення питомого опору 18÷20, 10 та 1 МОм·см (деіонізована вода марок А, Б, В, відповідно). Крім питомого опору визначають вміст у воді кремнієвої кислоти, мікрочастинок, мікроорганізмів, міді, заліза тощо.

Для виробництва мікросхем воду піддають попередньому, остаточному та фінішному очищенню. Попереднє очищення води від завислих та колоїдно-розчинених частинок виконують методами дистиляції, сорбції за допомогою спеціальних фільтрів тощо.

*Дистильовану воду* отримують перегонкою звичайної водопровідної води. Її питомий опір становить близько 200 кОм·см. *Бідистильовану воду* отримують повторною перегонкою дистильованої води. Її питомий опір зростає до 500 кОм·см, а при використанні для перегонки кварцової системи – до 1÷3 МОм·см.

Попередньо очищена вода містить розчинені солі та інші домішки. Для остаточного очищення води від розчинених речовин на даний час використовують очищення іонно-обмінними смолами (деіонізацію) та метод зворотного осмосу. На завершальних етапах очищення використовують *деіонізовану воду* з питомим опором до 20 МОм·см. *Деіонізована вода* отримується при пропусканні дистильованої води через іоно-обмінні смоли, які розділяються на два класи – аніоніти (поглинають іони металів) і катіоніти (поглинають іони кислотних домішок).

Фінішне очищення виконують безпосередньо на робочому місці перед використанням води.

Контроль якості води виконують непрямими методами – за значенням її питомого опору. Цей метод не дозволяє визначити кількість та склад забруднень. Для точного контролю використовують спеціальні методи.

### 9.3 Вакуум

Вакуум – стан газу при тисках, значно нижчих атмосферного, іншими словами – це фізичне середовище, в якому немає частинок речовини або поля. У техніці вакуумом називають середовище, в якому міститься «дуже мало» частинок; чим менше частинок знаходиться в одиниці об'єму такого середовища, тим більш високий вакуум. Однак поняття вакууму використовують зазвичай до газу, що заповнює обмежений об'єм, але нерідко його відносять і до газу, який знаходиться у вільному просторі, наприклад, у космосі. Поведінка газів у вакуумних пристроях визначається співвідно-

шенням між довжиною вільного пробігу  $\lambda$  молекул (або атомів) і розміром  $d$ , характерним для даного приладу або процесу. Такими розмірами можуть бути, наприклад, відстань між стінками вакуумного об'єму, діаметр вакуумного трубопроводу, відстань між електродами електровакуумного приладу тощо. Залежно від співвідношення  $\lambda$  та  $d$  розрізняють: низький вакуум ( $\lambda \ll d$ ), середній вакуум ( $\lambda \sim d$ ) та високий вакуум ( $\lambda \gg d$ ).

У вакуумних установках та приладах розміром  $d \sim 10$  см низькому вакууму відповідає область тиску вище  $10^2$  Н/м<sup>2</sup> (1 мм рт. ст.), середньому вакууму – від  $10^2 \div 10^{-1}$  Н/м<sup>2</sup> (від 1 до  $10^{-3}$  мм рт. ст.) та високому – нижче  $0,1$  Н/м<sup>2</sup> ( $10^{-8}$  мм рт. ст.). Область тиску нижче  $10^{-6}$  Н/м<sup>2</sup> називають надвисоким вакуумом.

Властивості газу в умовах низького вакууму визначаються частими зіткненнями молекул газу між собою, що супроводжується обміном енергією. Такий газ має внутрішнє тертя. Явища перенесення (електропровідність, теплопровідність, внутрішнє тертя, дифузія) в умовах низького вакууму характеризуються плавною зміною або постійним градієнтом перенесеної величини. При проходженні струму в низькому вакуумі визначальну роль відіграє іонізація молекул газу.

У високому вакуумі властивості газу визначаються тільки зіткненнями його молекул зі стінками. Зіткнення молекул між собою виникають рідко і відіграють другорядну роль. Протікання струму у високому вакуумі можливе тільки в результаті емісії електронів та іонів електродами. Іонізація молекул газу відіграє при цьому другорядну роль. Вона істотна у тих випадках, коли довжина вільного пробігу заряджених частинок штучно збільшується і стає значно більшою, ніж відстань між електродами.

Властивості газу у середньому вакуумі займають проміжне місце між його властивостями у низькому та високому вакуумах.

Особливості надвисокого вакууму пов'язані вже не з зіштовхуваннями частинок, а з процесами на поверхнях твердих тіл, що знаходяться у вакуумі. Поверхня будь-якого тіла завжди покрита тонким шаром газу, який може бути видаленим завдяки нагріванню (знегажування). Після цього поверхневі властивості тіл різко змінюються: сильно збільшується коефіцієнт тертя, у ряді випадків стає можливим зварювання матеріалів навіть при кімнатній температурі тощо. Видалений шар газу поступово відновлюється в результаті адсорбції молекул газу, які бомбардують поверхню, що супроводжується зміною його поверхневих властивостей. Для зміни цих властивостей достатньо утворення мономолекулярного шару газу.

Надвисокий вакуум визначається як такий вакуум, в якому за час спостереження не виникає істотних змін властивостей поверхні в результаті її взаємодії з молекулами газу.

В технології мікроелектроніки для створення тонких плівок на поверхні кремнієвих підкладок використовують термовакuumне напилювання, яке здійснюють у вакуумних камерах з тиском  $1,3 \cdot 10^{-4} \div 6,6 \cdot 10^{-5}$  Па. Речовину, що підлягає напиленню, поміщають в пристрій нагрівання (випаровувач),

де вона при достатній температурі інтенсивно випаровується.

У вакуумі, який створюється всередині камери, молекули речовини вільно та швидко розповсюджуються в навколишнє середовище, досягаючи поверхні підкладки. Якщо температура підкладки не перевищує критичного значення, виникає конденсація речовини на підкладці, тобто зростання плівки.

Переваги методу: дозволяє отримати пасивні елементи, металізацію напівпровідникових структур, використання при виготовленні фотошаблонів тощо. Процес забезпечує високі швидкості зростання плівок та ступінь чистоти, отримання якісних плівок при порівняно низьких температурах підкладок, порівняно легку автоматизацію.

Недоліки: зміна відсоткового співвідношення компонентів при напилюванні сплавів і складних речовин, недостатня рівномірність товщини плівок на великих підкладках, важкість отримання плівок тугоплавких матеріалів, порівняно невисока адгезія плівок, тривала підготовка процесу відкачування порівняно з напилюванням плівки (1÷2 години і 1÷1,5 хв), важкість створення випаровувачів з великим ресурсом роботи (більше 50÷100 год), відносна складність устаткування.

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте класифікацію технологічних газів, які використовуються у виробництві напівпровідникових приладів та ІМС. Наведіть приклади їх практичного застосування.

2. Які існують способи очищення технічного газу від забруднень?

3. Які існують способи оцінення ступеня чистоти води? Охарактеризуйте їх.

4. Поясніть суть терміна «вакуум».

5. Охарактеризуйте властивості газу в умовах низького, середнього, високого та надвисокого вакууму. Наведіть приклади їх практичного застосування.

## СЛОВНИК НАЙБІЛЬШ ВЖИВАНИХ ТЕРМІНІВ

Активні діелектрики	active dielectrics	активные диэлектрики
Алотропія	aeolotropy	аллотропия
Анізотропія	anisotropy	анизотропия
Благородні метали	noble metals	благородные металлы
Вакуум	vacuum	вакуум
Властивості	properties	свойства
Втрати на перемагнічування	loss of magnetization	потери на перемагничивание
Дефекти	defects	дефекты
Діелектрики	insulators	диэлектрики
Елементарна комірка	low-level cell	элементарная ячейка
Зливоч	ingot	слиток
Кераміка	ceramics	керамика
Класифікація	classification	классификация
Кристал	crystal (chip)	кристалл
Кристалічна ґратка	lattice	кристаллическая решетка
Криві охолодження	cooling curves	кривые охлаждения
Магнітодіелектрики	magnetodielectrics	магнитодиэлектрики
Магнітна стала	magnetic constant	магнитная постоянная
Магнітом'які матеріали	magnetically soft materials	магнитомягкие материалы
Магнітотверді матеріали	magnetically hard materials	магнитотвердые материалы
Матеріали високої провідності	high conductivity materials	материалы с высокой проводимостью
Монокристал	single crystal	монокристалл
Напівпровідники	semiconductors	полупроводники
Отримання монокристалів	single crystal-growing process	получение кристаллов
Пасивні діелектрики	passive dielectrics	пассивные диэлектрики
Провідники	conductors	проводники
Система	system	система
Ситал	glass ceramics	ситалл
Тверді тіла	solids	твердые тела
Технологічна вода	process water	технологическая вода
Технологічні гази	process gases	технологические газы
Тигель	pot	тигель
Тугоплавкі метали	high-melting-point metals	тугоплавкие металлы
Фаза	phase	фаза
Фазова діаграма	phase diagram	фазовая диаграмма

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Корчинський Г. А. Хімія / Корчинський Г. А. – Вінниця : Вінницька міська громадська організація «Поділля-2000», 2002. – 525 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навчальний посібник / [В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін.]. – Харків : Вид-во НФАУ; Вид – во ТОВ «Золоті сторінки», 2001. – 208 с.
2. Пахолук А. П. Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали : посібник / А. П. Пахолук, О. А. Пахолук. – Львів : Світ, 2005. – 172 с.
3. Василенко І. І. Конструкційні та електротехнічні матеріали: навч. посібник / Василенко І. І., Широков В. В., Василенко Ю. І. – Львів : «Магнолія 2006», 2008. – 242 с.
4. Кравченко Ю. С. Матеріали електронної техніки : питання та задачі : навчальний посібник / Кравченко Ю. С., Крилик Л. В., Смольков Є. О. – Вінниця : ВНТУ, 2008. – 71 с.
5. Грабчак О. В. Основи матеріалознавства. Частина 1. Основи кристалографії та кристалохімії : навчальний посібник / Грабчак О. В. – Вінниця : ВНТУ, 2004. – 87 с.
6. Методичні вказівки до виконання практичних завдань з дисципліни «Матеріали електронної техніки» для студентів напрямів підготовки 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка» і 6.050802 «Електронні пристрої та системи» / Уклад. Крилик Л. В., Селецька О. О. – Вінниця : ВНТУ, 2015. – 34 с.

УДК 621.382:004(076.5)  
М-23

Тарас Григорович Бенько

Хімія та матеріали в мікроелектроніці : Навчально – методичний посібник. –  
Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет, 2023. – 105 с.

.....  
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника