

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Володимир Прокопів

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Навчальний посібник

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних за-
кладів*

Івано-Франківськ
2009

УДК 620.22
ББК 22.373.1
П80

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11-4009 від 10.06.2009 р.)*

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор **І. М. Раренко**;
доктор фізико-математичних наук, професор **З. В. Стасюк**;
доктор хімічних наук, професор **В. М. Томашик**

Прокопів В. В.

П80 Матеріали електронної техніки : навчальний посібник /
Володимир Васильович Прокопів. – Івано-Франківськ :
Прикарпатський національний університет імені Василя
Стефаника, 2009. – 288 с.
ISBN 978-966-640-263-2

Описано методи одержання та властивості матеріалів, які застосовуються в електронній техніці. Наведена їх класифікація. Розроблено тестові завдання, які створюють умови для здійснення об'єктивного контролю і самоконтролю знань із даного предмета.

Посібник призначений для студентів та магістрантів відповідних спеціальностей вищих навчальних закладів. Корисний буде аспірантам, науковим та інженерно-технічним працівникам, що займаються проблемами фізичного матеріалознавства.

УДК 620.22
ББК 22.373.1

ISBN 978-966-640-263-2

© Прокопів В.В., 2009
© Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефа-
ника, 2009

ПЕРЕДМОВА

Науково-технічний прогрес в області електроніки, перш за все, пов'язаний з розробкою і використанням нових матеріалів. Саме матеріали стали ключовою ланкою, що визначає успіх багатьох інженерних рішень при створенні складної електронної апаратури. Надійність апаратури, швидкодія, економічність, розширення області робочих температур, стійкість до ударів, випромінювання визначаються не стільки схемою і конструкцією приладу, скільки використаними матеріалами і технологією. Сучасні напівпровідникові прилади, пристрої автоматики і телемеханіки не можуть бути створені без застосування високоякісних матеріалів і не можуть правильно експлуатуватися без знання властивостей і особливостей технології матеріалів. Крім того, практика постійно пред'являє нові, жорсткіші і різноманітніші, вимоги до властивостей і поєднання властивостей у матеріалах. Відповідно росте кількість і номенклатура матеріалів. В даний час число найменувань матеріалів, що використовуються в електронній техніці для різних цілей, складає декілька тисяч. При будь-якому використанні матеріалів передбачається деякий відбір. Його можна провести, знаючи властивості матеріалів або виконавши необхідні експерименти по виявленню цих властивостей. В більшості випадків відбір тільки по одній властивості не дає задовільного результату. Як правило, при вирішенні інженерних задач потрібно шукати компромісне рішення, виходячи з комплексу властивостей. Наприклад, провідникові матеріали повинні володіти високою електричною провідністю і одночасно бути механічно міцними, стійкими до корозії, термостабільними і т.п. Конструкторам і інженерам необхідні знання про закономірності поведінки матеріалів в різних умовах експлуатації. Перед фахівцями нерідко виникають завдання і складніші: не просто підібрати матеріал, що задовольняє комплексу вимог, а синтезувати його з наперед заданими властивостями.

Виходячи із цієї великої ролі, яку відіграють матеріали при конструюванні, виготовленні і експлуатації пристроїв електроніки впливає важливе значення курсу "Матеріали електронної техніки" в підготовці спеціалістів. Метою курсу є вивчення властивостей матеріалів, областей їх використання і правил вибору.

До матеріалів електронної техніки відносять матеріали і компоненти, що несуть електричне навантаження або електричне спільно з механічним. Решта матеріалів, що несуть тільки механічне навантаження, називають конструкційними матеріалами. За найбільш загальною класифікацією матеріали електронної техніки ділять на чотири

класи: провідники, напівпровідники, діелектрики і магнітні матеріали. Виклад всіх основних розділів, присвячених різним класам матеріалів, побудований по єдиній схемі, що включає аналіз властивостей матеріалів в різних умовах їх експлуатації, а також особливості технології і найбільш важливі області застосування в приладах і пристроях електронної техніки.

Науково-методичний зміст посібника направлений на формування у майбутніх фахівців принципів фізичного і інженерного підходу до оцінки можливостей використання матеріалів в конкретних елементах і пристроях електронної техніки. У посібнику враховано сучасні тенденції розвитку фізичного матеріалознавства.

Ефективність вивчення курсу в багатьох аспектах залежить від забезпечення оперативного зворотного зв'язку. Контроль знань студентів найкраще проводити стандартизованими процедурами (тестами), при здійсненні яких всі опитувані знаходяться в однакових стандартних умовах. Нами розроблені тестові завдання для здійснення об'єктивного оцінювання, контролю і самоконтролю знань студентів до кожної теми. З цих тематичних тестів можна вибрати завдання для підсумкового контролю знань з усього курсу. Приклад такого тесту наведено у додатку.

Останнім часом популярним стало комп'ютерне тестування, яке набагато точніше і швидше, ніж бланкове. Студент дізнається попередні результати відразу по закінченню тестування. На сьогоднішній день розроблено велику кількість комп'ютерних тестових програм. Але не всі вони можуть бути використані для проведення тестування в освітній установі. Нами вибрана тестова оболонка яка вигідно відрізняється з поміж інших програм наступними параметрами:

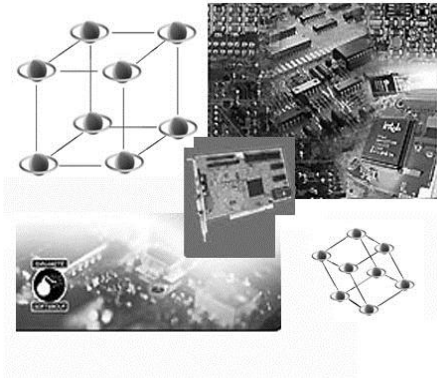
- ◆ можливість створювати тести з ілюстраціями і формулами (для їх реалізації використовується текстовий процесор Microsoft Word);
- ◆ можливість проведення різних типів тестів: з обмеженням за часом (і без), на кожне питання і всього тесту, з довільним і послідовним порядком виконання, з можливістю (і без) роботи з калькулятором і іншими програмами;
- ◆ можливість проведення мережевого тестування в локальних і глобальних мережах, підключення до одного сервера тестування безлічі клієнтів;
- ◆ можливість захисту паролем самих тестів і файлів з результатами від змін;
- ◆ невеликий розмір файлів з тестами (використання алгоритму стиснення ZIP).

Посібник написаний відповідно до програми курсу і на основі однойменного курсу, що читається в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Автор висловлює глибоку подяку завідувачу кафедри фізики і хімії твердого тіла професору Д.М. Фреїку та співробітникам кафедри за участь в обговоренні ряду питань, дані поради і конструктивні зауваження.

Зміст посібника викладено як у друкованому так і електронному варіанті.

Розділ 1 ПРОВІДНИКИ



ТЕМА № 1

МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ

- 1.1. Класифікація провідникових матеріалів
- 1.2. Матеріали високої провідності
 - 1.2.1. Мідь
 - 1.2.1.1. Одержання міді
 - 1.2.1.2. Марки міді
 - 1.2.1.3. Спеціальні сорти міді
 - 1.2.1.4. Властивості міді
 - 1.2.1.5. Застосування міді
 - 1.2.2. Алюміній
 - 1.2.2.1. Порівняння властивостей алюмінію і міді
 - 1.2.2.2. Марки алюмінію
 - 1.2.2.3. Поверхня алюмінію
- 1.3. Надпровідні матеріали
 - 1.3.1. Надпровідні метали і сплави
 - 1.3.2. Високотемпературні надпровідні матеріали
 - 1.3.4. Застосування надпровідників

1.1. Класифікація провідникових матеріалів

В даний час не існує загальноприйнятої класифікації провідникових матеріалів. У фізиці, хімії й техніці провідні матеріали класифікують за різними ознаками. Одна з можливих схем класифікації провідників за складом, властивостями і технічним призначенням показана на рисунку.

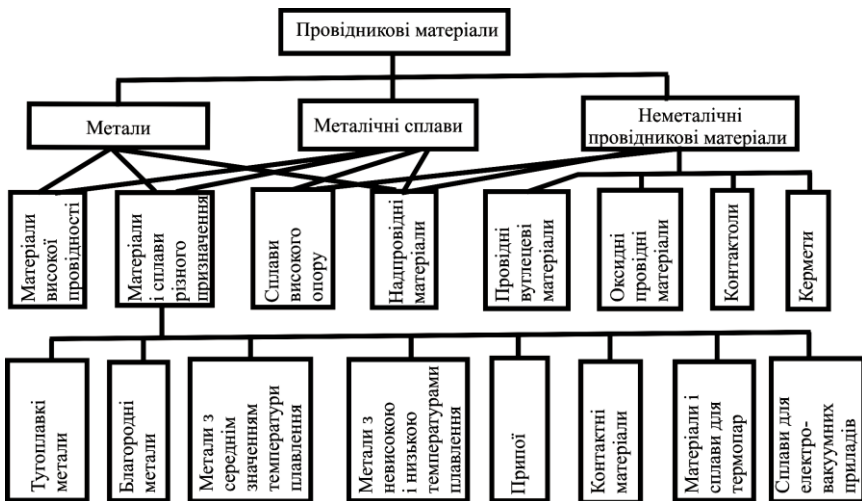


Рис. 1.1 Класифікація провідникових матеріалів

1.2. Матеріали високої провідності

До матеріалів високої провідності відносять провідники питомий електричний опір яких при нормальних умовах менший $0,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Найбільш розповсюдженими серед цих матеріалів є мідь і алюміній.

1.2.1. Мідь

Переваги міді, що забезпечують їй широке застосування як провідникового матеріалу, наступні:

1) малий питомий опір (з усіх металів тільки срібло має трохи менший питомий опір, ніж мідь);

- 2) досить висока механічна міцність;
- 3) задовільна в більшості випадків стійкість до корозії (навіть в умовах високої вологості мідь окиснюється на повітрі значно повільніше, ніж, наприклад, залізо), інтенсивне окиснення міді відбувається тільки при підвищених температурах;
- 4) добра оброблюваність – мідь прокатується в листи, стрічки і протягується в дріт, товщина якого може бути доведена до тисячних часток міліметра;
- 5) відносна легкість пайки й зварювання.

1.2.1.1. Одержання міді

Мідь одержують шляхом переробки сульфідних руд, що частіше, ніж інші зустрічаються в природі. Після ряду плавок руди й випалів з інтенсивним дуттям мідь, призначену для електротехнічних цілей, обов'язково піддають електролітичному очищенню. Отримані після електролізу пластини міді переплавляють у болванки масою 80–90 кг, що прокатують і протягують у виробі необхідного поперечного перерізу.

Методом холодного протягування одержують тверду (твердотягнуту) мідь (маркується МТ), що завдяки впливу наклепу має високу

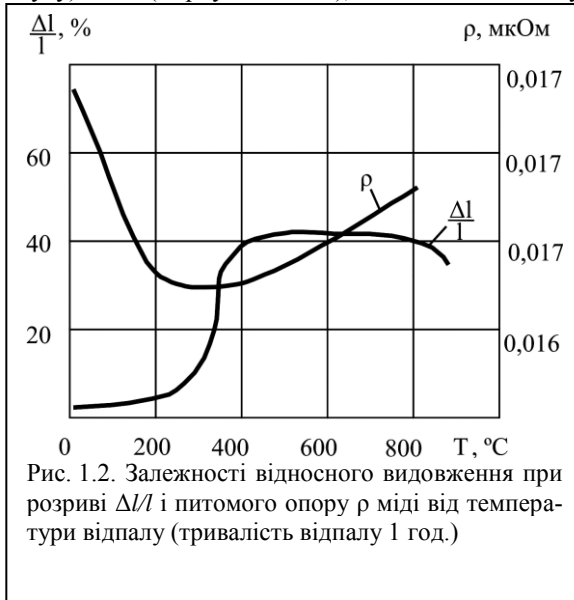


Рис. 1.2. Залежності відносного видовження при розриві $\Delta l/l$ і питомого опору ρ міді від температури відпалу (тривалість відпалу 1 год.)

межу міцності при розтягуванні і мале відносне видовження, а також твердість і пружність при вигинанні; дріт із твердої міді трохи пружинить.

Якщо ж мідь піддати відпалу, тобто нагріванню до кількох сотень градусів із наступним охолодженням, то вийде м'яка (відпалена) мідь (маркується ММ), що порівняно пластична, має

малу твердість і невелику міцність, але дуже велике відносне видовження при розриві і (у відповідності з розглянутими загальними зако-

номірностями) більш високу питому провідність. Відпал міді роблять у спеціальних печах без доступу повітря, щоб уникнути окиснення. Вплив відпалу на властивості міді ілюструє рис. 1.2, з якого видно, що зміна механічних властивостей при відпалі виявляється більш різкою, ніж зміна питомого опору.

Стандартна мідь, стосовно якої виражають у відсотках питомі провідності металів і сплавів у відпаленому стані при 20°C, має питому провідність 58 МСм/м, тобто $\rho = 0,017241$ мкОм·м.

1.2.1.2. Марки міді

Серед марок стандартної міді як провідниковий матеріал використовують мідь М1 і М0. Маркування зроблене по вмісту домішок в основному металі. Так, мідь М1 містить 99,90% Cu, а в загальній кількості домішок (0,10%) кисню повинно бути не більш 0,08%. Кисень є однією з найбільш шкідливих домішок у міді. При підвищеному його вмісті помітно погіршуються механічні й технологічні властивості міді, а також утруднюється пайка. Мідь, що містить більш 0,1% кисню, легко руйнується при гарячій обробці тиском.

Кращими механічними властивостями володіє мідь М0 (99,95% Cu), у складі якої міститься не більше 0,05% домішок, у тому числі не більше 0,02% кисню. Таку мідь одержують шляхом спеціального режиму плавки. З міді М0 можна виготовити найбільш тонкий дріт.

1.2.1.3. Спеціальні сорти міді

В електровакуумній техніці застосовують сорти міді, що не містять кисню. Їх одержують з електролітичної міді, переплавленої у захисній атмосфері відновлюючого газу СО. Кисень, що виділяється при нагріванні міді вступає в реакцію із закисом вуглецю і видаляється у виді вуглекислого газу. Краща безкиснева мідь містить 99,97% Cu. Ще більш чистим металом є вакуумна мідь, виплавлена у вакуумних індукційних печах у графітових тиглях при залишковому тиску газу порядку 10^{-3} Па. Вона може містити 99,99% Cu. Вільна від кисню мідь за механічною міцністю й електричною провідністю мало відрізняється від електролітичної міді, переплавленої звичайним способом. Її суттєвою перевагою є висока пластичність.

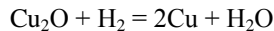
1.2.1.4. Властивості міді

Питома провідність міді дуже чутлива до наявності домішок. Так, при вмісті у міді 0,5% домішки Zn, Cd чи Ag питома провідність її знижується на 5%. При тому ж вмісті Ni, Sn чи Al питома провідність міді падає на 25%. Ще більш сильний вплив роблять домішки Be, As, Fe, Si і P, що знижують її питому провідність на 55% і більше. У той

же час присадки багатьох металів підвищують механічну міцність і твердість міді як у холоднотягнутому, так і у відпаленому стані.

Недоліком міді є її схильність до атмосферної корозії з утворенням оксидних і сульфідних плівок. Швидкість окиснення швидко зростає при нагріванні, однак міцність зчеплення оксидної плівки з металом невелика. Внаслідок окиснення мідь непридатна для слабкострумових контактів. При високій температурі в електричній дузі оксид міді дисоціює, оголюючи металічну поверхню. Металеве відшарування і термічне розкладання оксидної плівки викликає підвищене зношення мідних контактів при сильних струмах.

Значний вплив на механічні властивості міді робить водень. Після водневого відпалу твердість міді може зменшитися в кілька разів. Руйнівна дія водню позначається особливо сильно при наявності кисню, що присутній у технічній міді у виді закису Cu_2O . Водень, легко проникає в глиб металу при підвищених температурах і вступає в реакцію:



Тиск водяної пари, що утворюється в металі, через незначну швидкість її дифузії може досягати декількох тисяч атмосфер. Це призводить до утворення мікротріщин, що порушують вакуумну щільність матеріалу і надають йому крихкості. У виробництві це явище називають водневою хворобою.

У міді, що містить менше 0,001% кисню, „водневої хвороби” практично немає. Однак і в безкисневій міді після термообробки у водні може спостерігатися погіршення пластичності при підвищених температурах (300–800°C). Справа в тому, що при нагріванні відбувається розпад твердого розчину водню в міді. Газ, що виділяється, знаходячись під великим тиском, розриває метал і скраплюється, головним чином, на границях зерен. При розтяганні ці місця стають слабкими ділянками.

1.2.1.5. Застосування міді

Мідь застосовують в електротехніці для виготовлення проводів, кабелів, шин розподільних пристроїв, обмоток трансформаторів, електричних машин, струмоведучих деталей приладів і апаратів, анодів у гальваностегії і гальванопластиці. Мідні стрічки використовують як екрани кабелів. Тверду мідь застосовують у тих випадках, коли необхідно забезпечити особливо високу механічну міцність, твердість і опір стиранню, наприклад, для виготовлення неізольованих проводів. Якщо ж потрібна гарна гнучкість і пластичність, а межа міцності на розтяг не має істотного значення, то переважно використовується м'яка мідь (наприклад, для монтажних проводів і шнурів). Зі спеціаль-

них електровакуумних сортів міді виготовляють деталі клістронів, магнетронів, аноди потужних генераторних ламп, виводи енергії приладів НВЧ, деякі типи хвилеводів і резонаторів. Крім того, мідь використовують для виготовлення фольгованого гетинаксу і застосовують у мікроелектроніці у вигляді осаджених на підкладки плівок, що відіграють роль провідних з'єднань між функціональними елементами схеми.

Незважаючи на великий коефіцієнт лінійного розширення в порівнянні з коефіцієнтом розширення скла, мідь застосовують для спаїв із склом, оскільки вона володіє чудовими властивостями: низькою границею текучості, м'якістю і високою теплопровідністю. Для впаювання в скло мідному електроду надають спеціальну форму у виді тонкого рантика, завдяки чому такі спаї називають рантовими.

1.2.2. Алюміній

1.2.2.1. Порівняння властивостей алюмінію й міді

Другим за значенням (після міді) провідниковим матеріалом є алюміній – метал сріблясто-білого кольору, найважливіший з так званих легких металів. Питомий опір алюмінію в 1,6 рази більший питомого опору міді, але алюміній у 3,5 рази легший міді. Завдяки малій густині забезпечується велика провідність на одиницю маси, тобто при однаковому опорі й однаковій довжині алюмінієві проводи у два рази легші мідних, незважаючи на більший поперечний переріз. До того ж у порівнянні з міддю алюміній набагато більше розповсюджений у природі і характеризується меншою вартістю. Відзначені обставини обумовлюють широке застосування алюмінію в електротехніці.

Недоліком алюмінію є його низька механічна міцність. Відпалений алюміній у три рази менш міцний на розрив, ніж відпалена мідь.

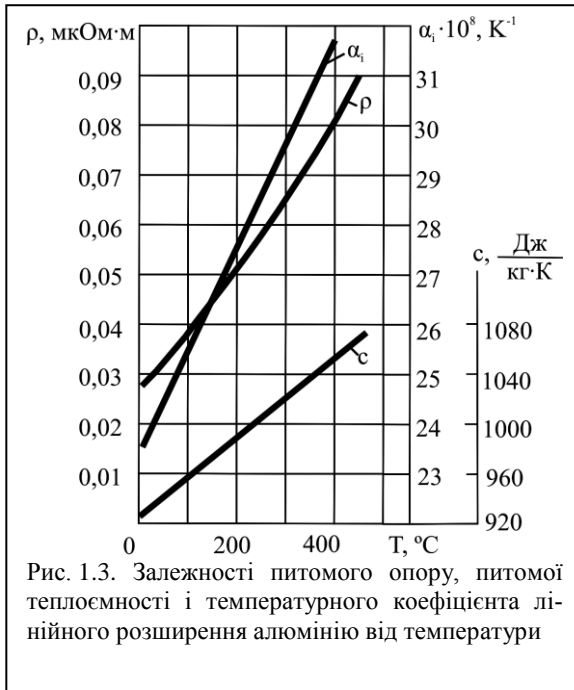
Алюміній одержують електролізом глинозему Al_2O_3 у розплаві кріоліту Na_3AlF_6 при температурі $950^\circ C$.

1.2.2.2. Марки алюмінію

Для електротехнічних цілей використовують алюміній технічної чистоти АЕ, що містить не більше 0,5% домішок. Виготовлений з алюмінію АЕ і відпалений при температурі $350 \pm 20^\circ C$ дріт має питомий опір при $20^\circ C$ не більший за 0,0280 мкОм·м. Алюміній високої чистоти А97 (не більше 0,03% домішок) застосовують для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів і корпусів електролітичних конденсаторів. В алюмінію особливої чистоти А999 домішки не перевищують 0,001%. Чистоту його контролюють за значенням залишкового пито-

мого опору при температурі рідкого гелію, що не повинен перевищувати $0,000004$ мкОм·м.

Різні домішки по-різному знижують питому провідність алюмінію. Додатки таких домішок, як нікель, кремній, цинк, залізо, миш'як, сурма, свинець і вісмут у кількості $0,5\%$ знижують питому провідність



алюмінію у відпаленому стані не більше, ніж на 2–3%. Більш помітну дію чинять домішки міді, срібла і магнію, що знижують її на 5–10% при такому ж вмісті по масі. Дуже сильно знижують питому провідність алюмінію домішки ванадію, титану й марганцю. Можна сказати, що домішки, які не утворюють твердих розчинів з алюмінієм, мало впливають на його електричну провідність,

а домішки, що утворюють твердий розчин, помітно знижують її; виключенням є цинк. Загартування збільшує опір алюмінію в присутності тих домішок, що збільшують свою розчинність при нагріванні. У технічному алюмінії головними домішками є кремній і залізо.

Прокатку, протягування й відпал алюмінію роблять аналогічно як і для міді. З алюмінію шляхом прокатки можна одержувати дуже тонку (6–7 мкм) фольгу, що застосовується в якості обкладок у паперових конденсаторах чи пластин конденсаторів змінної ємності.

Залежність деяких фізичних властивостей алюмінію від температури показана на рис. 1.3. Цікаво відзначити, що при температурі рідкого азоту за значенням питомого опору алюмінії майже зрівняється з міддю, а при більш низьких температурах питомий опір алюмінію

стає меншим ніж у міді. Тому перспективним є використання алюмінію в якості кріопровідника.

1.2.2.3. Поверхня алюмінію

Алюміній активно окиснюється і покривається тонкою плівкою оксиду з великим електричним опором. Така плівка захищає алюміній від корозії, але створює великий перехідний опір у місцях контакту алюмінієвих проводів, що унеможлиблює пайку алюмінію звичайними методами. Тому для пайки алюмінію застосовують спеціальні пасти-припої або використовують ультразвукові паяльники.

Більш товстий шар оксиду, що створює надійну електричну ізоляцію на порівняно високі напруги, одержують за допомогою електрохімічної обробки алюмінію.

Оксидна ізоляція механічно міцна й температуростійка, вона може бути порівняно тонкою (шар оксиду товщиною 0,03 мм має пробивну напругу порядку 100 В, а товщиною 0,04 мм близько 250 В).

З окисованого алюмінію виготовляють різні котушки без додаткової міжвиткової й міжшарової ізоляції. Недоліками оксидної ізоляції проводів є її обмежена гнучкість (особливо при великій товщині шару оксиду) і помітна гігроскопічність (у тих випадках, коли не потрібно великої нагрівостійкості оксидної ізоляції, її покривають лаком).

Найбільш широке застосування оксидна ізоляція одержала в електролітичних конденсаторах; її використовують також у деяких типах випрямлячів і розрядників.

На практиці важливе значення має питання захисту від гальванічної корозії в місцях контакту алюмінію й міді. Якщо область контакту піддається впливу вологи, то виникає місцева гальванічна пара з досить високим значенням е.р.с., причому полярність цієї пари така, що на зовнішній поверхні контакту струм спрямований від алюмінію до міді, унаслідок чого алюмінієвий провідник може бути сильно зруйнований корозією. Тому місця з'єднання мідних провідників з алюмінієвими повинні бути ретельно захищені від зволоження (їх покривають лаками і т.п.).

Плівки алюмінію широко використовують в інтегральних мікросхемах як контакти і в якості міжз'єднань. Останні забезпечують зв'язок між окремими елементами схеми і зовнішніми приєднаннями. Нанесення плівок на кремнієві пластинки виконують методом випаровування й конденсації у вакуумі. Необхідний рисунок міжз'єднань створюється за допомогою фотолітографії. Переваги алюмінію як контактного матеріалу полягають у тому, що цей матеріал легко напилюється, має гарну адгезію до кремнію і плівкової ізоляції з SiO_2 , широко використовуваної у напівпровідникових інтегральних схемах. До того

ж алюміній утворює гарні омичні контакти з кремнієм. Недоліком алюмінію є значна схильність до електроміграції, що спричиняє збільшення опору або навіть розрив міжз'єднань.

1.3. Надпровідні матеріали

1.3.1. Надпровідні метали і сплави

Явище надпровідності при криогенних температурах досить поширене в природі. Надпровідністю володіють 26 металів. Більшість із них є надпровідниками I роду з критичними температурами переходу нижче 4,2 К. У цьому полягає одна з причин того, що більшість надпровідних металів для електротехнічних цілей застосувати не вдається. Ще 13 елементів виявляють надпровідні властивості при високих тисках. Серед них такі напівпровідники як кремній, германій, селен, телур, сурма й ін. Варто помітити, що надпровідністю не володіють метали, що є найкращими провідниками в нормальних умовах. До них відносяться золото, мідь, срібло. Малий опір цих матеріалів вказує на слабку взаємодію електронів із ґраткою. Така слабка взаємодія не створює поблизу абсолютного нуля достатнього міжелектронного притягання, здатного перебороти кулонівське відштовхування. Тому і не відбувається їхній перехід у надпровідний стан. Крім чистих металів надпровідністю володіють багато з інтерметалічних сполук і сплавів. Загальна кількість найменувань відомих у даний час надпровідників складає близько 2000. Серед них найвищими критичними параметрами володіють сплави й сполуки ніобію. Деякі з них дозволяють використовувати для досягнення надпровідного стану замість рідкого гелію більш дешевий холодоагент – рідкий водень.

Усі інтерметалічні сполуки й сплави відносяться до надпровідників II роду. Однак розподіл речовин за їх надпровідними властивостями на два види не є абсолютним. Будь-який надпровідник I роду можна перетворити в надпровідник II роду, якщо створити у ньому достатню концентрацію дефектів кристалічної ґратки. Наприклад, для чистого олова $T_{ин} = 3,7$ К, але якщо викликати в олові різку неоднорідну механічну деформацію, то критична температура зростає до 9 К, а критична напруженість магнітного поля збільшиться в 70 разів.

Надпровідність ніколи не спостерігається в системах, у яких існує феро- чи антиферомагнетизм. Утворенню надпровідного стану у напівпровідниках і діелектриках перешкоджає мала концентрація вільних електронів. Однак, у матеріалах із великою діелектричною проникністю сили кулонівського відштовхування між електронами значною мірою ослаблені, тому деякі з них також виявляють властивості надпровідників при низьких температурах. Прикладом може служити ти-

танат стронцію (SrTi_3), що відноситься до групи сегнетоелектриків. Ряд напівпровідників вдається перевести у надпровідний стан додаванням великої концентрації легуючих домішок (GeTe , SnTe , Cu та ін.).

В даний час промисловість випускає широкий асортимент надпровідних дротів і стрічок для різних цілей. Виготовлення таких провідників пов'язано з великими технологічними труднощами. Вони обумовлені поганими механічними властивостями надпровідників, їхньою низькою теплопровідністю і складною структурою проводів. Особливо великою крихкістю відрізняються інтерметалічні сполуки з високими критичними параметрами. Тому замість простих дротів і стрічок доводиться створювати композиції з двох (зазвичай надпровідник із міддю) і навіть декількох металів. Для одержання багатожильних проводів із крихких інтерметалідів особливо перспективний бронзовий метод (або метод твердофазної дифузії), освоєний промисловістю. Цим методом пресування й волочіння створюється композиція з тонких ниток ніобію в матриці з олов'яної бронзи. При нагріванні олово з бронзи дифундує в ніобій, утворюючи на його поверхні тонку надпровідну плівку станіду ніобію Nb_3Sn . Такий джгут може згинатися, але плівки залишаються цілими.

1.3.2. Високотемпературні надпровідні матеріали

На шляху до практичного використання надпровідних матеріалів тривалий час існувала непереборна перешкода – вкрай низька температура переходу в надпровідний стан. За 75 років, що пройшли з часу відкриття Камерлінг-Оннеса, цю температуру вдалося підняти лише до 23,2 К на інтерметаліді Nb_3Ge , причому загальноновизнані теорії надпровідності (БКШ) породжували невіру в принципову можливість подолання цього температурного бар'єру.

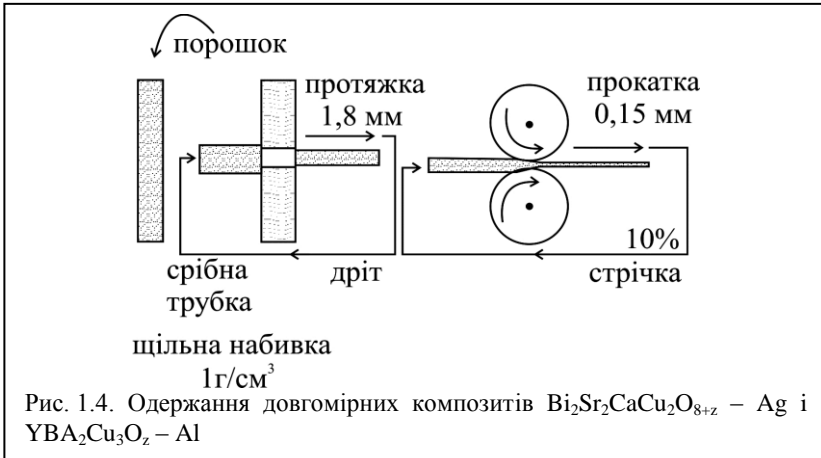
У 1986 р. Беднорц і Мюллер виявили здатність кераміки на основі оксидів міді, лантану і барію ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) переходити в надпровідний стан при 30 К. Складні купрати аналогічного складу були синтезовані в 1978 р. Лазаревим, Кахан і Шаплигінім, а також французькими дослідниками двома роками пізніше. На жаль, електропровідність цих зразків була вимірною лише до температури кипіння рідкого азоту (77 К), що не дозволило виявити ефект надпровідності. Найважливішою рисою відкриття високотемпературної надпровідності можна назвати те, що надпровідність була виявлена не у традиційних інтерметалідів, органічних або полімерних структурах, а у оксидній кераміці, що зазвичай проявляє діелектричні або напівпровідникові властивості. Це зруйнувало психологічні бар'єри і дозволило в перебігу ко-

роткого часу створити нові, більш довершені покоління металоксидних НП майже одночасно в США, Японії, Китаї і Росії.

У 1987 р. Чу і ін. синтезують, використовуючи ідею "хімічного стиснення" для модифікування структури, надпровідну кераміку з оксидів барію, ітрію і міді $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ з критичною температурою 93 К, тобто вище за точку кипіння рідкого азоту. У 1988 р. Маєда і ін. синтезують серію сполук складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, серед яких фаза з $n = 3$ має $T_c = 108$ К. Місяць опісля Шенг і Херман отримали надпровідник $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ з $T_c = 125$ К. У 1993 р. Антіпов, Путілін і ін. відкрили ряд ртутьвмісних надпровідників складу $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ ($n = 1-6$). В даний час фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ має найбільше відоме значення критичної температури (135 К), причому при зовнішньому тиску 350 тисяч атмосфер температура переходу зростає до 164 К, що лише на 19 К поступається мінімальній температурі, зареєстрованій в природних умовах на поверхні Землі. Всього до теперішнього часу відомо близько 50 оригінальних шаруватих купратів.

Практично всі відомі на даний час високотемпературні надпровідні матеріали є складними шаруватими оксидами, що містять мідь. Відповідальним за надпровідність в купратах вважають саме шар CuO_2 , в якому атоми міді утворюють квадратну сітку і розташовуються в її вузлах, тоді як атоми кисню знаходяться на лініях, що сполучають ці вузли. Надпровідність при температурах нижче критичної виникає при "легуванні" шарів CuO_2 оптимальною кількістю носіїв заряду, яке відбувається при впорядкуванні кисневих атомів і вакансій після досягнення високотемпературною надпровідною фазою певної кисневої стехіометрії, при гетеровалентному легуванні, під дією зовнішнього тиску і т.д.. Експериментально встановлено, що для виникнення надпровідності необхідно, щоб формальний ступінь окиснення міді в цих шарах з узагальненими електронами не дуже відрізнявся від +2 і знаходилася в діапазонах від +2,05 до +2,25 (діркові надпровідники) або від +1,8 до +1,9 (електронні надпровідники). Іншим важливим параметром, що визначає надпровідні властивості, є довжина зв'язку між атомами міді і кисню. В структурах надпровідних купратів реалізуються нерівноцінні хімічні зв'язки: сильні зв'язки в площині CuO_2 і значно слабші – перпендикулярно до цих шарів. Як наслідок, ці структури є шаруватими, тоді як каркасні складні оксиди міді з хімічними зв'язками, рівноцінними в трьох напрямках, не є надпровідниками.

Одним з найбільш типових прикладів промислових надпровідних композитів є високотемпературні надпровідні стрічки в срібній оболонці. Кожна така стрічка складається з надпровідного стержня, оточеного металевою оболонкою. На рис. 1.4 наведена схема одер-



жання таких стрічок. Для запобігання терморезистивній нестійкості, створюють багатожильні проводи, в яких зникнення надпровідності із-за локального перегріву вище температури переходу в надпровідний стан викличе обтікання резистивної ділянки по сусідніх надпровідних жилах.

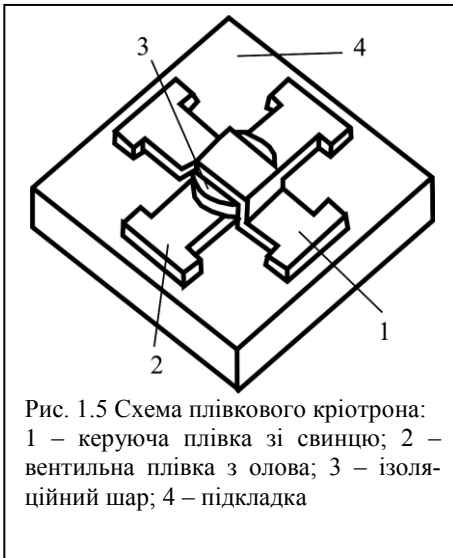
Як матеріал надпровідної жили зазвичай використовують високотемпературні надпровідники, що містять вісмут або, рідше, талій.

1.3.3. Застосування надпровідників

Надпровідні елементи і пристрої знаходять усе більш широке застосування у різних галузях науки й техніки. Розроблено великомасштабні довгострокові програми промислового використання великомасштабної надпровідності.

Одне з головних застосувань надпровідників пов'язано з одержанням надвеликих магнітних полів. Надпровідні соленоїди дозволяють одержувати однорідні магнітні поля напруженістю понад 10^7 А/м у достатньо великій ділянці простору, у той час як межею звичайних електромагнітів із залізними осерддями є напруженості порядку 10^6 А/м. До того ж у надпровідних магнітних системах циркулює незадухаючий струм, тому не потрібне зовнішнє джерело живлення. Сильні магнітні поля необхідні при проведенні наукових досліджень. Надпровідні соленоїди дозволяють значною мірою зменшити габарити і споживання енергії у синхрофазотронах і інших прискорювачах елементарних часток. Перспективне використання надпровідних магнітних систем для утримання плазми в реакторах керованого термоядерного синтезу, у магнітогідродинамічних (МГД) перетворювачах тепло-

вої енергії в електричну, як індуктивні нагромаджувачі енергії для покриття пікових потужностей у масштабах великих енергосистем. Широкий розвиток одержують розробки електричних машин із надпровідними обмотками збудження. Застосування надпровідників дозволяє виключити з машин осердя з електротехнічної сталі, завдяки чому зменшується в 5–7 разів їхня маса і габаритні розміри при збереженні потужності. Економічно обґрунтоване створення надпровідних трансформаторів, розрахованих на високий рівень потужності (десятьсотні мегават). Значна увага в різних країнах приділяється розробці надпровідних ліній електропередач на постійному й змінному струмах.



Розроблені дослідні зразки імпульсних надпровідних котушок для живлення плазмових гармат і систем накачування твердотільних лазерів. У радіотехніці починають використовувати надпровідні об'ємні резонатори, що володіють, завдяки мізерно малому електричному опорі, дуже високою добротністю. Принцип механічного виштовхування надпровідників із магнітного поля покладено в основу створення надшвидкісного залізничного транспорту на „магнітній подушці”.

Порушення надпровідності матеріалу зовнішнім магнітним полем використовується в конструкції приладу, що називають кріотроном. На рис. 1.5 схематично зображено пристрій плівкового кріотрона. В умовах $T < T_{ин}$ плівка з олова залишається надпровідною доти, поки магнітне поле, створюване струмом, пропущеним через свинцевий надпровідник, не перевищить критичного для олова значення. На кріотронних елементах можна виконати комірки обчислювальних машин. З кріотронів можна зібрати будь-яку схему пам'яті чи переключення. Два стани з нульовим і кінцевим опором природно ототожнювати з позиціями 0 і 1 у двійковій системі числення. Перевагами комірок на плівкових кріотронах є висока швидкодія, малі втрати і надзвичайна компактність.

Широкі перспективи застосування надпровідників відкриває вимірювальна техніка. Доповнюючи можливості наявних вимірювальних засобів, надпровідні елементи дозволяють реєструвати дуже тонкі фізичні ефекти, вимірювати з високою точністю й обробляти велику кількість інформації.

Уже зараз на основі надпровідності створені високочутливі болометри для реєстрації ІЧ-випромінювання, магнітometri для вимірювання слабких магнітних потоків, індикатори надмалих напруг і струмів. Коло цих приладів постійно розширюється.

Можливості практичного використання надпровідників значно зросли після створення високотемпературних надпровідних матеріалів. За роки існування високотемпературних надпровідних матеріалів критичні струми і розміри стрічок з високими надпровідними характеристиками виростили на порядки, що дозволяє говорити про реальні можливості їх практичного застосування, зокрема для створення надпотужних магнітів і ліній бездисипативної передачі енергії. Стрічки в срібній оболонці вже можуть випускатися багатьма компаніями на промисловій основі і в об'ємі (багато кілометрів), достатньому для більшості застосувань, і обмежує цей процес поки що їх висока вартість. Проте, багато пілотних проєктів і тестові лінії вже діють.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
3. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
4. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
6. Буккель В. Сверхпроводимость. Основы и приложения / Пер. с нем. – М.: Мир, 1975. – 368 с.
7. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. – М.: Наука, 1982. – 240 с.
8. Дмитренко И.М. В мире сверхпроводников. – К.: Наукова думка. – 1981. – 194 с.
9. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Д.М. Гинзберга. – М.: Мир, 1990. – 540 с.

10. Планида Н.В., Высокотемпературные сверхпроводники. – М.: Наука, Физматгиз, 1993. – 288 с.
11. Лихарев К.К., Семенов В.К., Зорин А.Б. Новые возможности для сверхпроводящей электроники // Итоги науки и техники, сер. Сверхпроводимость. – 1988. – Том 1. – С. 1–74.
12. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – №. 1. – С. 3–40.

Питання для самоперевірки

1. Як можна класифікувати провідникові матеріали?
2. Які властивості міді обумовлюють її широке застосування в електронній техніці? Що таке „воднева хвороба, міді“?
3. Якими перевагами й недоліками в порівнянні з міддю володіє алюміній як провідниковий матеріал?
4. Які метали й у яких умовах можуть переходити в стан надпровідності? Що є причиною утворення куперовських пар?
5. Як впливає магнітне поле на критичну температуру переходу в стан надпровідності? Чим відрізняються надпровідники першого і другого роду?
6. Що таке високотемпературна надпровідність?

Тестові завдання до теми № 1 „МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”

- 1.1. До провідникових матеріалів відносяться:
 - 1) метали;
 - 2) металічні сплави;
 - 3) неметалічні провідникові матеріали;
 - 4) діелектрики.
- 1.2. До матеріалів високої провідності відносять провідники з питомим електричним опором при нормальних умовах меншим за:
 - 1) 0,01 мкОм·м;
 - 2) 0,1 мкОм·м;
 - 3) 1 мкОм·м;
 - 4) 10 мкОм·м.
- 1.3. Найбільш розповсюдженими матеріалами високої провідності є:
 - 1) кремній і германій;
 - 2) мідь і алюміній;

- 3) цинк і платина;
 - 4) золото і срібло.
- 1.4.** Перевагою міді, що забезпечує її широке застосування як провідникового матеріалу є:
- 1) добра оброблюваність;
 - 2) малий питомий опір;
 - 3) відносна легкість пайки й зварювання;
 - 4) висока температура плавлення.
- 1.5.** Мідь одержують:
- 1) електролізом глинозему;
 - 2) шляхом переробки сульфідних руд;
 - 3) методом йонного легування;
 - 4) методом витягування з розплаву.
- 1.6.** Мідь, призначену для електротехнічних цілей, обов'язково очищають методом:
- 1) електролізу;
 - 2) відпалу;
 - 3) гарячого протягування;
 - 4) зонної плавки.
- 1.7.** Твердотягнуту мідь одержують методом:
- 1) гарячого протягування;
 - 2) холодного протягування;
 - 3) відпалу;
 - 4) волого протягування.
- 1.8.** Як маркується твердотягнута мідь?
- 1) ТМ;
 - 2) МТ;
 - 3) ХМ;
 - 4) КМ.
- 1.9.** Яким методом одержують відпалену мідь?
- 1) охолодженням;
 - 2) нагріванням;
 - 3) нагріванням з наступним охолодженням;
 - 4) протягуванням.
- 1.10.** Як маркується відпалена мідь?
- 1) ТМ;
 - 2) МТ;
 - 3) ММ;
 - 4) ГМ.
- 1.11.** Яку питому провідність має стандартна мідь?
- 1) 48 МСм/м;

- 2) 58 МСм/м;
 - 3) 68 МСм/м;
 - 4) 78 МСм/м.
- 1.12.** Який відсоток Cu міститься в міді М1?
- 1) 99,90%;
 - 2) 99,95%;
 - 3) 99,97%;
 - 4) 99,99%.
- 1.13.** Яка з домішок найбільш шкідлива для міді?
- 1) кисень;
 - 2) водень;
 - 3) залізо;
 - 4) платина.
- 1.14.** Який відсоток Cu міститься у міді М0?
- 1) 99,90%;
 - 2) 99,95%;
 - 3) 99,97%;
 - 4) 99,99%.
- 1.15.** Найбільш тонкий дріт можна виготовити з міді марки:
- 1) М0;
 - 2) М1;
 - 3) ММ;
 - 4) МТ.
- 1.16.** Який відсоток Cu містить безкиснева мідь?
- 1) 99,90%;
 - 2) 99,95%;
 - 3) 99,97%;
 - 4) 99,99%.
- 1.17.** Який відсоток Cu містить вакуумна мідь?
- 1) 99,90%;
 - 2) 99,95%;
 - 3) 99,97%;
 - 4) 99,99%.
- 1.18.** При вмісті у міді 0,5% домішки Zn, Cd чи Ag питома провідність її знижується на:
- 1) 5%;
 - 2) 25%;
 - 3) 50%;
 - 4) 55%.
- 1.19.** При вмісті у міді 0,5% домішки Ni, Sn чи Al питома провідність її знижується на:

- 1) 5%;
 - 2) 25%;
 - 3) 50%;
 - 4) 55%.
- 1.20.** Домішки Ве, As, Fe, Si і Р у міді знижують її питому провідність:
- 1) $\geq 5\%$;
 - 2) $\geq 25\%$;
 - 3) $\geq 50\%$;
 - 4) $\geq 55\%$.
- 1.21.** Що є недоліком міді?
- 1) схильність до атмосферної корозії;
 - 2) малий питомий опір;
 - 3) механічна міцність;
 - 4) легкість зварювання.
- 1.22.** „Воднева хвороба” міді зумовлена протіканням реакції:
- 1) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $4\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{Cu}_2\text{OH}$;
 - 4) $\text{Cu} + \text{H}_2 = \text{CuH}_2$.
- 1.23.** Мідь застосовують в електротехніці для виготовлення:
- 1) проводів, кабелів;
 - 2) шин розподільних пристроїв;
 - 3) обмоток трансформаторів, електричних машин;
 - 4) струмоведучих деталей приладів і апаратів.
- 1.24.** Тверду мідь застосовують, коли необхідно забезпечити:
- 1) гнучкість;
 - 2) механічну міцність;
 - 3) пластичність;
 - 4) опір стиранню.
- 1.25.** М'яка мідь переважно використовується, коли необхідно забезпечити:
- 1) гнучкість;
 - 2) механічну міцність;
 - 3) пластичність;
 - 4) опір стиранню.
- 1.26.** У мікроелектроніці мідь використовують у вигляді осаджених на підкладки плівок, що відіграють роль:
- 1) тонкоплівкових резисторів;
 - 2) тонкоплівкових транзисторів;
 - 3) тонкоплівкових болометрів;

- 4) провідних з'єднань між функціональними елементами схеми.
- 1.27.** Питомий опір алюмінію більший від питомого опору міді:
- 1) у 1,6 раз;
 - 2) у 2 рази;
 - 3) у 3 рази;
 - 4) у 3,5 раз.
- 1.28.** Алюміній легший міді:
- 1) у 1,6 раз;
 - 2) у 2 рази;
 - 3) у 3 рази;
 - 4) у 3,5 раз.
- 1.29.** При однаковому опорі й однаковій довжині алюмінієві проводи легші мідних:
- 1) у 1,6 раз;
 - 2) у 2 рази;
 - 3) у 3 рази;
 - 4) у 3,5 раз.
- 1.30.** Відпалений алюміній менш міцний на розрив, ніж відпалена мідь:
- 1) у 1,6 раз;
 - 2) у 2 рази;
 - 3) у 3 рази;
 - 4) у 3,5 раз.
- 1.31.** Алюміній одержують методом:
- 1) електролізу глинозему Al_2O_3 ;
 - 2) витягування з розплаву;
 - 3) легуванням;
 - 4) літографії.
- 1.32.** Для електротехнічних цілей використовують алюміній марки:
- 1) АБ;
 - 2) АГ;
 - 3) АД;
 - 4) АЕ.
- 1.33.** Який відсоток домішок містить алюміній АЕ?
- 1) 0,1%;
 - 2) 0,5%;
 - 3) 0,7%;
 - 4) 0,9%.
- 1.34.** Який відсоток домішок містить алюміній особливої частоти А999?

- 1) 0,001%;
 - 2) 0,009%;
 - 3) 0,111%;
 - 4) 0,999%.
- 1.35.** Чистоту алюмінію А999 контролюють за:
- 1) питомим опором;
 - 2) взаємодією з киснем;
 - 3) кольором;
 - 4) температурою плавлення.
- 1.36.** При вмісті у алюмінії 0,5% однієї із домішок нікелю, кремнію, цинку, заліза, миш'яку, сурми, свинцю, вісмуту питома провідність його у відпаленому стані зменшується на:
- 1) 2–3%;
 - 2) 5–10%;
 - 3) 15–18%;
 - 4) 18–20%.
- 1.37.** При вмісті у алюмінії 0,5% однієї із домішок міді, срібла, магнію питома провідність його у відпаленому стані зменшується на:
- 1) 2–3%;
 - 2) 5–10%;
 - 3) 15–18%;
 - 4) 18–20%.
- 1.38.** Оксидна ізоляція алюмінію має такі властивості:
- 1) механічно міцна;
 - 2) володіє малим електричним опором;
 - 3) температуростійка;
 - 4) має обмежену гнучкість.
- 1.39.** Шар оксиду алюмінію товщиною 0,03 мм має пробивну напругу порядку:
- 1) 100 В;
 - 2) 220 В;
 - 3) 250 В;
 - 4) 380 В.
- 1.40.** Оксидований алюміній використовують при виготовленні:
- 1) електролітичних конденсаторів;
 - 2) деяких типів випрямлячів і розрядників;
 - 3) транзисторів;
 - 4) котушок без додаткової міжвиткової й міжшарової ізоляції.

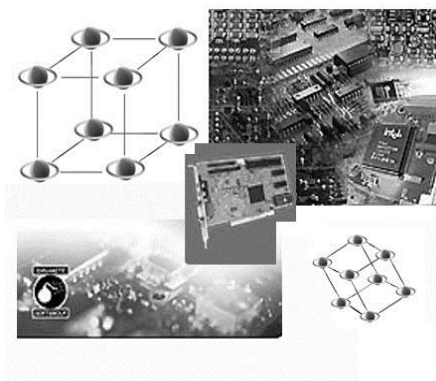
- 1.41.** Плівки алюмінію широко використовують в інтегральних мікросхемах:
- 1) як контакти;
 - 2) в якості резисторів;
 - 3) в якості кріотронів;
 - 4) в якості міжз'єднань.
- 1.42.** Переваги алюмінію як контактного матеріалу в інтегральних мікросхемах полягають у тому, що цей матеріал:
- 1) легко напилюється;
 - 2) має гарну адгезію до кремнію;
 - 3) має значну схильність до електроміграції;
 - 4) утворює гарні омичні контакти з кремнієм.
- 1.43.** Скільки металів володіють надпровідністю?
- 1) 16;
 - 2) 26;
 - 3) 36;
 - 4) 40.
- 1.44.** Найвищими критичними параметрами надпровідності серед металів володіють сполуки та сплави:
- 1) ніобію;
 - 2) алюмінію;
 - 3) вольфраму;
 - 4) стронцію.
- 1.45.** Найвища критична температура переходу в надпровідний стан серед металів та їх сполук і сплавів становить:
- 1) 13,2 К;
 - 2) 23,2 К;
 - 3) 33,2 К;
 - 4) 43,2 К.
- 1.46.** Яким методом одержують багатожильні проводи із крихких інтерметалідів?
- 1) залізним;
 - 2) мідним;
 - 3) бронзовим;
 - 4) золотим.
- 1.47.** Одне з головних застосувань надпровідників пов'язане з одержанням:
- 1) надтонких ізоляторів;
 - 2) надвеликих магнітних полів;
 - 3) надтвердих кристалів;
 - 4) колоїдних розчинів.

- 1.48.** Надпровідні соленоїди дозволяють одержувати магнітні поля з напруженістю:
- 1) 10^9 А/м;
 - 2) 10^8 А/м;
 - 3) 10^7 А/м;
 - 4) 10^5 А/м.
- 1.49.** Порушення надпровідності матеріалу зовнішнім магнітним полем використовується в конструкції приладу, що називається:
- 1) кріотроном;
 - 2) гальватроном;
 - 3) НВІС;
 - 4) клістроном.

**Відповіді на тестові завдання до теми №1
„МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ.
НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”**

- 1.1.** метали;
металічні сплави;
неметалічні провідникові матеріали;
- 1.2.** 0,1 мкОм·м;
- 1.3.** мідь;
алюміній;
- 1.4.** добра оброблюваність;
малий питомий опір;
відносна легкість пайки й зварювання;
- 1.5.** шляхом переробки сульфідних руд;
- 1.6.** електролізу;
- 1.7.** холодного протягування;
- 1.8.** МТ;
- 1.9.** нагріванням з наступним охолодженням;
- 1.10.** ММ;
- 1.11.** 58 МСм/м;
- 1.12.** 99,90%;
- 1.13.** кисень;
- 1.14.** 99,95%
- 1.15.** М0;
- 1.16.** 99,97%;
- 1.17.** 99,99%;
- 1.18.** 5%;
- 1.19.** 25%;
- 1.20.** $\geq 55\%$;

- 1.21. схильність до атмосферної корозії;
- 1.22. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
- 1.23. проводів, кабелів;
шин розподільних пристроїв;
обмоток трансформаторів, електричних машин;
струмоведучих деталей приладів і апаратів;
- 1.24. механічну міцність;
опір стиранню;
- 1.25. гнучкість;
пластичність;
- 1.26. провідних з'єднань між функціональними елементами схеми;
- 1.27. у 1,6 раз;
- 1.28. у 3,5 раз;
- 1.29. у 2 рази;
- 1.30. у 3 рази
- 1.31. електролізу глинозему Al_2O_3 ;
- 1.32. АЕ;
- 1.33. 0,5%;
- 1.34. 0,001%;
- 1.35. за питомим опором;
- 1.36. 2–3%;
- 1.37. 5–10%;
- 1.38. механічно міцна;
температуростійка;
має обмежену гнучкість;
- 1.39. 100 В;
- 1.40. електролітичних конденсаторів;
деяких типів випрямлячів і розрядників;
котушок без додаткової міжвиткової й міжшарової ізоляції;
- 1.41. як контакти;
в якості міжз'єднань;
- 1.42. легко напилюється;
має гарну адгезію до кремнію;
утворює гарні омичні контакти з кремнієм;
- 1.43. 26;
- 1.44. ніобію;
- 1.45. 23,2 К;
- 1.46. бронзовим;
- 1.47. надвеликих магнітних полів;
- 1.48. 10^7 А/м;
- 1.49. кріотроном.



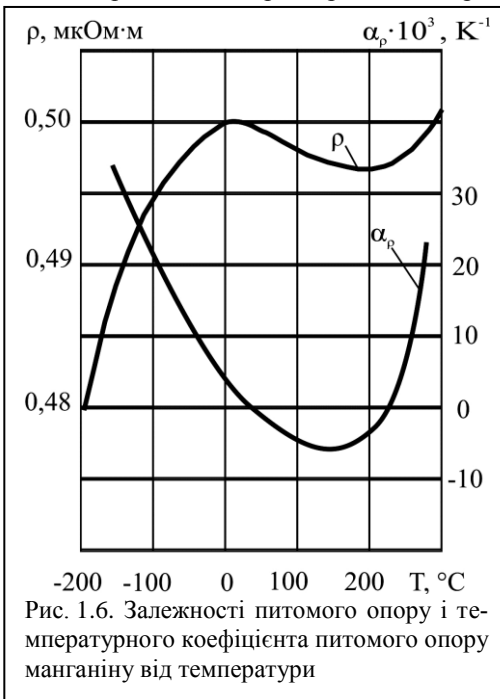
ТЕМА № 2

МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ

- 2.1. Сплави високого опору
- 2.2. Сплави для термопар
- 2.3. Тугоплавкі метали
- 2.4. Сплави тугоплавких металів
- 2.5. Благородні метали
- 2.6. Метали із середнім значенням температури плавлення
- 2.7. Сплави для електровакуумних приладів
- 2.8. Припої
- 2.9. Неметалічні провідні матеріали
 - 2.9.1. Вуглецеві матеріали
 - 2.9.2. Композиційні провідні матеріали
 - 2.9.3. Провідні матеріали на основі оксидів

2.1. Сплави високого опору

Сплавами високого опору називають провідникові матеріали у яких значення питомого опору ρ за нормальних умов складають не менше 0,3 мкОм·м. Їх застосовують при виготовленні електровимірювальних приладів, еталонних резисторів, реостатів і електронагрівальних пристроїв. При використанні сплавів в електровимірювальній техніці від них потрібен не тільки високий питомий опір, але і якомога менше значення α_ρ , а також мала термо-е.р.с. відносно міді. Провідникові матеріали в електронагрівальних приладах повинні довго працювати на повітрі при температурах порядку



порядку 1000°C. Серед великої кількості матеріалів для зазначених цілей найбільш розповсюдженими на практиці є сплави на мідній основі – манганін і константан, а також хромонікелеві і залізохромоалюмінієві сплави.

2.1.1. Манганін – основний сплав на мідній основі для електровимірювальних приладів і еталонних резисторів. Манганін відрізняється жовтуватим відтінком; добре витягується в тонкий дріт до діаметра 0,02 мм. З манганіну виготовляють також стрічку товщиною 0,01–

1 мм і шириною 10–300 мм.

Для одержання малого α_ρ і високої стабільності опору в часі манганін піддають спеціальній термічній обробці – відпалу при 350–550°C в вакуумі з наступним повільним охолодженням і додатковою тривалою витримкою при кімнатній температурі. Залежності ρ і α_ρ манганіну від температури наведені на рис. 1.6.

2.1.2. Константан – сплав міді й нікелю. Вміст нікелю в сплаві приблизно відповідає максимуму ρ і мінімуму α_p для сплавів Cu-Ni. Константан добре піддається обробці; його можна протягувати в дріт і прокатувати в стрічку тих же розмірів, що і з манганіну. Значення α_p константану близьке до нуля і звичайно, має негативний знак.

Константан застосовують для виготовлення реостатів і електро-нагрівальних елементів у тих випадках, коли робоча температура не перевищує 400–450°C.

При нагріванні до високої температури на поверхні константану утворюється плівка оксиду, що має електроізоляційні властивості (оксидна ізоляція). Покритий такою ізоляцією константановий дріт можна намотувати щільно, виток до витка, без особливої ізоляції між витками, якщо тільки напруга між сусідніми витками не перевищує 1 В.

Таким чином, наприклад, виготовляють реостати. Для окиснення константанового дроту, що дає досить гнучку й міцну плівку оксиду, потрібно швидкий (не більш 3 с) нагрів дроту до температури 900°C з наступним охолодженням на повітрі.

Константан у парі з міддю чи залізом набуває великої термо е.р.с. Це є недоліком при використанні константанових резисторів у вимірювальних схемах; за рахунок різниці температур у місцях контакту константанових провідників із мідними виникають термо-е.р.с., що можуть бути джерелом помилок, особливо при нульових вимірах у потенціометричних схемах.

Константан з успіхом застосовують для виготовлення термопар, що служать для виміру температури, якщо остання не перевищує декількох сотень градусів.

2.1.3. Хромонікелєві сплави (ніхроми) використовують для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей, плиток, паяльників і т.д. З цих сплавів виготовляють дріт діаметром 0,02 мм і більше, стрічку перерізом 0,1x1,0 мм і більше.

Високу жаростійкість ніхрому можна пояснити значною стійкістю цього сплаву до прогресуючого окиснення на повітрі при високих температурах.

Швидкість окиснення металів у значній мірі залежить від властивостей оксиду, що утвориться. Якщо оксид леткий, то він відділяється з поверхні металу і не може захистити метал, що залишився, від подальшого окиснення. Так, оксиди вольфраму й молибдену легко відділяються, а тому ці метали не можуть експлуатуватися в нагрітому стані при доступі кисню. Якщо ж оксид металу нелеткий, то він утворює шар на поверхні металу.

Стійкість хромонікелевих сплавів при високій температурі на повітрі пояснюється близькими значеннями температурних коефіцієнтів лінійного розширення сплавів і їхніх оксидних плівок. Тому останні не розтріскуються і не відокремлюються від дроту при його нагріванні й розширенні. Однак хоча температурні коефіцієнти розширення сплаву й оксидів хрому й нікелю близькі, вони не однакові. Внаслідок цього при різких змінах температури може відбуватися розтріскування шару оксидів; при наступному нагріванні кисень проникає в тріщини і робить додаткове окиснення сплаву. Отже, при багаторазовому короткочасному включенні електронагрівальний елемент із хромонікелевого сплаву може перегоріти скоріше, ніж у випадку безупинного режиму нагрівання (температура нагрівання та сама в обох порівнюваних випадках, а термін служби може відрізнятись в 20–30 разів).

Термін служби нагрівальних елементів можна збільшити, якщо закрити спіралі у тверде інертне середовище типу глини-шамоту, що захищає їх від механічних дій і доступу кисню.

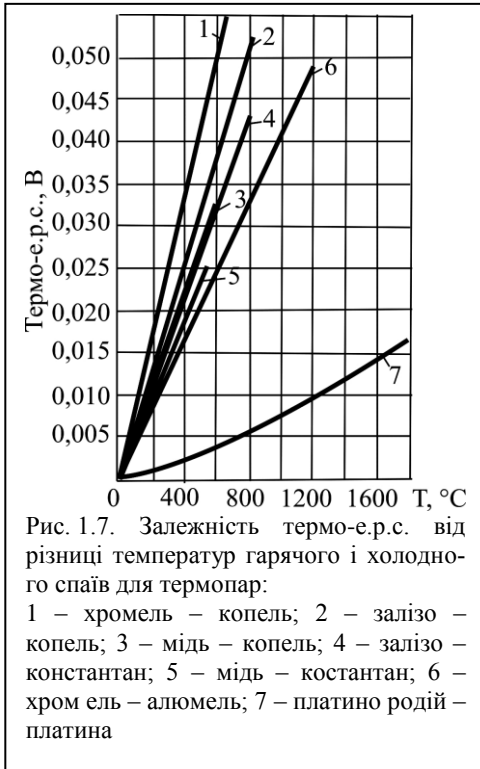
Окисні плівки на поверхні ніхрому мають невеликі й стабільні в широкому інтервалі температур контактні опори навіть при малих контактних зусиллях. Завдяки цьому тонкий пластичний ніхромовий дріт використовується для виготовлення мініатюрних високоомних змінних резисторів із хорошими технічними характеристиками.

Тонкі плівки з ніхрому Х20Н80, одержувані методом термічного випарювання і конденсації у вакуумі, широко застосовуються для виготовлення тонкоплівкових резисторів, зокрема, резисторів інтегральних мікросхем. Хімічний склад плівок може помітно відрізнятись від складу вихідного сплаву, який випаровується, що обумовлено значними різницями в тисках пари нікелю й хрому при температурах випарювання. Тому склад конденсату залежить від багатьох технологічних факторів: швидкості осадження, температури й матеріалу підкладки, тиску залишкових парів у камері та ін.

Звичайно, застосовують тонкі ніхромові плівки з поверхневим опором $R_{\square} = 50 \div 300 \text{ Ом}$ і α_R , що змінюється в межах від $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4}$. Такі плівки володіють досить хорошою адгезією до діелектричних підкладок і високою стабільністю властивостей.

2.2. Сплави для термопар

Хоча багато неметалічних матеріалів (в першу чергу напівпровідники) мають великі потенційні можливості для успішного застосування в термоелектричній термометрії, технологія їхнього виготовлення є недостатньо досконалою. Тому переважна більшість термопар



виготовляється з металічних компонентів. Найбільш часто застосовують наступні сплави: 1) копель (56% Cu і 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, інші – Al, Si і Mn); 3) хромель (90% Ni і 10% Cr); 4) платинородій (90% Pt і 10% Rh).

На рис. 1.7 наведені залежності термо-е.р.с. від різниці температур гарячого й холодного спаїв для найбільш уживаних термопар.

Невеликі зміни складу сплаву можуть призвести до значних змін термо-е.р.с., однак це не лімітує точності вимірів, якщо тільки термопара не використовується без попереднього градування.

Термопари можна застосовувати для вимірювання наступних температур: платинородій – платина до 1600°C; мідь – константан і мідь – копель до 350°C; залізо – константан, залізо – копель і хромель – копель до 600°C; хромель – алюмель до 900–1000°C. Із застосовуваних у практиці термопар найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур має термопара хромель – копель. Знак термо-е.р.с. у наведених на рис. 1.7 термопар такий, що в холодному спаї струм спрямований від першого названого в парі матеріалу до другого (тобто від хромелю до копелю, від міді до константану і т. д.), а в гарячому спаї – у зворотному напрямку.

Більшість термопар стійко працює лише в окисному середовищі. У процесі тривалої експлуатації може спостерігатися поступова зміна питомої термо-е.р.с. Причинами нестабільності є забруднення домішками з навколишньої атмосфери, летючість компонентів, окиснення дрітків, різкі перегини й деформації, що вносять внутрішні напруження і створюють фізичну неоднорідність. Найбільш високою точніс-

ттю, стабільністю й відтворюваністю володіють платинородієві термопари, незважаючи на малу питому термо-е.р.с. Ці якості пояснюються хімічною інертністю матеріалу й можливістю одержувати його з високим ступенем чистоти.

2.3. Тугоплавкі метали

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

У щільному вигляді ці метали найчастіше одержують методами порошкової металургії – пресуванням і спіканням порошків. В електронній техніці застосовують методи електровакуумної технології виробництва чистих тугоплавких металів: плавка електронним чи лазерним променем, зонне очищення, плазмова обробка та ін. Механічна обробка цих матеріалів важка і часто вимагає їхнього підігріву. Основними тугоплавкими металами є вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, ванадій, титан, цирконій і реній.

Усі тугоплавкі метали, за винятком платини, при нагріванні на повітрі до високих температур інтенсивно окиснюються з утворенням летких сполук. Тому їх можна застосовувати для виготовлення лише тих нагрівальних елементів, що працюють у вакуумі чи захисному середовищі. Одним із різновидів таких нагрівачів є випарники, застосовувані в установках для вакуумного осадження тонких плівок. Перевагою тугоплавких металів є мізерно малий тиск насиченої пари, навіть при високих робочих температурах. Ця умова є основною вимогою до матеріалу випарника.

2.3.1. Вольфрам – дуже важкий, твердий метал сірого кольору. З усіх металів вольфрам має найбільш високу температуру плавлення. У природі зустрічається тільки у вигляді сполук. Унаслідок високої температури плавлення, одержання вольфраму у вигляді компактного злитка пов'язане зі значними труднощами. Вихідною сировиною для одержання вольфраму служать його власні мінерали – вольфраміт ($\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$) і шеєліт (CaWO_4). Кінцевим продуктом збагачення вольфрамових руд є чистий триоксиген WO_3 , із якого відновленням воднем при нагріванні до 900°C одержують металевий вольфрам у вигляді дрібного порошку. З цього порошку при тиску до 200 МПа відпресовують стрижні, що надалі піддають складній термічній обробці в атмосфері водню (щоб уникнути окиснення), куванню й волочінню в дріт діаметром до 0,01 мм, прокатці в листи і т.п.

Характерною рисою вольфраму, що відрізняє його від інших металів, є висока внутрікристалічна міцність при дуже слабкому зчепленні між окремими зернами. Тому спечені вироби, що володіють дрібнозернистою будовою, крихкі і легко ламаються. У результаті механічної обробки куванням і волочінням вольфрам набуває волокнистої структури, і зламати його дуже важко. Цим пояснюється гнучкість тонких вольфрамових ниток.

Крім того, при зменшенні товщини вольфрамового дроту сильно зростає його межа міцності при розтягуванні (від 500–600 МПа для кутих стержнів діаметром 5 мм до 3000–4000 МПа для тонких ниток; останні мають відносне видовження при розриві близько 4%).

При нагріванні тягненого вольфраму до високих температур починається процес рекристалізації, тобто укрупнення зерен. Волокниста структура поступово зникає, а окремі зерна збільшуються в розмірах до площі поперечного перерізу дроту. Такий рекристалізований вольфрам унаслідок слабого міжзернового зчеплення стає дуже крихким. Крім того, при високих температурах великі кристали, що утворилися, одержують можливість сковзати, „провисати” під дією власної маси один відносно одного. Тому дріт і спіралі, виготовлені з чистого вольфраму, при високих температурах виявляються дуже неміцними і формонестійкими. Для покращення властивостей чистого вольфраму в нього вводять різні присадки. Найбільш ефективною присадкою, що сповільнює процес рекристалізації, є оксид торію Th_2O_3 , що утворює прошарки між зернами вольфраму, утруднює дифузію його атомів і внаслідок цього перешкоджає росту кристалів.

Для досягнення більшої формостійкості вводять добавки оксидів кремнію, алюмінію, кальцію. Зазначені присадки викликають кристалізацію головним чином у напрямку осі дроту, утворюючи структуру з взаємно зчепленими по великій поверхні, тобто розташованими „навхрест”, видовженими кристалами. Такий вольфрам одержав назву непровисаючого. Він використовується для виготовлення ниток ламп розжарення. У цій області застосування вольфрам не має конкурентів.

Вольфрам є одним із найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. З нього виготовляють електроди, підігрівники, пружини, гачки в електронних лампах, рентгенівських трубках і т.п.

У електровакуумному виробництві застосовують вольфрам марок ВА (з кремній-алюмініевою присадкою) і ВТ (із присадкою оксиду торію). Додаток оксиду торію не тільки підвищує механічну міцність вольфраму, але й поліпшує емісійні властивості катодів за рахунок зниження роботи виходу електронів.

Вольфрам володіє найменшим температурним коефіцієнтом лінійного розширення серед усіх чистих металів. Ця його властивість виявляється необхідною при виготовленні термічно погоджених спаїв вольфраму з тугоплавким склом, що теж має низький температурний коефіцієнт лінійного розширення.

2.3.2. Молібден – метал, за зовнішнім виглядом, а також за технологією обробки близький до вольфраму. Найважливішою промисловою рудою молібдену є молібденіт MoS_2 .

Мікроструктура спеченого, кутого і тягненого молібдену подібна до структури аналогічно оброблених зразків вольфраму. Однак волокниста структура тягненого молібдену виражена менш чітко.

Нерекристалізований молібден за механічними властивостями близький до вольфраму, але в рекристалізованому стані між ними існує істотне розходження, яке полягає в тому, що рекристалізований вольфрам при кімнатній температурі завжди крихкий, у той час як відпалений дрібнозернистий молібден характеризується високою пластичністю. Завдяки цьому механічна обробка заготовок з молібдену при одержанні різних деталей не складає особливих труднощів.

Поліпшення структури й підвищення механічної міцності молібдену домагаються введенням спеціальних присадок, таких як оксид кременію, оксид торію й ін.

При кімнатній температурі молібден – хімічно відносно інертний метал, але більш активний, ніж вольфрам. На повітрі починає окиснюватися при 300°C з утворенням нижчих оксидів, а при температурі вище 600°C утворюється триоксид MoO_3 , що швидко випаровується при 700°C . Тому деталі, що нагріваються, повинні працювати у вакуумі чи відновному середовищі.

Серед усіх тугоплавких металів молібден володіє найменшим питомим опором. Висока міцність молібдену в поєднанні з гарною пластичністю роблять його одним із кращих провідникових матеріалів для виготовлення деталей складної конфігурації, що працюють при високих температурах. З молібдену виготовляють сітки й електроди електронних ламп, рентгенівських трубок і різні допоміжні деталі електровакuumних приладів із напруженим тепловим режимом. Дуже важливим є застосування молібдену для виготовлення вакуумнощільних, термічно погоджених ввідів у балони з тугоплавкого скла. Молібден використовується також у нагрівальних елементах електричних печей. Такі елементи в захисній атмосфері можуть стійко працювати при температурах 1700°C , при яких ще слабо виражені процеси рекристалізації у молібдені.

В електровакуумній техніці найбільш поширені марки молібдену МЧ (молібден чистий) і МК (молібден із присадкою окису кремнію). Останній володіє підвищеною механічною міцністю при високих температурах.

2.3.3. Тантал одержують з мало поширеної руди – танталіту $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ методами порошкової металургії подібно до вольфраму й молібдену. Основна відмінність його полягає лише в тому, що процес спікання пресованих штабиків здійснюють у вакуумних печах. Це викликано тим, що тантал схильний до поглинання газів, у результаті чого він стає крихким. Механічні операції кування і протягування, на відміну від вольфраму й молібдену, роблять при кімнатній температурі. Тантал виготовляють у вигляді дроту, прутів, листів, стрічок і фольги товщиною до 10 мкм. У виробництві використовують матеріал Т (тантал підвищеної чистоти), ТЧ (тантал високої чистоти) і сплави танталу з ніобієм, що маркуються ТН. Тантал характеризується високою пластичністю навіть при кімнатній температурі. Межа міцності на розтяг може змінюватися в залежності від механічної й термічної обробки від 350 до 1250 МПа.

При нагріванні на повітрі і при анодному окисненні на поверхні танталу утворюється щільна плівка оксиду Ta_2O_5 , що не розкладається до температури, порядку 1500°C . На противагу вольфраму й молібдену тантал не стає крихким при нагріванні у вакуумі до дуже високих температур.

Здатність попередньо дегазованого танталу поглинати гази в діапазоні температур $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ в поєднанні з тугоплавкістю, гарною пластичністю і формостійкістю ставлять цей метал у ряд найважливіших матеріалів електровакуумної техніки. Однак через природну дефіцитність і високу вартість тантал використовується переважно для відповідальних виробів, що працюють у напруженому тепловому режимі, чи в тих випадках, коли до вакууму висувають жорсткі вимоги. Зокрема, з танталу виготовляють аноди і сітки генераторних ламп, катоди прямого й непрямого розжарення і різні допоміжні деталі електровакуумних приладів. Тантал широко використовується у вакуумній технології як випарник при осадженні тонких плівок різних речовин.

Особливе значення тантал має при виробництві конденсаторів. Широке застосування одержали електролітичні і тонкоплівкові конденсатори, одержувані анодуванням. Тантал являє собою приклад металу, що утворює однорідні плівки оксиду у водяних розчинах майже будь-якого електроліту. Завдяки підвищеній діелектричній проникності п'ятиоксиду Ta_2O_5 ($\epsilon = 25$) такі конденсатори володіють великою питомою ємністю.

Складовою частиною „танталової технології” є виробництво тонкоплівкових резисторів із цього матеріалу. Внаслідок високої тугоплавкості танталу для одержання тонких плівок кращими є методи катодного чи йонно-плазмового розпилення в чистому аргоні, а не термічне випарювання у вакуумі. У металевих плівок танталу спостерігається істотна зміна питомого опору під електричним навантаженням в атмосферних умовах, що пояснюється розчиненням у них азоту й кисню. В міру легування танталу азотом стабільність плівок поліпшується. Найкращою часовою стабільністю володіють плівки нітриду Ta_2N , що найбільш широко застосовують для виготовлення резисторів. Важлива властивість азотовмісних танталових плівок полягає в тому, що їх можна анодувати, як і чистий тантал.

2.3.4. Ніобій – метал, за своїми властивостями близький до танталу і знаходиться, як правило, у тих же рудах, що і тантал. Одержують його також методами порошкової металургії. Метал, що має 99,4% Nb, високопластичний і випускається у вигляді прутів, листів, стрічки, фольги і дроту.

Ніобій володіє високою газопоглинаючою здатністю в інтервалі температур 400–900°C. Тому в електровакуумних приладах конструктивні деталі з ніобію одночасно виконують функції гетера, що не розпилюється. Серед тугоплавких металів ніобій має найменшу роботу виходу електронів. Тому його застосовують у якості нагрівних катодів у потужних генераторних лампах. Серед усіх елементарних речовин ніобій характеризується найбільш високою критичною температурою переходу в стан надпровідності (9,2 К). Однак критичні напруженості магнітного поля у ніобію недостатні для його широкого застосування.

2.3.5. Хром – досить розповсюджений у земній корі елемент, що володіє високою стійкістю до окиснення, а тому використовується для захисних покриттів виробів, у тому числі експлуатованих при підвищених температурах. Хромування проводять електролітично чи за допомогою насичення хромом поверхневих шарів сталевих виробів дифузією із зовнішнього середовища. З тонких плівок хрому виготовляють резистори й адгезійні підшари для контактних площадок і струмопровідних з’єднань в інтегральних мікросхемах, а також світлонепроникні шари фотошаблонів. Електричні властивості хромових плівок дуже чутливі до умов нанесення внаслідок поглинання залишкових газів у процесі осадження. Однак хром має гарну адгезію до скляних, ситалових і керамічних підкладок. Крім того, хром добре сумісний з будь-яким провідним матеріалом. Додатковою перевагою хрому є легкість сублимації при одержанні плівок. Звичайно для цих цілей використовують вольфрамовий чи молібденовий випарник. Термообробка

плівок хрому у вакуумі викликає зниження опору внаслідок ефектів відпалу, відсутніх у більш тугоплавких плівок, таких, наприклад, як тантал.

Хром входить до складу великої кількості сплавів для нагрівальних приладів, термопар, конструкційних нержавіючих, жароміцних сталей і магнітних матеріалів.

2.3.6. Реній – один з дуже важких металів, із температурою плавлення, близькою до температури плавлення вольфраму. Одержують реній методами порошкової металургії. Він відрізняється рідкісним поєднанням властивостей, що задовольняють більшість вимог електровакуумної техніки. В атмосфері водню й у вологому середовищі він випаровується менше, ніж вольфрам. Реній і його сплави з вольфрамом застосовують у виробництві електроламп і електровакуумних приладів замість вольфраму. Це забезпечує більш тривалий термін служби в умовах динамічних навантажень. Реній і його сплави з вольфрамом дозволяють створювати термопари для вимірювання температур до 2500–2800°C у вакуумі, водні чи інертному середовищі.

У радіоелектроніці реній застосовують для захисту від корозії й зношення деталей з міді, срібла, вольфраму, молібдену. Тонкі плівки ренію, одержувані шляхом випарювання електронним променем у високому вакуумі, використовуються для створення прецизійних резисторів в інтегральних схемах.

2.4. Сплави тугоплавких металів

Крім чистих тугоплавких металів, у електровакуумній техніці для арматури приладів застосовують сплави вольфраму з молібденом, молібдену з ренієм, вольфраму з ренієм, а також танталовольфраміві сплави. Зміною вмісту компонентів вдається одержувати потрібні механічні властивості і пластичність при необхідних електричних і термічних властивостях виробу. Наприклад, при сплавленні молібдену і вольфраму, що утворюють неперервний ряд твердих розчинів, трохи знижується тугоплавкість при збереженні твердості й збільшенні питомого опору. Сплав вольфраму з невеликими додатками ренію характеризується більш високою температурою рекристалізації у порівнянні з чистим вольфрамом.

2.5. 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. У результаті металургійної, хі-

мічної й електролітичної переробки вдається одержати метали дуже високої чистоти:

золото – 99,998%; срібло – 99,999%;

платина – 99,9998%; паладій – 99,94%.

2.5.1. Золото – блискучий метал жовтого кольору, що володіє високою пластичністю. Межа міцності на розтяг золотого дроту складає 150 МПа, відносне видовження при розриві порядку 40%.

В електронній техніці золото використовують як контактний матеріал, матеріал для корозійно стійких покриттів резонаторів НВЧ, внутрішніх поверхонь хвилеводів. Істотною перевагою золота як контактного матеріалу є його стійкість проти утворення сірчистих і окисних плівок в атмосферних умовах як при кімнатній температурі, так і при нагріванні. Тонкі плівки золота застосовуються як напівпрозорі електроди у фоторезисторах і напівпровідникових фотоелементах, а також у якості між'єднань і контактних площадок у плівкових мікросхемах. В останньому випадку через погану адгезію до діелектричних підкладок плівки золота наносять звичайно з адгезійним підшаром (найчастіше хрому). В контактах золота з алюмінієм відбувається поступове утворення ряду інтерметалічних сполук, що володіють підвищеним питомим опором і крихкістю. Тому контакти тонких плівок золота й алюмінію ненадійні.

2.5.2. Срібло – білий, блискучий метал, стійкий до окиснення при нормальній температурі; від інших металів відрізняється найменшим питомим опором.

Межа міцності на розтяг для срібного дроту складає близько 200 МПа, відносне видовження при розриві – порядку 50%.

Срібло застосовується у широкій номенклатурі контактів в апаратурі різних потужностей. Високі значення питомих теплоємності, теплопровідності й електричної провідності срібла забезпечують у порівнянні з іншими металами найменше нагрівання контактів і швидкий відвід тепла від контактних точок. Срібло застосовують також для безпосереднього нанесення на діелектрики, як електроди, у виробництві керамічних і слюдяних конденсаторів. Для цього застосовують метод впікання чи випару у вакуумі. Сріблом покривають внутрішні поверхні хвилеводів для одержання шару високої провідності. З цією ж метою срібленню піддають 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. У порівнянні з іншими благородними металами срібло володіє зниженою хімічною стійкістю. Зокрема, срібло має схильність до утворення непровідних

темних плівок сульфиду Ag_2S у результаті взаємодії із сірководнем, мізерні кількості 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 звичайними припоями. Широке застосування срібла стримується його великим природнім дефіцитом.

2.5.3. Платина – білий метал, що практично не сполучається з киснем і дуже стійкий до хімічних реагентів. Платина прекрасно піддається механічній обробці, витягується в дуже тонкі нитки й 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 прожаренні у вуглецевовмісному середовищі платина насичується вуглецем і стає крихкою.

Платину застосовують для виготовлення термопар, розрахованих на робочі температури до 1600°C (у парі зі сплавом платинородій). Особливо тонкі нитки з платини діаметром близько $0,001$ мм для підвісок рухомих систем в електрометрах і інших чутливих приладах одержують багаторазовим волочінням біметалічного дроту платина – срібло з наступним розчиненням зовнішнього шару срібла в азотній кислоті (на платину азотна кислота не діє).

Внаслідок малої твердості платина рідко використовується для контактів у чистому вигляді, але є основою для деяких контактних сплавів. Найбільш розповсюдженими є сплави платини з іридієм; вони не окиснюються, мають високу твердість, мале механічне зношення, однак дорогі і застосовуються в тих випадках, коли необхідно забезпечити високу надійність контактів.

2.5.4. Паладій за деякими властивостями близький до платини і часто служить її заміником, тому що дешевший в 4–5 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 ($150\text{--}300^\circ\text{C}$) і надлишковому тиску $0,015\text{--}0,1$ МПа, а потім знову виділяється в чистому вигляді при нагріванні паладію у вакуумі до температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Твердий паладій поглинає більш ніж 850-кратний об'єм водню стосовно власного об'єму. Виділеним із паладію чистим воднем наповнюють деякі типи газорозрядних приладів. Паладій і його сплави зі сріблом і міддю застосовують як контактні матеріали. У відпаленому

стані паладій має дуже гарні механічні властивості: межа міцності на розтяг – порядку 200 МПа, відносне подовження при розриві – до 40%.

2.6. Metali із середнім значенням температури плавлення

З металів із середнім значенням температури плавлення розглянемо найбільш часто застосовувані в електронній техніці – залізо, нікель і кобальт. При будь-якому застосуванні їх в апаратурі й приладах варто мати на увазі, що вони феромагнітні. Крім того, вони володіють підвищеним температурним коефіцієнтом питомого опору (у 1,5 рази перевищує α_p міді і більшості інших електротехнічних металів). Дуже важливе практичне значення мають сплави розглянутих металів.

2.6.1. Залізо (сталь) як найбільш дешевий і доступний метал, що володіє до того ж високою механічною міцністю, становить інтерес і як провідниковий матеріал. Але навіть чисте залізо має більш високий у порівнянні з міддю й алюмінієм питомий опір (близько $0,1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$). Характерною рисою заліза й інших феромагнітних металів і сплавів є нелінійна залежність питомого опору від температури (рис. 1.10). Ця особливість, обумовлена зміною спонтанної намагніченості в міру наближення до температури Кюрі (T_k), вище якої феромагнітні властивості відсутні. При дуже низьких температурах усі спінові магнітні моменти атомів у феромагнітних металах орієнтовані паралельно. Завдяки такому упорядкованому, періодичному розташуванню вони не викликають розсіювання електронів, що рухаються під дією електричного поля. При підвищенні температури спінова упорядкова-

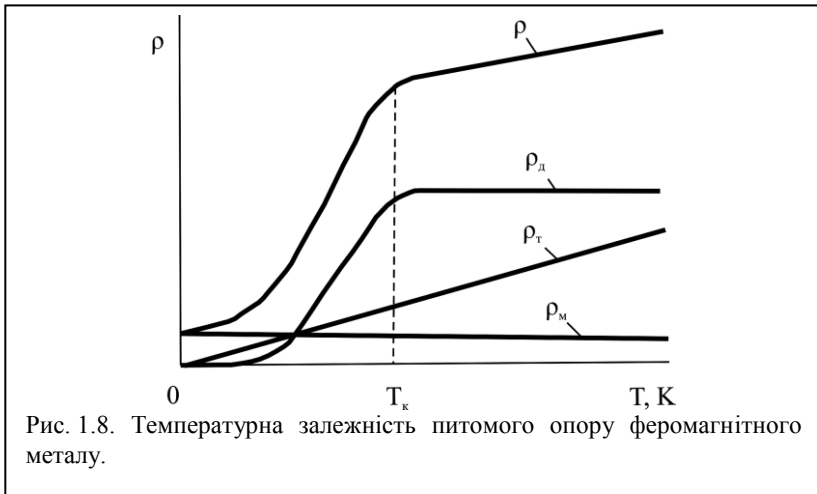


Рис. 1.8. Температурна залежність питомого опору феромагнітного металу.

ність порушується, що викликає додаткове розсіювання електронів провідності. Згідно правила Маттісена, різні механізми розсіювання дають адитивний вклад у повний опір: $\rho = \rho_T + \rho_D + \rho_M$, де ρ_T, ρ_D – опір, обумовлений розсіюванням на теплових коливаннях ґратки і на домішках, ρ_M – магнітний вклад в електроопір обумовлений безпорядком в системі спінів.

Окремі складові питомого опору феромагнітного металу схематично показані на рис. 1.8. Вище температури T_k магнітна складова ρ_M залишається постійною, завдяки чому залежність опору від температури приймає лінійний характер.

Питомий опір заліза, як і інших металів, залежить від вмісту домішок. Як впливає з рис. 1.9, найбільш сильний вплив на електричні властивості заліза робить домішка кремнію. Це використовується при виплавці електротехнічної сталі, що володіє, завдяки підвищеному

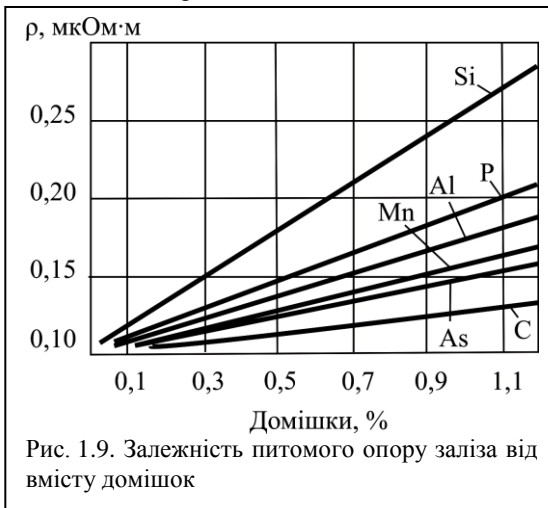


Рис. 1.9. Залежність питомого опору заліза від вмісту домішок

питому опору, меншими втратами на вихрові струми в порівнянні з чистим залізом.

Через високу магнітну проникність у залізі й сталях помітно проявляється скін-ефект, навіть у полях промислової частоти. Залізо використовують для виготовлення корпусів електровакуумних і напівпровідникових

приладів, що працюють при температурі до 500°C. При цьому газвиділення із заліза мале і не порушує нормальну експлуатацію приладів.

2.6.2. Нікель – сріблясто-білий метал із густиною, що дорівнює густині міді, широко застосовують в електровакуумній техніці як матеріал для арматури електронних ламп, деяких типів катодів, так як його досить легко одержати в чистому вигляді (99,99% Ni) і ввести в нього спеціальні легуючі присадки кремнію, марганцю та ін. Нікель одержують із його сірчистих чи кисневих сполук металургійним шляхом і піддають електролітичному рафінуванню. Дуже чистий порошок

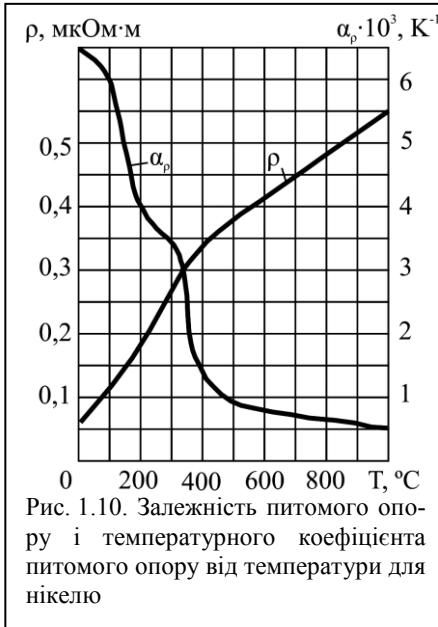


Рис. 1.10. Залежність питомого опору і температурного коефіцієнта питомого опору від температури для нікелю

коподібний нікель можна одержати шляхом термічного розкладання карбонілу нікелю при температурі порядку 220°C.

До позитивних властивостей нікелю варто віднести достатню механічну міцність його після відпалу при великому відносному видовженні ($\sigma_p = 400\text{--}600$ МПа, $\Delta l/l = 35\text{--}50\%$). Він навіть у холодному стані легко піддається усім видам механічної обробки: куванню, пресуванню, прокатці, штампуванню, волочінню і т.п. З нікелю можна виготовити різні за розмірами і складні по конфігурації вироби з строго витриманими

допусками. З усіх домішок найбільш шкідливою виявляється сірка, що різко знижує механічну міцність матеріалу.

Цінною властивістю нікелю є хімічна стійкість, особливо до рочинів лугів, що не діють на нього навіть у нагрітому стані.

На рис. 1.10 показана температурна зміна питомого опору нікелю. Чітко помітний злам графіка залежності в області точки Кюрі ($T_k = 357^\circ\text{C}$)

Крім застосування в електровакуумній техніці нікель використовують як компонент ряду магнітних і провідникових сплавів, а також для захисного й декоративного покриття виробів із заліза.

Дуже подібними механічними й електричними властивостями володіє кобальт. Його використовують як складову частину багатьох магнітних і жаростійких сплавів, а також сплавів із малими температурними коефіцієнтами лінійного розширення.

2.7. Сплави для електровакуумних приладів

На основі металів із середнім значенням температури плавлення створені сплави, що широко застосовують у електровакуумному виробництві, так як вони мають певні значення температурного коефіцієнта лінійного розширення, що дозволяє одержувати з'єднані металеві

конструкції й спаї зі склом. Серед таких сплавів найбільше поширення одержав ковар, що містить 29% Ni, 17% Co і 54% Fe. Він має температурний коефіцієнт лінійного розширення $(4,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і призначений для впаювання в скло замість вольфраму й молібдену. Тонка, щільна і міцна плівка оксидів, що утворюється при нагріванні на поверхні коvara, добре розчиняється в склі і забезпечує надійний спай.

2.8. Припої

Припої являють собою спеціальні сплави, застосовувані при пайці. Пайку здійснюють з метою створення механічно міцного (іноді герметичного) шва, чи для одержання електричного контакту з малим перехідним опором. При пайці місця з'єднання й припій нагрівають. Так як припій має температуру плавлення значно нижчу, ніж метал (чи метали), що з'єднується, то він плавиться, у той час як основний метал залишається твердим. На границі зіткнення розплавленого припою і твердого металу відбуваються різні фізико-хімічні процеси. Припій змочує метал, розтікається по ньому і заповнює зазори між деталями, що з'єднуються. При цьому компоненти припою дифундують в основний метал, основний метал розчиняється в припої, у результаті чого утворюється проміжний прошарок, що після застигання з'єднує деталі в одне ціле.

Припої прийнято поділяти на дві групи – м'які і тверді. До м'яких відносяться припої з температурою плавлення до 300°C , до твердих – вище 300°C . Крім того, припої істотно відрізняються механічною міцністю. М'які припої мають межу міцності на розтяг 16–100 МПа, тверді – 100–500 МПа.

Вибирають припій з урахуванням фізико-хімічних властивостей металів, що з'єднуються, необхідної механічної міцності спаю, його корозійної стійкості й вартості. При пайці струмопровідних частин необхідно враховувати питому провідність припою.

В різних галузях радіоелектроніки застосовують м'які і тверді припої.

М'якими припоями є олов'яно-свинцеві сплави (ПОС) із вмістом олова від 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), решта – свинець. Їх провідність складає 9–15% провідності чистої міді, а $\alpha_1 = (26-27)10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$. Велика кількість олов'яно-свинцевих припоїв містить невеликий відсоток сурми (наприклад ПОС-61-05).

Найбільш розповсюдженими твердими припоями є мідноцинкові (ПМЦ) і срібні (ПСр) з різними добавками.

Допоміжні матеріали для одержання надійної пайки називають флюсами. Вони повинні: 1) розчиняти і видаляти оксиди й забруднен-

ня з поверхні металів, що спаюються; 2) захищати в процесі пайки поверхню, а також розплавлений припій від окиснення; 3) зменшувати поверхневий натяг розплавленого припою; 4) поліпшувати розтікання припою і змочуваність ним поверхонь, що з'єднуються.

За впливом на метал, що піддається пайці, флюси поділяють на кілька груп.

Активні чи кислотні флюси готують на основі активних речовин – соляної кислоти, хлористих і фтористих металів і т.д. Ці флюси інтенсивно розчиняють оксидні плівки на поверхні металу, завдяки чому забезпечується гарна адгезія, а отже, висока механічна міцність з'єднання. Залишок флюсу після пайки викликає інтенсивну корозію сполуки й основного металу. Застосовують ці флюси тільки в тому випадку, коли можливе ретельне промивання і повне видалення їхніх залишків.

При монтажній пайці електрорадіоприладів застосування активних флюсів категорично заборонено.

Безкислотними флюсами називають каніфоль і флюси, що готуються на її основі з додаванням неактивних речовин (спирту, гліцерину).

Активовані флюси виготовляють на основі каніфолі з додавкою активізаторів – невеликих кількостей солянокислого чи фосфорнокислого аніліну, саліцилової кислоти, солянокислого диетиламіну і т.д. Висока активність деяких активованих флюсів дозволяє робити пайку без попереднього видалення оксидів після знежирення.

Антикорозійні флюси одержують на основі фосфорної кислоти з додаванням різних органічних сполук і розчинників, а також на основі органічних кислот. Залишки флюсів не викликають корозії.

2.9. Неметалічні провідні матеріали

Поряд з металами і металевими сплавами в якості резистивних, контактних і струмопровідних елементів досить широко використовуються різні композиційні матеріали, деякі оксиди і провідні модифікації вуглецю. Як правило, ці матеріали мають вузькоспеціалізоване призначення.

2.9.1. Вуглецеві матеріали

Серед твердих неметалічних провідників найбільш широке застосування в електротехніці одержав графіт – одна з алотропних модифікацій чистого вуглецю. Поряд із малим питомим опором цінними властивостями графіту є значна теплопровідність, стійкість до бага-

тьох хімічно агресивних середовищ, висока нагрівостійкість, легкість механічної обробки. Для виробництва електровуглецевих виробів використовують природний графіт, антрацит і піролітичний вуглець.

Природний графіт являє собою крупнокристалічний матеріал із дуже високою температурою плавлення (порядку 3900°C). При вільному доступі кисню і високій температурі він окиснюється, утворюючи газоподібні оксиди CO й CO₂.

Піролітичний вуглець одержують шляхом термічного розкладання парів вуглеводнів у вакуумі чи в середовищі інертного газу (піроліз). Як речовини, що піддаються піролізу, звичайно, вибирають сполуки метанового ряду. Для одержання щільної структури потрібна температура піролізу не менше 900°C. Плівки піролітичного вуглецю широко застосовують для одержання лінійних резисторів поверхневого типу.

Дрібнодисперсною різновидністю вуглецю є сажа. Її одержують як продукт неповного згоряння чи термічного розкладання вуглецевмісних речовин. Будучи введеною в речовину, сажа виявляє схильність до структуроутворення.

Виробництво більшості вугільних виробів полягає у здрібненні вуглецевої сировини в порошок, змішанні його зі зв'язувальними речовинами, формуванні і випалі, після якого виробу набувають достатньої механічної міцності і твердості, допускають механічну обробку.

Графіт широко використовується в технології напівпровідникових матеріалів для виготовлення різного роду нагрівачів і екранів, човників, тиглів, касет і т.п. У вакуумі чи захисних газових середовищах виробу з графіту можуть експлуатуватися при температурах до 2500°C.

Особливу модифікацію графіту являє скловуглець, який одержують полімеризацією органічних полімерних смол типу бакеліту, що проводиться в атмосфері нейтральних газів протягом тривалого часу. Вироби, що виготовляються, мають блискучу поверхню, склоподібний вигляд і раковистий злам. Скловуглець відрізняється від звичайного графіту підвищеною хімічною стійкістю.

2.9.2. Композиційні провідні матеріали

Композиційні матеріали являють собою механічну суміш провідного наповнювача з діелектричною зв'язкою. Шляхом зміни складу і характеру розподілу компонентів можна в досить широких межах керувати електричними властивостями таких матеріалів. Особливістю всіх композиційних матеріалів є частотна залежність провідності й

старіння при тривалому навантаженні. У ряді випадків помітно виражена нелінійність електричних властивостей.

В якості компонентів провідної фази використовують метали, графіт, сажу, деякі оксиди й карбіди. Функції сполучної речовини можуть виконувати як органічні, так і неорганічні діелектрики.

Серед розмаїття комбінованих провідних матеріалів найбільшої уваги заслуговують контактоли і кермети.

Контактоли, що використовують як струмопровідні клеї, фарби, покриття й емалі, являють собою малов'язкі або пастоподібні полімерні композиції. Як сполучну речовину в них використовують різні синтетичні смоли (епоксидні, фенол-формальдегідні, кремнійорганічні та ін.), а струмопровідними наповнювачами є дрібнодисперсні порошки металів (срібла, нікелю, паладію). Необхідна в'язкість контактолів перед їх нанесенням на поверхню забезпечується введенням розчинників (ацетон, спирт і т.п.)

Велику роль у формуванні контактів між частинами металів у композиції відіграють внутрішні напруги, що виникають при затвердінні в результаті всідання через зникнення розчинника і полімеризації сполучної речовини. Внутрішні напруги приводять до появи контактного тиску між частками наповнювача, що обумовлює різке зменшення контактних опорів.

Контактоли використовують для одержання контактів між металами, металами і напівпровідниками, створення електродів на діелектриках, екранування приміщень і приладів від перешкод, для струмопровідних комунікацій на діелектричних підкладках, у гнучких хвилеводах і інших виробках електронної промисловості.

Керметами називають металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою. Вони призначені для виготовлення тонкоплівкових резисторів. Істотною перевагою керметних плівок є можливість варіювання їхнім питомим опором у широких межах. Найбільше поширення одержала мікрокомпозиція Cr-SiO_2 , тонкі плівки якої виготовляють методом термічного випарювання і конденсації у вакуумі з наступною термообробкою для стабілізації властивостей. При термообробці за рахунок взаємодії компонентів відбувається витиснення окисного прошарку між зернами з утворенням фази Cr_3Si . У результаті опір ізоляційних прошарків між зернами замінюється опором контактування.

У товстоплівкових мікросхемах використовують резистори, одержувані на основі композиції скла з паладієм і сріблом. Для цієї мети скло розмелюють у порошок до розміру зерен 3–5 мкм, змішують з порошком срібла і паладію, допоміжною органічною зв'язкою і розчинником. Одержувану пасту наносять на керамічну підкладку і спі-

кають у звичайній атмосфері. Питомий опір плівок залежить від процентного вмісту провідних компонентів і режиму спікання.

2.9.3. Провідні матеріали на основі оксидів

Переважає більшість чистих оксидів металів у нормальних умовах є добрими діелектриками. Однак при неповному окисненні (при порушенні стехіометричного складу за рахунок утворення кисневих вакансій), а також при введенні деяких домішок провідність оксидів різко підвищується. Такі матеріали можна використовувати в якості контактних і резистивних шарів. Найбільший практичний інтерес у цьому плані представляє двоокис олова. У радіоелектроніці він використовується переважно у вигляді тонких плівок. Такі плівки одержують різними способами: термічним вакуумним випаром і конденсацією з наступним відпадом на повітрі, окисненням плівок металевого олова, осадженого на діелектричну підкладку, реактивним катодним чи йонно-плазмовим розпиленням та ін. Оксидні плівки SnO_2 відрізняються дуже сильним зчепленням із керамічною чи скляною підкладкою. Міцність зчеплення досягає 20 МПа, що набагато більше, ніж у металевих плівок. Питомий опір плівок залежить від ступеня порушення стехіометричного складу і може складати 10^{-5} Ом·м. Нагрівання плівок із SnO_2 вище 240°C призводить до необоротної зміни опору в

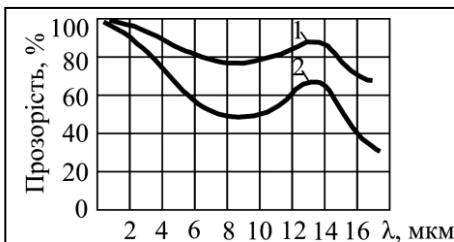


Рис. 1.11. Спектральні характеристики оптичного пропускання тонких шарів двооксиду олова з різною провідністю:

- 1 – $h = 0,35$ мкм, $v = 1,5 \cdot 10^3$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$;
 2 – $h = 0,35$ мкм, $v = 1,2 \cdot 10^4$ $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$

результаті більш повного окиснення. Разом з тим плівки стійкі до багатьох хімічних середовищ – руйнуються тільки плавиковою кислотою і киплячим лугом. Тонкі шари двооксиду олова володіють цінною оптичною властивістю – високою прозорістю у видимій та інфрачервоній частинах спектра (рис. 1.11). Власне поглинання плівкою SnO_2 товщиною до 2 мкм у видимій частині спектра не перевищує 3%.

Поєднання високої оптичної прозорості і підвищеної електричної провідності плівок двооксиду олова обумовлює застосування їх як провідних покриттів на внутрішніх стінках скляних балонів електровакуумних приладів, електродів електролюмінесцентних конденсаторів і

рідкокристалічних індикаторів, в передавальних телевізійних трубках, перетворювачах і підсилювачах зображення та ін.

Крім двооксиду олова, високою електричною провідністю й прозорістю у видимій частині спектра, володіють плівки оксиду індію In_2O_3 . Вони мають аналогічне застосування.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
3. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
4. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
5. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
6. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Metallurgia, 1973. – 496 с.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Які металеві сплави високого опору знайшли застосування в електронній техніці і для яких цілей?
2. Яким чином забезпечується міцність і стійкість форми вольфрамових ниток і спіралей при високих температурах експлуатації?
3. Чим обумовлене широке застосування танталу при виготовленні конденсаторів?
4. Чому феромагнітні метали мають нелінійну залежність питомого опору від температури?
5. Що розуміють під м'якими й твердими припоями?
6. Назвіть неметалічні провідникові матеріали і наведіть приклади їхнього застосування в електронній техніці.

Тестові завдання до теми № 2
„МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.
НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”

- 2.1.** Сплавами високого опору називають провідникові матеріали з питомим опором не меншим:
- 1) 0,03 мкОм·м;
 - 2) 0,3 мкОм·м;
 - 3) 0,5 мкОм·м;
 - 4) 3 мкОм·м.
- 2.2.** Який хімічний елемент є основою сплавів манганіну і константану?
- 1) Mn;
 - 2) Cu;
 - 3) Cr;
 - 4) Co.
- 2.3.** Який відтінок має мангонін?
- 1) зелений;
 - 2) синій;
 - 3) жовтий;
 - 4) червоний.
- 2.4.** Сплав яких металів носить назву константан?
- 1) золото і срібло;
 - 2) мідь і нікель;
 - 3) вольфрам і платина;
 - 4) алюміній і мідь.
- 2.5.** До якої температури нагрівають константановий дріт щоб він покритися електроізоляційною оксидною плівкою?
- 1) 300°C;
 - 2) 500°C;
 - 3) 900°C;
 - 4) 1000°C.
- 2.6.** Константан застосовують для виготовлення:
- 1) термопар;
 - 2) реостатів;
 - 3) конденсаторів;
 - 4) електронагрівальних елементів.
- 2.7.** Ніхром використовують для виготовлення:
- 1) реостатів;
 - 2) нагрівальних елементів;
 - 3) термопар;

- 4) транзисторів.
- 2.8.** Щоб збільшити термін служби спіралі нагрівальних елементів треба закрити:
- 1) у спеціальну пластмасу;
 - 2) у тверде інертне середовище;
 - 3) у воду;
 - 4) у магнітне поле.
- 2.9.** Сплав алюмель має склад:
- 1) 50%Cu і 44% Ni;
 - 2) 90% Ni і 10% Cr;
 - 3) 90%Pt і 10%Rh;
 - 4) 95% Ni і 5%Al, Si, Mn.
- 2.10.** Сплав хромель має склад:
- 1) 50%Cu і 44% Ni;
 - 2) 90% Ni і 10% Cr;
 - 3) 90%Pt і 10%Rh;
 - 4) 95% Ni і 5%Al, Si, Mn.
- 2.11.** Сплав платинородій має склад:
- 1) 50%Cu і 44% Ni;
 - 2) 90% Ni і 10% Cr;
 - 3) 90%Pt і 10%Rh;
 - 4) 95% Ni і 5%Al, Si, Mn.
- 2.12.** Сплав копель має склад:
- 1) 50%Cu і 44% Ni;
 - 2) 90% Ni і 10% Cr;
 - 3) 90%Pt і 10%Rh;
 - 4) 95% Ni і 5%Al, Si, Mn.
- 2.13.** Яка з перелічених термопар має найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур?
- 1) хромель – алюмель;
 - 2) платинородій – платина;
 - 3) хромель – копель;
 - 4) мідь – копель.
- 2.14.** Яка з перелічених термопар має найменшу термо е.р.с. при даній різниці температур?
- 1) хромель – алюмель;
 - 2) платинородій – платина;
 - 3) хромель – копель;
 - 4) мідь – копель.
- 2.15.** Термопару платинородій-платина можна використовувати для вимірювання температур до:

- 1) 350°C;
 - 2) 600°C;
 - 3) 900°C;
 - 4) 1600°C.
- 2.16.** Термопару мідь – копель і мідь – константан можна використовувати для вимірювання температур до:
- 1) 350°C;
 - 2) 600°C;
 - 3) 900°C;
 - 4) 1600°C.
- 2.17.** Термопару хромель – копель, залізо – копель і залізо – константан можна використовувати для вимірювання температур до:
- 1) 350°C;
 - 2) 600°C;
 - 3) 900°C;
 - 4) 1600°C.
- 2.18.** Найбільш високою точністю, стабільністю й відтворюваністю володіють термопари:
- 1) хромель – алюмель;
 - 2) платинородій – платина;
 - 3) хромель – копель;
 - 4) мідь – копель.
- 2.19.** До тугоплавких металів відносять метали з температурою плавлення більшою за:
- 1) 1500°C;
 - 2) 1700°C;
 - 3) 1900°C;
 - 4) 2000°C.
- 2.20.** Найбільш високу температуру плавлення з усіх тугоплавких металів має:
- 1) молібден;
 - 2) вольфрам;
 - 3) тантал;
 - 4) хром.
- 2.21.** Серед усіх тугоплавких металів найменшим питомим опором володіє:
- 1) молібден;
 - 2) вольфрам;
 - 3) тантал;
 - 4) хром.
- 2.22.** Що є вихідною сировиною для одержання вольфраму?

- 1) кремнезем;
 - 2) оксид вольфраму;
 - 3) триклозан і пертовольфрам;
 - 4) вольфраміт і шесліт.
- 2.23.** Яка присадка найбільш ефективно сповільнює процес рекристалізації вольфраму?
- 1) FeWO_4 ;
 - 2) MnWO_4 ;
 - 3) Th_2O_3 ;
 - 4) CaWO_4 .
- 2.24.** Оксиди яких металів надають вольфраму більшої формостійкості?
- 1) кремнію, алюмінію, кальцію;
 - 2) торію, талію, ванадію;
 - 3) германію і кремнію;
 - 4) калію, галію.
- 2.25.** У електровакуумному виробництві застосовують вольфрам марок:
- 1) ВА;
 - 2) ВТ;
 - 3) АВ;
 - 4) ТВ;
- 2.26.** Найважливішою промисловою рудою молібдену є:
- 1) MoTi ;
 - 2) MoS_2 ;
 - 3) Mo_2TiO ;
 - 4) CrMo .
- 2.27.** При якій температурі молібден починає окиснюватись на повітрі?
- 1) 300°C ;
 - 2) 500°C ;
 - 3) 700°C ;
 - 4) 1000°C .
- 2.28.** Які марки молібдену найчастіше використовують у електровакуумній техніці?
- 1) МЧ;
 - 2) МК;
 - 3) КМ;
 - 4) ЧМ.
- 2.29.** З якої руди одержують тантал?
- 1) TaO_2 ;

- 2) Ta_2O_5
 - 3) $Fe(TaO_3)_2$;
 - 4) $FeTaO_4$.
- 2.30.** Тантал одержують методом:
- 1) порошкової металургії;
 - 2) витягуванням з розплаву;
 - 3) лазерним відпалом;
 - 4) гарячої стінки.
- 2.31.** У виробництві використовують тантал марок:
- 1) Т;
 - 2) ТЧ;
 - 3) ТН;
 - 4) АТ.
- 2.32.** Особливе значення тантал має при виробництві:
- 1) резисторів;
 - 2) діодів;
 - 3) конденсаторів;
 - 4) транзисторів.
- 2.33.** При одержанні плівок хрому методом сублімації використовують випарники з:
- 1) вольфраму;
 - 2) молибдену;
 - 3) міді;
 - 4) срібла.
- 2.34.** Хром входить до складу сплавів що використовуються для:
- 1) нагрівальних приладів;
 - 2) термопар;
 - 3) конструкційних нержавіючих, жароміцних сталей;
 - 4) магнітних матеріалів.
- 2.35.** Реній застосовують для:
- 1) захисту від корозії;
 - 2) захисту від зношення деталей;
 - 3) створення прецизійних резисторів в інтегральних схемах;
 - 4) у виробництві електроламп і електровакуумних приладів.
- 2.36.** Реній і його сплави з вольфрамом дозволяють створювати термопари для вимірювання температур у вакуумі, водні чи інертному середовищі до:
- 1) $2000-2200^{\circ}C$;
 - 2) $2200-2500^{\circ}C$;
 - 3) $2500-2800^{\circ}C$;
 - 4) $2800-3000^{\circ}C$.

- 2.37.** Які метали називаються благородними:
- 1) механічно стійкі;
 - 2) термічно стійкі;
 - 3) хімічно стійкі;
 - 4) з високою теплоємністю.
- 2.38.** Яка межа міцності на розтяг золотого дроту?
- 1) 100 МПа;
 - 2) 150 МПа;
 - 3) 200 МПа;
 - 4) 250 МПа.
- 2.39.** Яке відносне видовження при розриві золотого дроту?
- 1) 20%;
 - 2) 30%.
 - 3) 40%;
 - 4) 50%.
- 2.40.** Яка межа міцності на розтяг срібного дроту?
- 1) 100 МПа;
 - 2) 200 МПа;
 - 3) 300 МПа;
 - 4) 400 МПа.
- 2.41.** Яке відносне видовження при розриві срібного дроту?
- 1) 20%;
 - 2) 30%;
 - 3) 40%;
 - 4) 50%.
- 2.42.** Платину застосовують для виготовлення:
- 1) діодів;
 - 2) конденсаторів;
 - 3) резисторів;
 - 4) термопар.
- 2.43.** Паладій має здатність поглинати:
- 1) воду;
 - 2) водень;
 - 3) кисень;
 - 4) аргон.
- 2.44.** Яка межа міцності на розтяг паладію?
- 1) 100 МПа;
 - 2) 200 МПа;
 - 3) 300 МПа;
 - 4) 400 МПа.
- 2.45.** Яке відносне видовження при розриві паладієвого дроту?

- 1) 20%;
 - 2) 30%;
 - 3) 40%;
 - 4) 50%.
- 2.46.** Нелінійна температурна залежність питомого опору Fe обумовлена:
- 1) неконтрольованими домішками;
 - 2) магнітними ефектами;
 - 3) дефектами ґратки;
 - 4) поверхневими ефектами.
- 2.47.** Яка домішка здійснює найбільший вплив на опір заліза?
- 1) P;
 - 2) As;
 - 3) Si;
 - 4) C.
- 2.48.** До м'яких відносять припої з температурою плавлення до:
- 1) 300°C;
 - 2) 400°C;
 - 3) 500°C;
 - 4) 600°C.
- 2.49.** Які з твердих припоїв є найбільш розповсюдженими?
- 1) мідно-цинкові;
 - 2) олов'яно-свинцеві;
 - 3) срібні;
 - 4) цинкові.
- 2.50.** Допоміжні матеріали які використовують для одержання надійної пайки називають:
- 1) донорами;
 - 2) флюсами;
 - 3) друзами;
 - 4) преципітатами.
- 2.51.** Яка температура плавлення графіту?
- 1) 3000°C;
 - 2) 3500°C;
 - 3) 3900°C;
 - 4) 4000°C.
- 2.52.** У вакуумі чи захисних газових середовищах вироби з графіту можуть експлуатуватися при температурах до:
- 1) 2000°C;
 - 2) 2500°C;
 - 3) 3000°C;

- 4) 3500°C.
- 2.53.** Контактולי являють собою:
- 1) малов'язкі полімерні композиції;
 - 2) пастоподібні полімерні композиції;
 - 3) металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою.
- 2.54.** Керметами називають:
- 1) малов'язкі полімерні композиції;
 - 2) пастоподібні полімерні композиції;
 - 3) металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою;
 - 4) металодіелектричні композиції з органічною зв'язкою.
- 2.55.** Плівки SnO₂ одержують:
- 1) термічним вакуумним випаруванням і конденсацією з наступним відпалом на повітрі;
 - 2) окисненням плівок металевого олова;
 - 3) реактивним катодним розпиленням;
 - 4) йонно-плазмовим розпиленням.
- 2.56.** Власне поглинання плівкою SnO₂ товщиною до 2 мкм у видимій частині спектра не перевищує:
- 1) 1%;
 - 2) 3%;
 - 3) 5%;
 - 4) 10%.

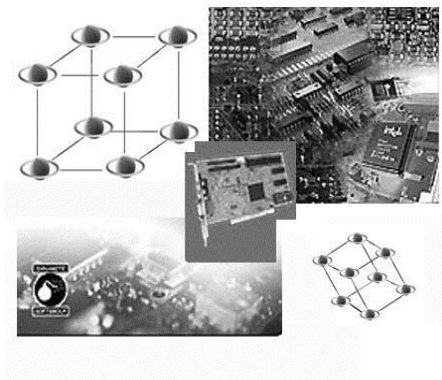
**Відповіді на тестові завдання до теми № 2 „МЕТАЛИ І СПЛАВИ
РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ
МАТЕРІАЛИ”**

- 2.1.** 0,3 мкОм·м;
- 2.2.** Cu;
- 2.3.** жовтий;
- 2.4.** мідь і нікель;
- 2.5.** 900°C;
- 2.6.** термопар;
реостатів;
електронагрівальних елементів;
- 2.7.** реостатів;
нагрівальних елементів;
- 2.8.** у тверде інертне середовище;
- 2.9.** 95% Ni і 5% Al, Si, Mn;
- 2.10.** 90% Ni і 10% Cr;
- 2.11.** 90% Pt і 10% Rh;
- 2.12.** 56% Cu і 44% Ni;

- 2.13. хромель – копель;
- 2.14. платинородій – платина;
- 2.15. 1600°C;
- 2.16. 350°C;
- 2.17. 600°C;
- 2.18. платинородій – платина;
- 2.19. більше 1700°C;
- 2.20. вольфрам;
- 2.21. молібден;
- 2.22. вольфраміт і шесліт;
- 2.23. Th_2O_3 ;
- 2.24. кремнію, алюмінію, кальцію;
- 2.25. ВА;
ВТ;
- 2.26. MoS_2 ;
- 2.27. 300°C;
- 2.28. МЧ;
МК.
- 2.29. $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$;
- 2.30. порошкової металургії;
- 2.31. Т;
ТЧ;
ТН;
- 2.32. конденсаторів;
- 2.33. вольфраму;
молібдену;
- 2.34. нагрівальних приладів;
термопар;
конструкційних нержавіючих, жароміцних сталей;
магнітних матеріалів;
- 2.35. захисту від корозії
захисту від зношення деталей;
створення прецизійних резисторів в інтегральних схемах;
у виробництві електроламп і електровакуумних приладів;
- 2.36. 2500–2800°C;
- 2.37. хімічно стійкі;
- 2.38. 150 МПа;
- 2.39. 40%;
- 2.40. 200 МПа;
- 2.41. 50%;
- 2.42. термопар;

- 2.43. водень;
- 2.44. 200 МПа;
- 2.45. 40%;
- 2.46. магнітними ефектами;
- 2.47. Si;
- 2.48. 300°C;
- 2.49. мідно-цинкові;
срібні;
- 2.50. флюсами;
- 2.51. 3900°C;
- 2.52. 2500°C;
- 2.53. малов'язкі або пастоподібні полімерні композиції;
- 2.54. металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою;
- 2.55. термічним вакуумним випаруванням і конденсацією з наступним відпалом на повітрі;
окисненням плівок металевого олова;
реактивним катодним розпиленням;
йонно-плазмовим розпиленням;
- 2.56. 3%.

Розділ 2 НАПІВПРОВІДНИКИ



ТЕМА № 3

ГЕРМАНІЙ

- 3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів
- 3.2. Одержання германію
- 3.3. Фізико-хімічні властивості
- 3.4. Електричні властивості
- 3.5. Очищення германію
- 3.6. Вирощування монокристалів
- 3.7. Застосування германію

3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів

Напівпровідники являють собою дуже численний клас матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідниковими властивостями можуть володіти як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні й аморфні, тверді й рідкі, немагнітні й магнітні. Незважаючи на істотні розходження в будові й хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одна чудова якість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості при дії невеликих зовнішніх енергетичних впливів.

Одна з можливих схем класифікації напівпровідникових матеріалів наведена на рис. 2.1. Основу сучасної електроніки складають неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості виявляють 12 хімічних елементів, що знаходяться в середній частині Періодичної системи. Значення ширини забороненої зони елементар-

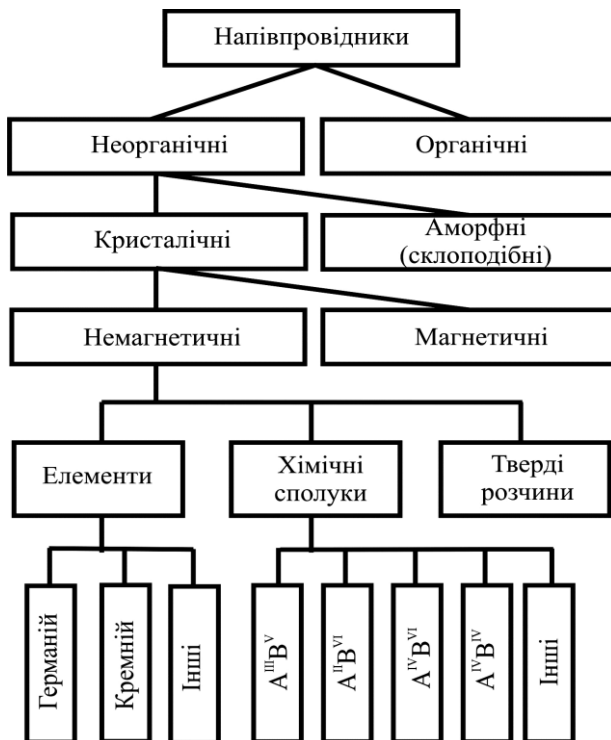


Рис. 2.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

них напівпровідників зазначені в табл. 2.1. Вона зростає в кожному періоді при переході від елемента до елемента зліва праворуч, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз. З табл. 2.1 видно, що напівпровідниковими властивостями володіють деякі модифікації олова й вуглецю. Останній існує у двох алотропних формах – алмаз і графіт. Графіт за своїми електричними властивостями близький до провідників ($\Delta E < 0,1$ eV), а чисті алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок введених домішок набувають властивості напівпровідників.

Олово в нормальних умовах є гарним провідником, але при температурі нижче $13,2^\circ\text{C}$ воно переходить в α -модифікацію (сіре олово). Процес твердофазного перетворення протікає дуже повільно, що утруднює одержання кристалів, які представляють практичний інтерес.

За сукупністю електрофізичних властивостей, відпрацьованості технологічних процесів, кількості й номенклатури приладів, що випускаються кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів.

Таблиця 2.1
Ширина забороненої зони (в eV) елементарних напівпровідників
(при 300 K)

Елемент	ΔE	Елемент	ΔE
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Вуглець (алмаз)	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово (α -Sn)	0,8	Телур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

Дуже велика група напівпровідникових неорганічних сполук, які можуть складатися з двох, трьох й більшого числа елементів. Як приклади таких сполук можна привести InSb , Bi_2Te_3 , ZnSiAs_2 , CuAlS_2 , CuGe_2P_3 . Кристалічна структура багатьох сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце в ґратці алмазу. Такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, які в даний час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників із подібними властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни складу можна плавно і у достатньо широких межах керувати найважливішими властивостями напі-

впровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Для виготовлення напівпровідникових приладів використовують як монокристали, так і полікристалічні матеріали. Монокристали являють собою більш прості системи із більш довершеною будовою, ніж полікристалічні матеріали. Вони найбільш глибоко вивчені, фізичні явища в них краще піддаються розрахункам, і вони забезпечують велику надійність і ідентичність параметрів напівпровідникових приладів.

Властивості аморфних, органічних і магнітних напівпровідників вивчені поки що недостатньо, хоча практична значимість речовин безперервно зростає. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і кристалічних органічних напівпровідників виявлений ряд загальних особливостей. Інтерес до органічних напівпровідників проявляється тому, що в деяких із них напівпровідникові властивості поєднуються з еластичністю, що дозволяє виготовляти елементи у вигляді гнучких стрічок і волокон.

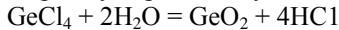
3.2. Одержання германію

Існування й основні властивості германію передбачив у 1870 р. Д.І. Менделєєв, назвавши його екасиліциєм. У 1886 р. німецький хімік К. Вінклер знайшов у мінеральній сировині новий елемент, який назвав германієм. Германій виявився тотожним екасиліцію. Відкриття германію стало торжеством Періодичного закону.

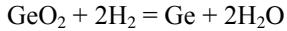
Германій відноситься до числа сильно розсіяних елементів, тобто часто зустрічається в природі, але є присутнім у різних мінералах у дуже невеликих кількостях. Його вміст в земній корі складає близько $7 \cdot 10^{-4}\%$, що приблизно дорівнює природним запасам таких поширених металів, як олово й свинець, та істотно перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми й ряду інших елементів. Проте, одержання германію в елементарному вигляді викликає великі труднощі. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко й не можуть служити сировиною для виробництва напівпровідників. В даний час основними джерелами промислового одержання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксування вугілля, а також германієві концентрати, що одержуються із мідносвинцевоцинкових руд.

У результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється тетрахлорид германію, який являє собою рідину з невисокою (83°C) температурою кипіння. Рідину піддають глибокому очищенню, вико-

ристовуючи методи екстракції й ректифікації, після чого очищений тетрахлорид шляхом гідролізу переводять у двооксид:



Елементарний германій одержують відновленням двооксиду:



Процес водневого відновлення проводять в електричних печах при температурі 650–700°C з використанням графіту в якості тигельного матеріалу. Заклучна стадія процесу суміщається з плавленням порошку германію, що утворився, і направленою кристалізацією розплаву. Виготовлені таким способом полікристалічні злитки надалі піддають зонній плавці для одержання германію особливої чистоти або використовують у якості вихідного матеріалу при вирощуванні легованих монокристалів методом витягування з розплаву.

3.3. Фізико-хімічні властивості

Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високими твердістю й крихкістю. Подібно до кремнію він кристалізується в структурі алмазу, елементарна комірка якого містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу ґратки алмазу можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених одна щодо іншої у напрямку 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 вище 650°C він окиснюється з утворенням двооксиду GeO_2 . У більшості випадків двооксид германію, що утворюється, являє собою суміш аморфної й гексагональної модифікацій, що мають помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний оксид на поверхні германію, на відміну від власного оксиду кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії і локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною і розведеною сірчаною кислотами. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі реагенти, що окиснюють. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими сполуками.

Германій володіє відносно невисокою температурою плавлення (936°C) і мізерно малим тиском насиченої пари при цій температурі. Відзначена обставина істотно спрощує техніку кристалізаційного

очищення й вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як тиглі й човники при обробці та проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого у твердій фазі не перевищує, однак, $4 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Основні фізичні властивості германію наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні властивості германію, кремнію гексагональної модифікації

Властивості	Германій	Кремній	Селен
Період ґратки $\times 10$, нм	5,66	5,42	4,36
Густина при 20°C , Мг/м^3	5,3	2,3	4,8
Температурний коефіцієнт лінійного розширення ($0-100^\circ\text{C}$), K^{-1}	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Питома теплопровідність $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	55	80	3
Питома теплоємність ($0-100^\circ\text{C}$), $\text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	333	710	330
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	936	1414	220
Теплота плавлення, Дж/кг	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^4$
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, Н/м	0,6	0,72	0,1
Власний питомий опір при температурі 20°C , $\text{Ом}\cdot\text{м}$	0,47	$2 \cdot 10^3$	–
Власна концентрація носіїв заряду (300 K), м^{-3}	$2,5 \cdot 10^{19}$	10^{16}	–
Ширина забороненої зони, eV :			
при 0 K	0,746	1,165	2,5
при 300 K	0,665	1,12	2,0
Рухливість електронів при 300 K , $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,39	0,14	–
Рухливість дірок при 300 K , $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,19	0,05	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Робота виходу електронів, eV	4,8	4,3	2,85
Перший йонізаційний потенціал, В	8,1	8,14	9,75
Діелектрична проникність	16	12,5	6,3

3.4. Електричні властивості

Ширина забороненої зони германію при температурі вище 200°C змінюється за лінійним законом

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

Екстрапольоване значення 0,782 еВ не слід ототожнювати із шириною забороненої зони при абсолютному нулі, оскільки при низьких температурах порушується лінійність залежності $\Delta E(T)$. У нормальних умовах чистий германій прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більшою за 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 визначеними добавками електрично активних домішок. Процес уведення домішок в основний матеріал називають легуванням. В якості донорів і акцепторів найбільш часто використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють мілкі рівні в забороненій зоні з енергією йонізації 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 виявляють властивості багато зарядових центрів, тобто створюють декілька досить глибоких рівнів у забороненій зоні, що обумовлено сильними розходженнями у валентностях атомів домішки й основи.

Усі перераховані елементи утворюють з германієм тверді розчини з дуже обмеженою розчинністю (частки атомного відсотка).

На рис. 2.2 показані температурні залежності розчинності ряду домішок у германії.



Як видно, усі криві мають однотипний характер з максимумом розчинності в області температур 800–875°C. При цьому розчинність

домішок елементів, що утворюють глибокі рівні, істотно менша розчинності простих (тобто однозарядних) донорів і акцепторів.

Вплив домішок, що створюють глибокі рівні, відносно мало позначається на електричній провідності германію. Разом з тим, незважаючи на низьку розчинність, вони можуть відігравати важливу роль у процесах рекомбінації і фотопровідності.

Мілкі донори й акцептори при температурі вище 90°C цілком іонізовані, тому в нормальних умовах концентрація носіїв заряду в германію визначається концентрацією домішки.

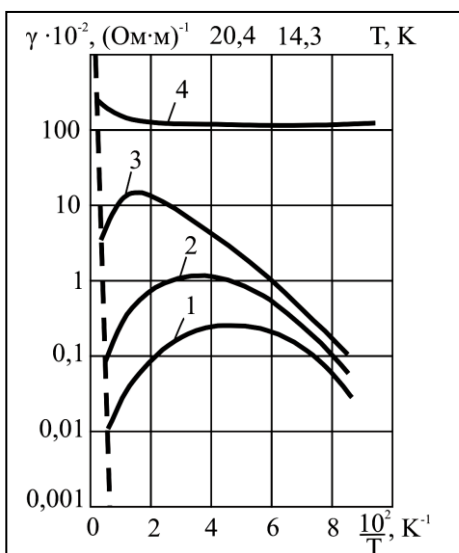


Рис. 2.3 Залежності питомої провідності германію n -типу від температури. Штриховою лінією показана власна провідність. Концентрація домішки миш'яку:

1 – $8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; 2 – $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$;
3 – $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; 4 – $8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

На рис. 2.3 наведені залежності питомої провідності германію n -типу від температури при різному вмісті домішки миш'яку. На рисунку видні області температур, в яких виявляються власна і домішкова електропровідності германію. При великому вмісті домішок (крива 4) виходить вироджений напівпровідник.

У слаболегованому германії у досить широкому діапазоні температур спостерігається позитивний температурний коефіцієнт питомого опору, тобто зменшення провідності при нагріванні, що обумовлено зниженням рухливості носіїв заряду за рахунок їхнього розсіювання, що підсилюється на теплових коливаннях вузлів ґратки.

Температура, при якій починає виявлятися власна електропровідність, залежить від концентрації легуючої домішки. Так, при вмісті мілких донорів $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ власна електропровідність виникає при 50°C , а якщо концентрація донорів складає $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, то для появи власної електропровідності германій необхідно нагріти вище 200°C .

Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі, його варто очистити до вмісту домішок не більше 10^{19} м^{-3} ,



Рис. 2.4. Залежність питомого опору кремнію і германію від концентрації домішки при 20°C

товується при розрахунках кількості легуючої домішки, необхідної для вирощування монокристалів германію з необхідним питомим опором. Через те, що при кімнатній температурі мілкі донори і акцептори цілком йонізовані, для питомого опору в області домішкової електропровідності справедливий вираз $\rho = 1/(eN_d\mu)$, де N_d – концентрація домішкових атомів (донорів чи акцепторів).

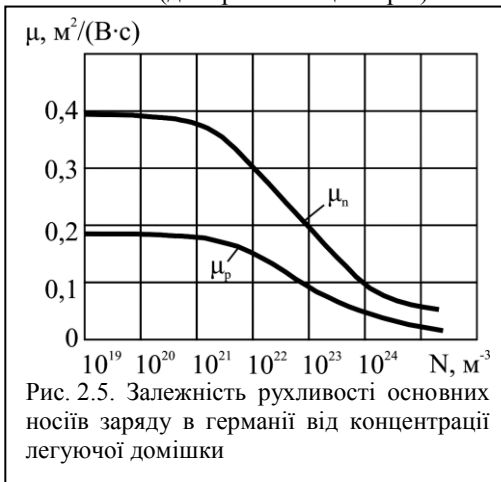
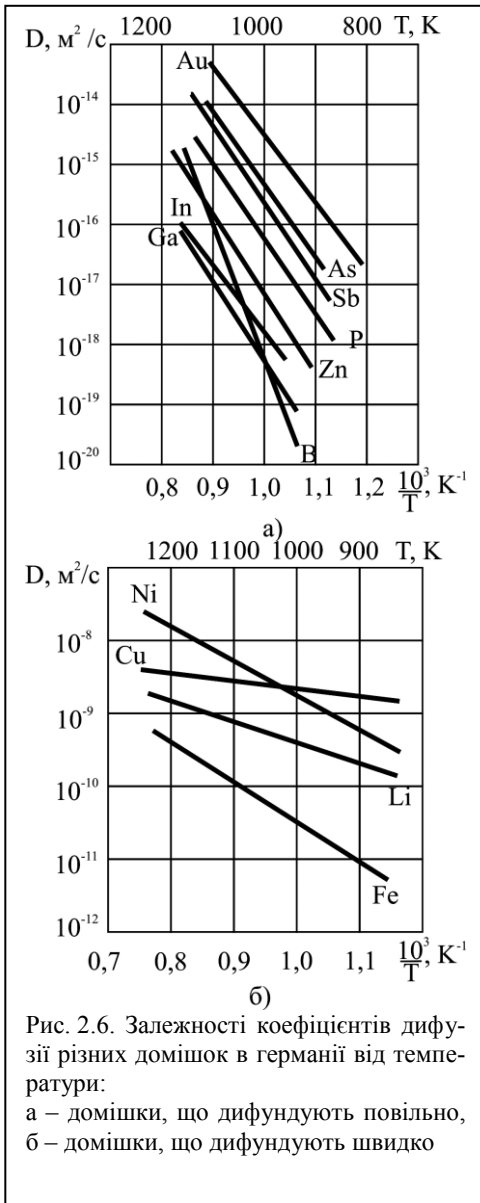


Рис. 2.5. Залежність рухливості основних носіїв заряду в германії від концентрації легуючої домішки

тобто на один мільярд атомів германію повинно бути не більш одного атома домішки, якщо вважати, що в 1 м^3 твердого тіла знаходиться близько 10^{28} атомів.

Практичний інтерес представляє залежність питомого опору германію від концентрації домішкових атомів (донорів чи акцепторів). Ця залежність, встановлена експериментальним шляхом, показана на рис. 2.4. Вона викорис-

При невисокій концентрації домішки (менше 10^{21} м^{-3}), коли її вплив ще не позначається на зміні рухливості носіїв заряду, залежність $\lg \rho = -\lg(e\mu) - \lg N_d$ носить лінійний характер. Лінійність порушується в області більш сильного легування, що є наслідком зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні вмісту домішок у напівпровіднику. Концентраційна залеж-



ність рухливості електронів і дірок у германію наведена на рис. 2.5. Якщо концентрація домішкових атомів перевищує 10^{22} м^{-3} , то розсіювання на йонізованих домішках починає відігравати істотну роль навіть при кімнатній температурі. При однаковому ступені легування рухливість дірок у матеріалі р-типу завжди менша рухливості електронів у матеріалі n-типу. Тому залежність питомого опору від концентрації легуючих домішок для германію р-типу йде вище, ніж аналогічна залежність для германію n-типу. При концентраціях домішок менше 10^{19} м^{-3} питомий опір германію визначається власною електропровідністю.

У технології виготовлення мікроелектронних структур дуже розповсюдженим процесом є дифузія електрично активних домішок у напівпровідник. Прискорена дифузія деяких домішок може призводити до необоротних змін характеристик напівпровідникових приладів у процесі їхньої експлуатації. Дифузійні процеси в германію вивчені досить докладно. Відомості про швидкість дифузії різних домішок у германії систематизовані на рис. 2.6. Звертає на себе увагу розходження в

Рис. 2.6. Залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок в германії від температури: а – домішки, що дифундують повільно, б – домішки, що дифундують швидко

Рис. 2.6. Звертає на себе увагу розходження в

значеннях коефіцієнтів дифузії елементів III–V груп і елементів I і VIII груп. Останні мають коефіцієнти дифузії на 5–6 порядків вище.

Між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію існує певний взаємозв'язок: чим більше розчинність (чим ширша область існування твердого розчину напівпровідник-домішка), тим менший коефіцієнт дифузії, і навпаки (порівн. рис. 2.2 і 2.6). Фізична суть такої кореляції впливає з кінетики теплового руху дефектів у кристалах. Чим менш стійкий стан, тим вища швидкість дифузії. У випадку високої розчинності домішкові атоми проникають у кристалічну ґратку в основному по вакансіях. Якщо ж атоми елемента, що розчиняється, не можуть заміщати вузли ґратки чи не можуть втриматися там внаслідок слабого хімічного зв'язку, то дифузія йде по міжвузлях. Цей механізм характеризується великою швидкістю дифузії. У той же час у міжвузловому просторі може розміститися невелике число атомів, що обумовлює малу розчинність.

Оскільки у германію корисні домішки III і V груп, що спеціально вводяться у напівпровідник для надання йому необхідних властивостей, дифундують дуже повільно, а деякі небажані домішки (особливо мідь) дифундують швидко, треба вживати заходів, що виключають проникнення шкідливих домішок.

Термообробка германію може призводити до істотної зміни його електричних властивостей. Так, якщо зразок n-типу нагріти до температури вище 550°C, витримати деякий час, а потім швидко остудити (загартувати), то можна спостерігати зміну типу електропровідності напівпровідника. Аналогічна термообробка германію р-типу призводить до зниження питомого опору без зміни типу електропровідності. Відпал загартованих зразків при температурі 500–550°C відновлює не тільки тип електропровідності, але і первісне значення питомого опору. Зміну властивостей при загартуванні зразків зв'язують з утворенням у них так званих термоакцепторів, обумовлених дефектами структури.

Плавлення германію супроводжується різкою зміною його електричних властивостей. У розплавленому стані германій має питомий опір ($\rho_p = 6,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м), близький до питомого опору рідких металів, наприклад, ртуті. Завдяки цьому полегшується індукційний розігрів германію струмами високої частоти при проведенні процесів металургійного очищення і вирощування монокристалів.

3.5. Очищення германію

Відтворюваність характеристик напівпровідникових приладів багато в чому залежить від структурної досконалості вихідних криста-

лів і вмісту в них сторонніх домішок. Матеріали, що пройшли хімічне очищення, далеко не завжди задовольняють вимогам напівпровідникового приладобудування. Для одержання кристалів із мінімальною кількістю залишкових домішок використовують різні методи кристалізаційного очищення. Серед них найбільш ефективним є метод зонної плавки.

Кристалізаційне очищення ґрунтується на явищі сегрегації домішок, тобто їх неоднаковій розчинності в рідкій і твердій фазах, що знаходяться в рівновазі. Відношення концентрацій домішки в контактуючих твердій і рідкій фазах називають коефіцієнтом розподілу: $k_0 = N_{m0}/N_p$.

Чисельне значення k_0 визначається діаграмою стану напівпровідник-домішка. При цьому, якщо введення домішкової компоненти знижує температуру плавлення чистої речовини, то коефіцієнт розподілу домішки менше одиниці. На практиці подібний випадок найбільш розповсюджений. Зокрема, у германію і кремнію переважна більшість домішок мають коефіцієнти розподілу набагато менше одиниці. Тому в процесі напрямленої кристалізації вони ефективно відтісняються міжфазною границею в об'єм розплаву.

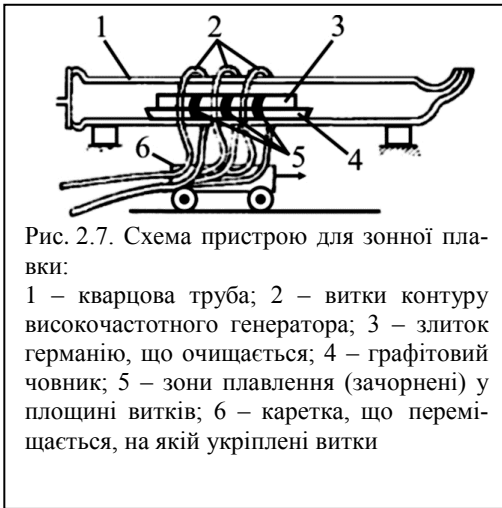


Рис. 2.7. Схема пристрою для зонної плавки:

1 – кварцова труба; 2 – витки контуру високочастотного генератора; 3 – злиток германію, що очищається; 4 – графітовий човник; 5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків; 6 – каретка, що переміщується, на якій укріплені витки

Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню й інертних газів. Злиток, що піддається очищенню 3, звичайно, поміщають у графітовий човник 4, який укладений у кварцову трубу 1, по якій неперервно проходить захисний газ (рис. 2.7). За допомогою індуктора 2, що живиться від високочастотного генератора, одержують вузьку розплавлену зону 5 шириною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина зливка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.

риною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина зливка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.

При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, тому що ефект відтискування домішок перекривається надходженням їх у розплав з човника і навколишньої атмосфери в кількостях, що зростають пропорційно часу контакту. Для прискорення процесу очищення по довжині злитка створюють не одну, а відразу кілька розплавлених зон. У цьому випадку один прохід нагрівача еквівалентний відразу декільком циклам очищення.

Розплавлена зона може бути отримана також при нагріванні злитка за допомогою електронного бомбардування, підведенням теплоти від нагрівальних елементів і ін.

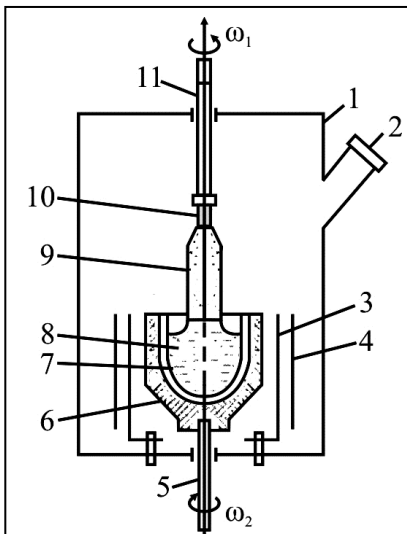


Рис. 2.8. Схема установки для витягування монокристалів з розплаву:

1 – робоча камера; 2 – оглядове вікно; 3 – нагрівач електропору або височастотний індуктор; 4 – теплові екрани; 5 – шток для обертання тигля; 6 – графітовий тигель; 7 – кварцовий вкладиш; 8 – розплав; 9 – монокристал; 10 – запал; 11 – шток для кріплення затравки

У ході зонної плавки всієї домішки, що мають коефіцієнт розподілу менше одиниці, переважно захоплюються рідкою зоною і разом з нею переносяться у хвостову частину злитка, що обрізається після закінчення процесу очищення. Контроль якості злитків після зонної плавки здійснюється вимірюванням питомого опору матеріалу (рис. 2.4).

3.6. Вирощування монокристалів

Найбільш досконалі монокристали германію вирощують методом витягування з розплаву. Для цього використовують германій, ретельно очищений від домішок. Схема установки для вирощування кристалів показана на рис. 2.8. Робочим об'ємом служить герметична сталевая камера, що охолоджується водою, усередині якої створюється вакуум порядку 10^{-4} Па чи захисне газове середовище (із водню чи аргону високої чистоти). Нагрівання тигля найчастіше здійснюється графітовим нагрівачем, що має форму кошика. Система гра-

фітових екранів забезпечує заданий розподіл температури в зоні кристалізації. При поступовому опусканні штока в розплав повільно вводиться монокристалічна затравка, що може бути орієнтована в бажаному кристалографічному напрямку. Затравка витримується в розплаві, поки не оплавиться з поверхні. Коли це досягнуто, затравку, обертаючи, починають повільно піднімати. За затравкою тягнеться рідкий стовпчик розплаву, утримуваний поверхневим натягом. Потрапляючи в область низьких температур над поверхнею тигля, розплав твердне, утворюючи одне ціле із затравкою.

Швидкість витягування може змінюватися в межах 10^{-5} – 10^{-4} м/с. Діаметр злитка, що витягується, можна за бажанням змінювати, трохи знижуючи (для збільшення діаметра) чи підвищуючи (для зменшення діаметра) температуру розплаву.

Щоб одержати монокристали сталого діаметра по всій довжині, температура розплаву повинна підтримуватися сталою з точністю до десятих часток градуса. Цим способом одержують монокристали германію діаметром до 100 мм, а іноді і більше.

Процес витягування монокристалів супроводжується їхнім одночасним легуванням. Легуючі домішки у строго контрольованих кількостях вводяться безпосередньо у розплав. Для одержання германію *n*-типу в якості донорної домішки, звичайно, використовують сурму, а для вирощування кристалів германію *p*-типу в розплав вводять галій. З врахуванням цього промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються відповідно як ГЕС і ГДГ із числовим індексом, що характеризує значення питомого опору, що виражається в Ом·см. Вибір зазначених легуючих домішок визначається лише технологічними зручностями їх введення.

3.7. Застосування германію

На основі германію випускається широка номенклатура приладів усілякого призначення і, у першу чергу, діодів і транзисторів. Особливо широке поширення одержали випрямні площинні діоди і сплави біполярні транзистори.

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаданні напруги не більше 0,5 В. Недоліком германієвих діодів є невисокі допустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними і високочастотними, потужними і малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції з SiO_2 дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Германій використовується також для створення тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних імпульсних і НВЧ-діодів. В

імпульсних діодах для досягнення високої швидкості переключення потрібен матеріал із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легованийий золотом. Домішки золота створюють у германії ефективні центри рекомбінації.

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

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз із великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних часток. Робочий діапазон температур германієвих приладів від -60 до $+70^{\circ}\text{C}$. Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть хімічні елементи, що володіють властивостями напівпровідників. Які з них мають найбільше значення для електронної техніки?
2. Що служить сировиною при одержанні германію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні германію напівпровідникової чистоти.
3. Яким чином проходить кристалізаційна очистка германію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів германію?
4. Як змінюється ширина забороненої зони германію при зниженні температури?
5. Які домішкові елементи створюють у германію мілкі акцепторні і донорні рівні?
6. При якому допустимому вмісті домішок германій буде мати власний опір при кімнатній температурі?
7. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в германію при збільшенні концентрації легуючих домішок?
8. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію?
9. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?

Тестові завдання до теми № 3 „ГЕРМАНІЙ”

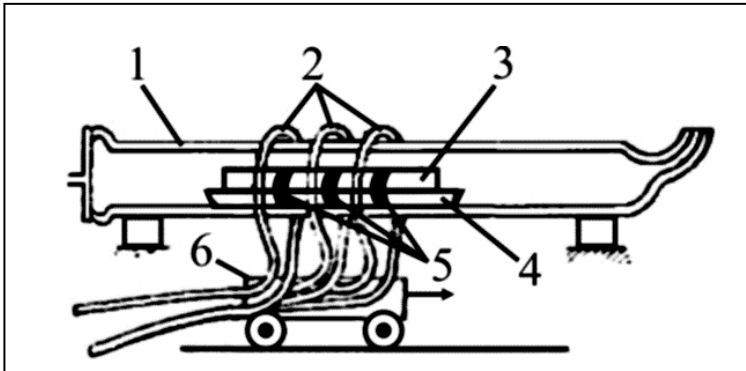
- 3.1. Скільки хімічних елементів проявляють напівпровідникові властивості?
 - 1) 10;
 - 2) 12;
 - 3) 14;
 - 4) 16.
- 3.2. Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників при переході від елемента до елемента в Періодичній системі:
 - 1) зростає в кожному періоді зліва праворуч;
 - 2) зменшується в кожному періоді зліва праворуч;
 - 3) зростає в кожній групі при русі зверху вниз;
 - 4) зменшується в кожній групі при русі зверху вниз.
- 3.3. Яка ширина забороненої зони вуглецю (алмазу) при 300 К?
 - 1) 0,665 еВ;

- 2) 0,12 eВ;
 - 3) 1,25 eВ;
 - 4) 5,6 eВ.
- 3.4.** У 1870 році існування германію передбачив:
- 1) Вінклер;
 - 2) Мендельштам;
 - 3) Менделєєв;
 - 4) Міхельсон.
- 3.5.** Який процент германію міститься у земній корі?
- 1) $7 \cdot 10^{-2}\%$;
 - 2) $7 \cdot 10^{-3}\%$;
 - 3) $7 \cdot 10^{-4}\%$;
 - 4) $7 \cdot 10^{-5}\%$.
- 3.6.** Основними джерелами промислового одержання германію є:
- 1) кремнезем;
 - 2) побічні продукти цинкового виробництва;
 - 3) побічні продукти коксування вугілля;
 - 4) германієві концентрати, одержані із мідносвинцевоцинкових руд.
- 3.7.** При промисловому виробництві германію у результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється рідина з невисокою (83°C) температурою кипіння, хімічна формула якої:
- 1) GeH_3Cl ;
 - 2) GeH_2Cl_2 ;
 - 3) GeHCl_3 ;
 - 4) GeCl_4 .
- 3.8.** Одержання елементарного германію із тетрахлориду описується реакціями:
- 1) $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$,
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO} + 4\text{HCl}$,
 $\text{GeO} + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $\text{GeCl}_4 + \text{H}_2 = \text{GeHCl}_3 + \text{HCl}$,
 $\text{GeHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Ge} + 3\text{HCl}$;
 - 4) $2\text{GeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$,
 $\text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2 = 2\text{Ge} + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 3.9.** Процес водневого відновлення двооксиду германію проводять в електричних печах при температурі
- 1) $550\text{--}600^\circ\text{C}$;
 - 2) $650\text{--}700^\circ\text{C}$;
 - 3) $750\text{--}800^\circ\text{C}$;

- 4) 850–900°C.
- 3.10.** Германій кристалізується у структурі:
- 1) алмазу;
 - 2) вюрцити;
 - 3) сфалериту;
 - 4) типу NaCl.
- 3.11.** На повітрі германій починає окиснюватись при температурі:
- 1) 350°C;
 - 2) 450°C;
 - 3) 650°C;
 - 4) 750°C.
- 3.12.** На повітрі германій окиснюється з утворенням:
- 1) GeO;
 - 2) GeO₂;
 - 3) GeO₄;
 - 4) Ge₂O₃.
- 3.13.** Яка температура плавлення германію?
- 1) 736°C;
 - 2) 814°C;
 - 3) 936°C;
 - 4) 1414°C.
- 3.14.** За яким законом змінюється з температурою ширина забороненої зони германію?
- 1) синусоїдальним;
 - 2) косинусоїдальним;
 - 3) тангенціальним;
 - 4) лінійним.
- 3.15.** Яка ширина забороненої зони германію при $T \rightarrow 0$ K?
- 1) 0,665 eV;
 - 2) 0,746 eV;
 - 3) 0,885 eV;
 - 4) 0,945 eV.
- 3.16.** Яка ширина забороненої зони германію при $T = 300$ K?
- 1) 0,665 eV;
 - 2) 0,746 eV;
 - 3) 0,885 eV;
 - 4) 0,945 eV.
- 3.17.** Яка робота виходу електронів з германію?
- 1) 3,8 eV;
 - 2) 4,8 eV;
 - 3) 5,8 eV;

- 4) 6,8 eВ.
- 3.18.** Яка діелектрична проникність германію?
- 1) 14;
 - 2) 16;
 - 3) 18;
 - 4) 20.
- 3.19.** Процес введення домішок в основний матеріал називається:
- 1) епітаксією;
 - 2) каталізацією;
 - 3) легуванням;
 - 4) коксуюванням.
- 3.20.** Елементи якої групи Періодичної системи використовуються для германію в якості донорів найчастіше?
- 1) II;
 - 2) III;
 - 3) V;
 - 4) VIII.
- 3.21.** Елементи якої групи Періодичної системи використовуються для германію в якості акцепторів найчастіше?
- 1) II;
 - 2) III;
 - 3) V;
 - 4) VIII.
- 3.22.** Максимумом розчинності домішок у германії лежить в області температур:
- 1) 600–675°C;
 - 2) 700–775°C;
 - 3) 800–875°C;
 - 4) 900–975°C.
- 3.23.** Який зв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію?
- 1) чим більша розчинність тим менший коефіцієнт дифузії;
 - 2) чим більша розчинність тим більший коефіцієнт дифузії;
 - 3) розчинність і коефіцієнт дифузії не корелюють між собою.
- 3.24.** Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі його потрібно очистити до вмісту домішок не більше:
- 1) 10^{18} м^{-3} ;
 - 2) 10^{19} м^{-3} ;
 - 3) 10^{20} м^{-3} ;
 - 4) 10^{21} м^{-3} .

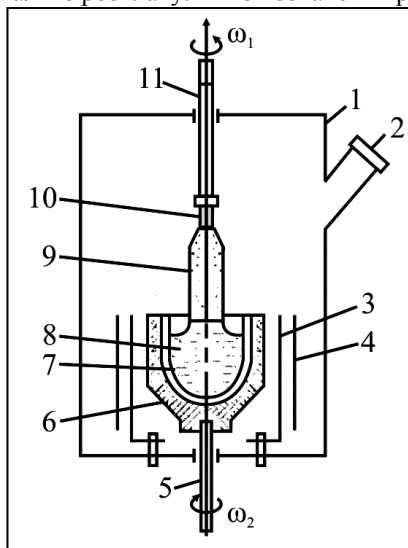
- 3.25.** У скільки раз значення коефіцієнтів дифузії елементів III–V груп менші за відповідні значення для елементів I і VIII груп?
- 1) 5 раз;
 - 2) 10 раз;
 - 3) 10^2 раз;
 - 4) 10^5 раз.
- 3.26.** На які властивості найбільше впливає термообробка германію?
- 1) механічні;
 - 2) електричні;
 - 3) магнітні;
 - 4) хімічні.
- 3.27.** Коефіцієнт розподілу домішки визначається формулою:
- 1) $\kappa_0 = N_{m\sigma} \cdot N_p$;
 - 2) $\kappa_0 = N_p / N_{m\sigma}$;
 - 3) $\kappa_0 = N_{m\sigma} / N_p$;
 - 4) $\kappa_0 = N_{m\sigma} \cdot N_p$.
- 3.28.** Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері:
- 1) водню;
 - 2) інертних газів;
 - 3) суміші водню і інертних газів;
 - 4) хлору.
- 3.29.** У процесі зонного очищення германію утворюють розплавлену зону шириною:
- 1) 20–30 мм;
 - 2) 40–50 мм;
 - 3) 60–70 мм;
 - 4) 80–90 мм.
- 3.30.** У процесі зонного очищення германію розплавлену зону переміщують із швидкістю:
- 1) 50–100 нм/с;
 - 2) 50–100 мкм/с;
 - 3) 50–100 мм/с;
 - 4) 50–100 см/с.
- 3.31.** Скільки необхідно здійснити послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку у процесі зонного очищення германію для досягнення потрібного ступеня чистоти:
- 1) 2–3;
 - 2) 5–8;
 - 3) 9–10;
 - 4) 12–15.



3.32. На рисунку зображена схема пристрою для зонної плавки. Які з позначень правильні?

- 1) 1 – кварцова труба;
- 2) 2 – витки контуру високочастотного генератора;
- 3) 3 – злиток германію, що очищається;
- 4) 4 – графітовий човник;
- 5) 5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків.

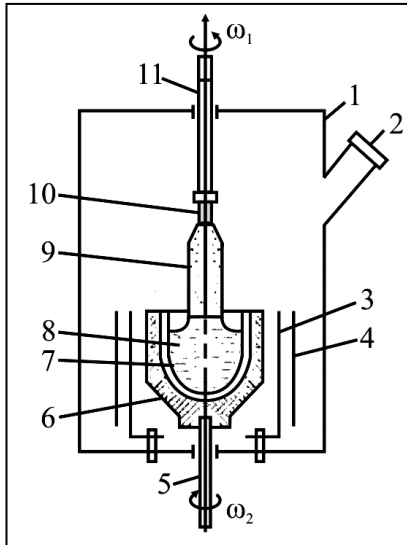
3.33. На рисунку зображена схема установки для витягування монокристалів з розплаву. Які з позначень правильні?



- 1) 1 – робоча камера;

- 2) 2 – оглядове вікно;
- 3) 3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор;
- 4) 4 – теплові екрани;
- 5) 5 – шток для обертання тигля.

3.34. На рисунку зображена схема установки для витягування монокристалів з розплаву. Які з позначень правильні?



- 1) 6 – графітовий тигель;
- 2) 7 – кварцовий вкладиш;
- 3) 8 – монокристал;
- 4) 9 – розплав;
- 5) 10 – запал.

3.35. В яких межах змінюється швидкість витягування кристала германію з розплаву?

- 1) 10^{-6} – 10^{-5} м/с;
- 2) 10^{-5} – 10^{-4} м/с;
- 3) 10^{-4} – 10^{-3} м/с;
- 4) 10^{-3} – 10^{-2} м/с.

3.36. Діаметр злитка германію, при вирощуванні методом витягування з розплаву, можна змінювати змінюючи:

- 1) температуру;
- 2) тиск;
- 3) вологість;

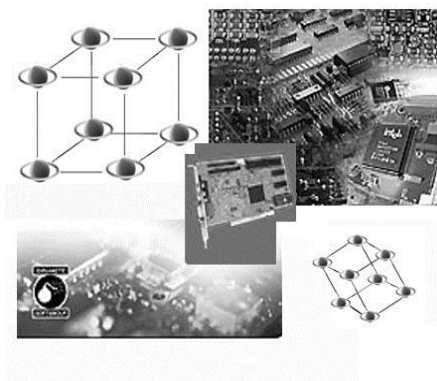
- 4) магнітне поле.
- 3.37.** Для одержання германію n-типу в якості донорної домішки, в промисловості, як правило, використовують:
- 1) Sb;
 - 2) As;
 - 3) Ga;
 - 4) In.
- 3.38.** Для вирощування кристалів германію р-типу в промисловості, в якості донорної домішки як правило, використовують:
- 1) Sb;
 - 2) As;
 - 3) Ga;
 - 4) In.
- 3.39.** Промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються як
- 1) ГЕС;
 - 2) ГДГ;
 - 3) ГГД;
 - 4) ГАГ.
- 3.40.** Числовий індекс, у маркуванні германію характеризує:
- 1) концентрацію домішки, що виражається в см^{-3} ;
 - 2) концентрацію домішки, що виражається в м^{-3} ;
 - 3) значення питомого опору, що виражається в Ом·м;
 - 4) значення питомого опору, що виражається в Ом·см.
- 3.41.** Випрямні площинні германієві діоди розраховані на прямі струми:
- 1) від 3 до 1000 А;
 - 2) від 3 до 1500 А;
 - 3) від 0,3 до 1000 А;
 - 4) від 0,3 до 1500 А.
- 3.42.** Для виготовлення імпульсних діодів використовують германій, легований:
- 1) Au;
 - 2) Ag;
 - 3) Na;
 - 4) Ca.
- 3.43.** Який діапазон робочих температур германієвих приладів?
- 1) -20 – $+70^\circ\text{C}$;
 - 2) -30 – $+100^\circ\text{C}$;
 - 3) -60 – $+70^\circ\text{C}$;
 - 4) -60 – $+150^\circ\text{C}$.

- 3.44.** Істотнім недоліком, що утруднює використання германію є:
- 1) невисока температура плавлення;
 - 2) невисока верхня межа робочої температури;
 - 3) інертність;
 - 4) високий тиск насиченої пари.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 3
„ГЕРМАНІЙ”**

- 3.1. 12;
- 3.2. зменшується в кожній групі при русі зверху вниз;
зростає в кожному періоді зліва праворуч;
- 3.3. 5,6 еВ;
- 3.4. Менделєєв;
- 3.5. $7 \cdot 10^{-4}\%$;
- 3.6. побічні продукти цинкового виробництва;
побічні продукти коксування вугілля;
германієві концентрати, одержані із мідносвинцевоцинкових руд;
- 3.7. GeCl_4 ;
- 3.8. $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$,
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3.9. $650\text{--}700^\circ\text{C}$;
- 3.10. алмазу;
- 3.11. 650°C ;
- 3.12. GeO_2 ;
- 3.13. 936°C ;
- 3.14. лінійним;
- 3.15. 0,746 еВ;
- 3.16. 0,665 еВ;
- 3.17. 4,8 еВ;
- 3.18. 16;
- 3.19. легуванням;
- 3.20. V;
- 3.21. III;
- 3.22. $800\text{--}875^\circ\text{C}$;
- 3.23. чим більша розчинність тим менший коефіцієнт дифузії;
- 3.24. 10^{19} м^{-3} ;
- 3.25. 10^5 раз;
- 3.26. електричні;
- 3.27. $\kappa_0 = N_{me}/N_p$;
- 3.28. водню;

- інертних газів;
суміші водню і інертних газів;
- 3.29.** 40–50 мм;
- 3.30.** 50–100 мкм/с;
- 3.31.** 5–8;
- 3.32.** 1 – кварцова труба;
2 – витки контуру високочастотного генератора;
3 – злиток германію, що очищається;
4 – графітовий човник;
5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків;
- 3.33.** 1 – робоча камера;
2 – оглядове вікно;
3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор;
4 – теплові екрани;
5 – шток для обертання тигля.
- 3.34.** 6 – графітовий тигель;
7 – кварцовий вкладиш;
10 – запал;
- 3.35.** 10^{-5} – 10^{-4} м/с;
- 3.36.** температуру;
- 3.37.** Sb;
- 3.38.** Ga;
- 3.39.** ГЕС;
ГДГ;
- 3.40.** значення питомого опору, що виражається в Ом·см;
- 3.41.** від 0,3 до 1000 А;
- 3.42.** Au;
- 3.43.** –60–+70°C;
- 3.44.** невисока верхня межа робочої температури.



ТЕМА № 4

КРЕМНІЙ

- 4.1. Одержання кремнію
- 4.2. Фізико-хімічні властивості
- 4.3. Електричні властивості
- 4.4. Вирощування монокристалів кремнію
- 4.5. Епітаксія
- 4.6. Поверхня кремнію
- 4.7. Полікристалічний кремній
- 4.8. Застосування кремнію
- 4.9. Карбід кремнію

4.1. Одержання кремнію

На противагу германію, кремній є одним із найпоширеніших елементів у земній корі, де його міститься 29,5% (по масі). По поширеності кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід і мінералів. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту, також являють собою сполуки кремнію. Найбільш розповсюдженою сполукою цього елемента є двооксид кремнію SiO_2 . Вільний двооксид кремнію зустрічається в основному у виді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцового піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному виді він уперше був отриманий у 1811 р., тобто набагато раніше германію.

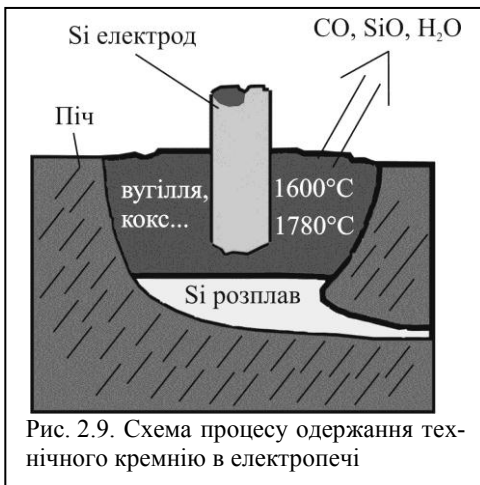
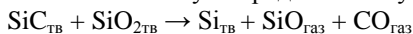


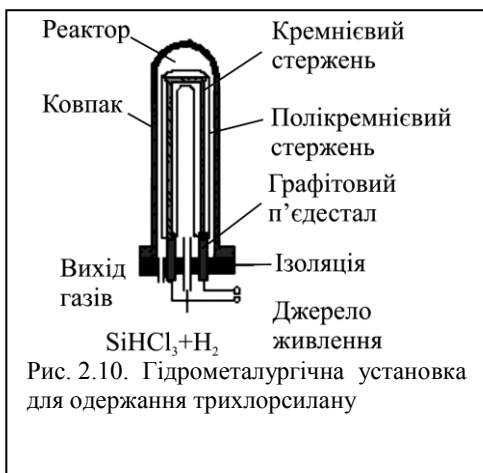
Рис. 2.9. Схема процесу одержання технічного кремнію в електропечі

Вихідною сировиною при одержанні кремнію є природний двооксид (кременезем), із якого кремній відновлюють вуглецевим матеріалом в електричних печах. Цей технологічний етап реалізується за допомогою дугової печі (рис. 2.9). Печ загрузається кварцитом SiO_2 і вуглицем у вигляді вугілля і коксу. Температура реакції $T = 1800^\circ\text{C}$. В печі відбувається ряд реакцій, результуюча яких може бути представлена у вигляді:

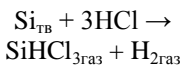


Технічний кремній являє собою дрібнокристалічний матеріал, що містить близько 1% домішок. Використовувати такий кремній для отримання яких-небудь напівпровідникових приладів не можна. Очищення від домішок кремнію, що знаходиться в твердій фазі, є дуже складним завданням. Тому технологія одержання кремнію напівпровідникової чистоти проходить у кілька етапів і містить у собі наступні операції: 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку, яка після очищення може бути легко відновлена; 2) очищення сполуки фізичними і хімічними методами; 3) відновлення сполуки з виділенням

чистого кремнію; 4) остаточне кристалізаційне очищення й вирощування монокристалів.

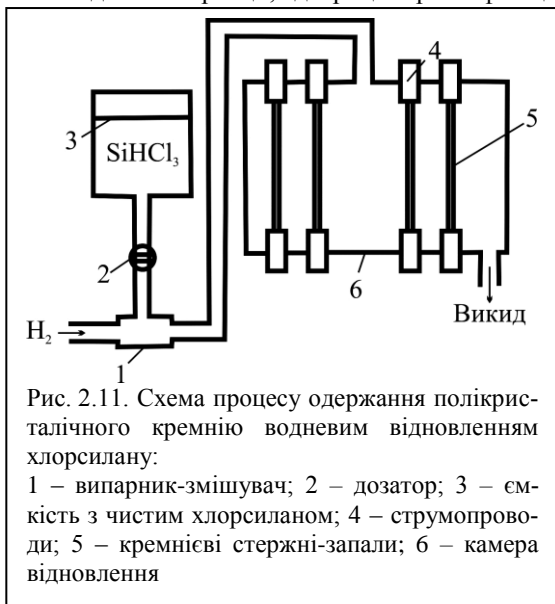


Як газоподібні сполуки кремнію використовуються SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_4 , Si_2Cl_6 та інші. У напівпровідниковому виробництві найбільше поширення одержав метод водневого відновлення трихлорсилану SiHCl_3 . Останній одержують обробкою здрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі $300\text{--}400^\circ\text{C}$:



Трихлорсилан являє

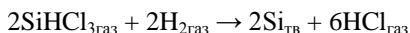
собой рідину з температурою кипіння 32°C . Тому він легко очищається методами екстракції, адсорбції й ректифікації.



Процес водневого відновлення кремнію здійснюється за схемою, зображеною на рис. 2.11.

Пари очищеного хлорсилану потоком водню доставляють від випарника в камеру відновлення, у якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стержні-запали з чистого кремнію. Ці стержні нагріваються при пропусканні по них електричного стру-

му до температури 1200–1300°C. Осадження кремнію, що виділяється, на запалах дозволяє одержувати чисті полікристалічні стержні необхідного діаметра.



4.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

Кремній кристалізується в структурі алмазу з трохи меншим, ніж у германію, періодом 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. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих лугах.

Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище цієї температури він починає інтенсивно окиснюватися з утворенням дво-

оксиду SiO_2 . При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100–1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду Si_3N_4 . Кремній добре розчинний у багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag, і ін.). З металами (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg і ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди.

Основні фізичні властивості кремнію систематизовані в табл. 2.2. На рис. 2.12 показана зміна ширини забороненої зони кремнію в залежності від температури. Вище 250 К справедливе лінійне наближення $\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4} T (\text{eV})$.

Кремній має порівняно високу температуру плавлення

й у розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і гра-

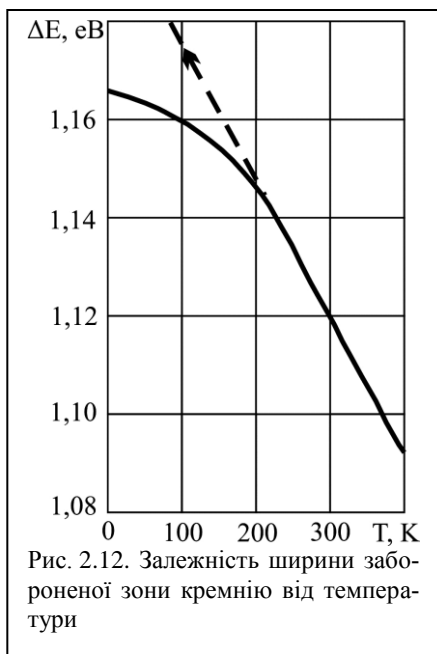


Рис. 2.12. Залежність ширини забороненої зони кремнію від температури

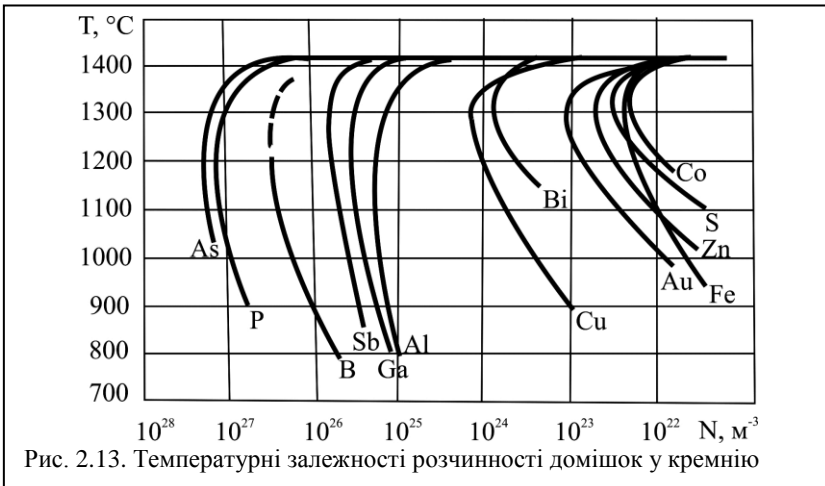
фїт), з яких, звичайно, виготовляють човники й тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. У результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію SiC – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

При переході від германію до кремнію край власного оптичного поглинання зміщується ближче до видимої області спектра. У нормальних умовах чистий кремній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,1 мкм.

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію більш ніж на три порядки перевершує власний опір германію. Однак для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі вміст залишкових домішок у кремнію не повинен перевищувати 10^{16} м^{-3} (рис. 2.4). Використовувані методи очищення напівпровідників не дозволяють домогтися настільки високого ступеня чистоти.

Поводження домішок у кремнію підкоряється в основному тим же закономірностям, що й у германію. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами і донорами, створюють мілкі рівні в забороненій зоні. Однак через меншу діелектричну проникність і більшу ефективну масу носіїв заряду енергія йонізації мілких донорів і акцепторів у кремнію істотно більша, ніж у германію, і для більшості домішок складає близько 0,05 eV. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

Домішки елементів I, II, VI і VII груп вносять глибокі рівні в за-



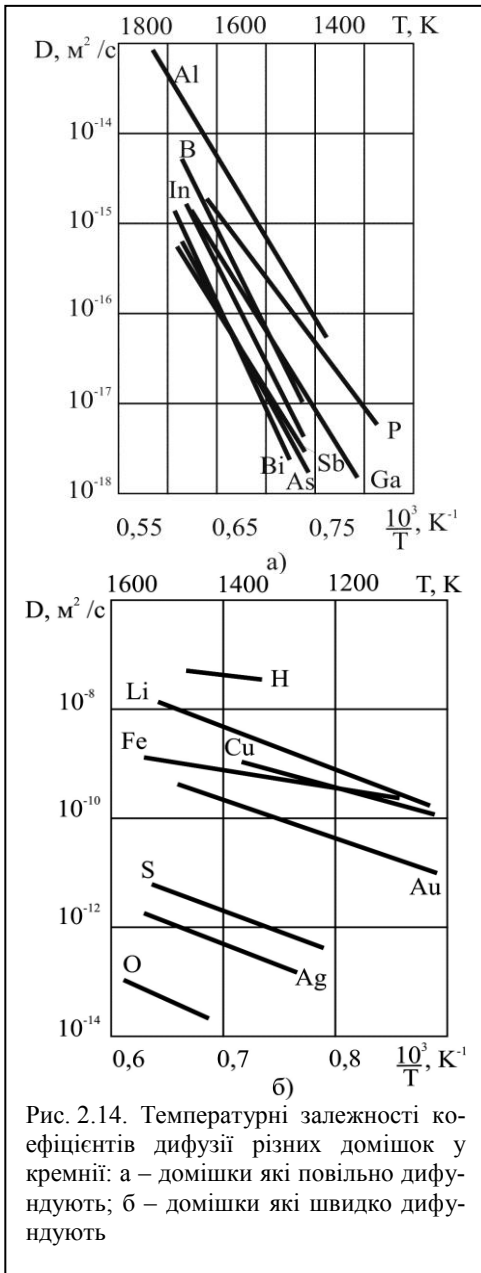


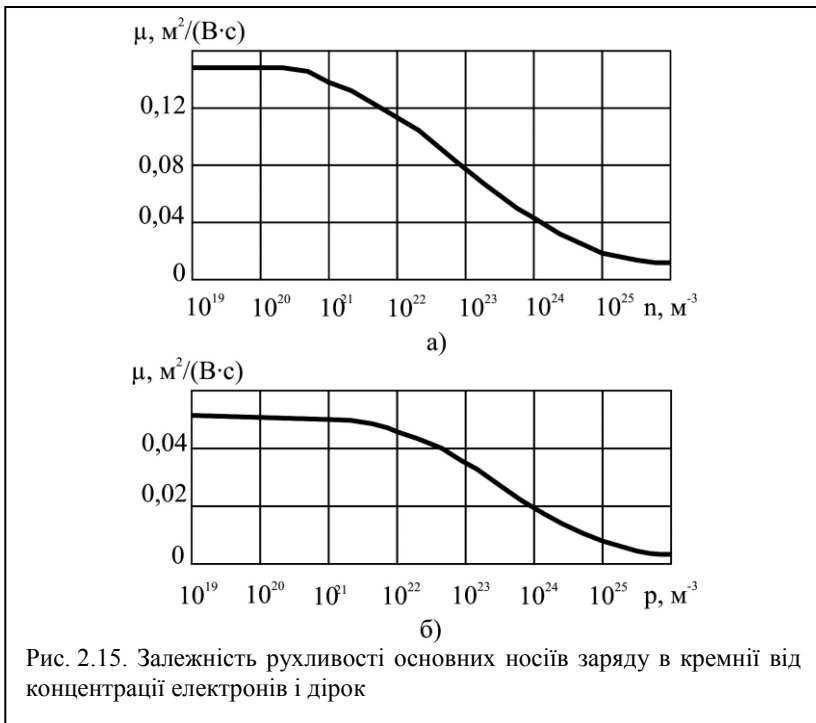
Рис. 2.14. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок у кремнії: а – домішки які повільно дифундують; б – домішки які швидко дифундують

боронену зону і сильно обмежують час життя нерівноважних носіїв заряду. У порівнянні з германієм, кремній має більш високу граничну розчинність мілких донорів, і меншу розчинність акцепторів (рис. 2.13). При цьому більшість домішок має максимум розчинності при температурах 1200–1300°C.

У планарній технології кремнієвих приладів одним з основних методів легування напівпровідникових пластин і створення р-п-переходу є дифузія електрично активних домішок. Відомості про коефіцієнти дифузії різних домішок у кремнії наведені на рис. 2.14.

Як видно з рис. 2.14, а, у кремнії всі мілкі донори, за винятком фосфору, дифундують значно повільніше мілких акцепторів. У той же час у германії спостерігаються інші закономірності: швидкість дифузії елементів V групи (донорів) майже на два порядки вища, ніж елементів III групи (акцепторів). Деякі домішкові елементи, такі, наприклад, як золото і цинк, дифундують у кремнії швидше, ніж у германії, хоча міцність зв'язку в

кремнії значно вища, ніж у германії. Така невідповідність між коефіцієнтами дифузії деяких домішок у кремнії й германії обумовлена розходженнями в стані вакансій, що лімітують дифузійні процеси. Вакансії в кристалічних ґратках кремнію і германію є акцепторами і створюють глибокі енергетичні рівні. У германію акцепторний рівень вакансії розташовується в нижній половині забороненої зони, а в кремнії – у верхній половині. Тому при порівнянних температурах у германію виявляється велика концентрація заряджених вакансій. Це і відбивається на дифузії домішок, що для елементів III і V груп відбувається шляхом послідовного переміщення по вакансіях. У германії має місце кулонівська взаємодія між зарядженими домішками і зарядженими вакансіями. Йонізовані донори, що володіють позитивним зарядом, притягаються до негативно заряджених вакансій (йонізовані акцептори), що полегшує переміщення домішок по кристалі. Негативно заряджені йонізовані акцепторні домішки відштовхуються від вакансій, і це утруднює переміщення акцепторних домішок. У кремнії більшість вакансій знаходиться в нейтральному стані, тому кулонівська



взаємодія між ними і домішковими йонами відсутня. Більш висока швидкість дифузії акцепторів обумовлена більш сильною відмінністю їхніх атомних радіусів від розмірів атомів кремнію. Рис. 2.4 і 2.15, а і б ілюструють вплив концентрації електрично активних домішок на питомий опір і рухливість носіїв заряду в кремнії. Як і в германії, розсіювання носіїв заряду на йонізованих домішках відіграє істотну роль при кімнатній температурі, якщо вміст легуючої домішки перевершує 10^{22} м^{-3} . У чистих кристалах кремнію рухливість електронів приблизно в три рази перевищує рухливість дірок. Зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні ступеня легування кристалів є причиною нелінійної залежності питомої провідності від концентрації легуючих домішок. Низька рухливість носіїв заряду й обмежена розчинність домішок утруднюють одержання кремнію з питомим опором менше $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. При вмісті домішкових атомів більше 10^{25} м^{-3} у напівпровіднику можливе утворення різних комплексів і мікровиділень другої фази, що супроводжується зміною електричної активності домішок.

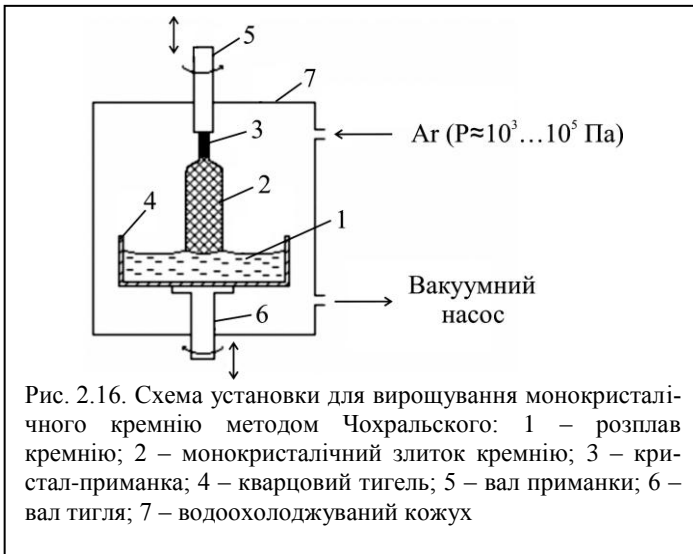
Це виражається в невідповідності концентрації носіїв заряду концентрації введених донорів і акцепторів.

Плавлення кремнію супроводжується деяким збільшенням його густини (приблизно на 10%) і стрибкоподібним зменшенням питомого опору (приблизно в 30 разів). У розплавленому стані кремній має питомий опір порядку $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ і поводить себе подібно до рідких металів, тобто характеризується малою рухливістю і високою концентрацією носіїв заряду.

4.3. Вирощування монокристалів

На відміну від германію основне очищення кремнію від домішок здійснюється хімічними методами. Кристалізаційні методи мають на меті перетворити полікристалічний кремній, отриманий хімічним шляхом, у монокристали з визначеними електрофізичними властивостями. Об'ємні монокристали кремнію вирощують методами витягування з розплаву і безтигельної зонної плавки. Перший метод застосовується, як правило, для одержання великих монокристалів з відносно невеликим питомим опором (менше $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Другий метод використовується для одержання високоомних монокристалів кремнію (з питомим опором до $200 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) з малим вмістом залишкових домішок, особливо кисню.

Витягування монокристалів із розплаву відбувається на установці, схема якої показана на рис. 2.16. Суть методу Чохральського полягає в наступному. Полікристалічний кремній, що пройшов хімічне очищення, поміщають у тигель з оптичного кварцового скла. Чистий,



вільний від дислокацій кристал-затравку приводять у контакт з поверхнею розплавленого кремнію. Шар розплаву кремнію, що перебуває в контакті з кристалом-приманкою, кристалізується, причому структура утвореної твердої фази кремнію повністю повторює структуру кристала-приманки. Обертаючи кристал-затравку і одночасно переміщуючи її вгору, можна витягнути з розплаву монокристалічний злиток кремнію циліндричної форми. Кристал-затравку і тигель обертають в протилежні сторони, що забезпечує радіальну однорідність температурного поля, а також сприяє однорідності кристала, що росте. Бажано, щоб швидкість обертання була максимально можливою, оскільки це дозволяє вивести дислокації за межі кристала. Легування злитка здійснюють шляхом додавання в розплав сильно легованих гранул кремнію. При цьому на однорідність розподілу домішкових атомів по злитку дуже впливає явище сегрегації. Явище сегрегації домішкових атомів обумовлене різною розчинністю атомів в рідкій і твердій фазах і супроводжується перерозподілом концентрації домішки на межі розділу двох фаз. Коефіцієнт розподілу домішки найбільш поширених домішкових атомів наведені в табл. 2.3.

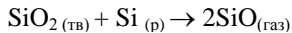
Таблиця 2.3

Коефіцієнти сегрегації деяких домішкових атомів

Домішка	P	As	Sb	B	Al
$K = N_{ms}/C_p$	0,35	0,30	0,023	0,80	0,002

При витягуванні злитка із розплаву в кристал переходять і домішкові атоми, але їх відносна частка в злитку буде меншою, ніж в розплаві. Тому в процесі збільшення розмірів злитка розплав збагачуватиметься домішковими атомами. В результаті виникне неоднорідність розподілу домішок по довжині злитка. Неоднорідність розподілу домішки виникне і по перетину злитка, оскільки його периферійна частина тверднуче раніше, ніж область, що знаходиться ближче до осі злитка. У результаті опір злитка в радіальному напрямі відрізнятиметься приблизно на 30 %, тоді як у виробництві напівпровідникових мікросхем допускаються варіації не більше 10 %. Термічний відпал значною мірою сприяє усуненню цієї неоднорідності.

Розігрів тигля здійснюється індукційним шляхом чи за допомогою графітових нагрівачів опору. Щоб уникнути деформації тигля, що зумовлюється розм'якшенням кварцового скла, його поміщають у графітову склянку, що одночасно сприяє вирівнюванню теплового поля. Витягування роблять із швидкістю 20–40 мкм/с в атмосфері інертного газу чи у вакуумі. Головним недоліком цього методу є забруднення кристалів киснем і вуглецем. Джерелом кисню служить кварцовий тигель, який взаємодіє з розплавом відповідно до реакції

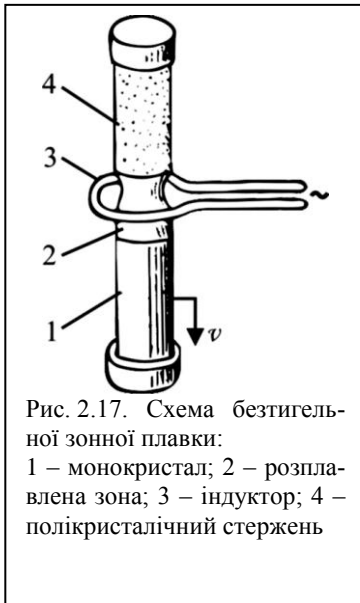


Швидкість розчинення кварцу залежить від швидкості випаровування летучого монооксиду Si з поверхні розплаву. Розчинення кварцу в рідкому кремнії викликає не тільки насичення розплаву киснем, але і вводить домішки, що є присутніми у кварцовому склі. Як правило, кристали кремнію, отримані витягуванням із розплаву, містять кисень 10^{23} – 10^{24} м⁻³.

Як легуючі домішки найбільш часто використовують фосфор і бор, що володіють високою розчинністю в кремнії. Такі кристали електронного і діркового кремнію маркуються символами КЕФ і КДБ відповідно.

Методом витягування з розплаву в промислових умовах одержують бездислокаційні монокристали кремнію діаметром 20–50 см і довжиною до 3-х метрів із широким діапазоном номіналів питомого опору.

Вертикальна безтигельна зонна плавка забезпечує можливість кристалізаційного очищення кремнію й одержання кремнію з малим вмістом кисню і великим часом життя неосновних носіїв заряду (до декількох тисяч мікросекунд). У цьому методі вузька розплавлена зона утримується між твердими частинами злитка за рахунок сил поверхневого натягу (рис. 2.17). Мала густина і великий коефіцієнт поверхневого натягу рідкого кремнію забезпечують стійкість розплавленої зони



необхідної висоти, при якій фронт кристалізації мав би плоску форму. На стабільність зони впливає і напрямок її руху відносно заготовки, яка проплавляється. Встановлено, що найбільша стійкість розплавленої зони забезпечується при її русі по кристалу знизу вгору. Розплавлення злитків здійснюють за допомогою високочастотного індуктора. Для індукційного нагрівання використовують генератори, що працюють на частоті 5 МГц. Високочастотне нагрівання дозволяє проводити процес безтигельної зонної плавки і у вакуумі, і в атмосфері захисних газів.

При плавці у вакуумі поряд з витісненням домішок у рідку фазу відбувається їхнє випаровування з розплаву. Тому ефективне очищення від кисню досягається навіть після

одного проходу рідкої зони у вакуумі. Плавка у водні використовується в тих випадках, коли проводиться легування з газової фази (водень служить газоносієм). Протягом усього процесу безтигельної зонної плавки верхня і нижня частини кристала обертаються в різні сторони зі швидкістю близько 30 об/хв.

Методом вертикальної безтигельної зонної плавки одержують однорідні кристали кремнію діаметром 30–60 мм, а удосконалені варіанти методу дозволяють збільшити діаметр злитків до 100 мм.

Якщо питомий опір злитків кремнію, вирощених методом Чохральського, рідко перевищує величину 25 Ом·см внаслідок забруднення злитка неконтрольованими домішковими атомами, то питомий опір кристалів, вирощених методом безтигельної зонної плавки, може досягати величини 200 Ом·см. При вирощуванні у вакуумі можна одержати кристали з дуже високим питомим опором – до 30 000 Ом·см.

4.4. Епітаксія кремнію

У планарній технології кремнієвих приладів і інтегральних мікросхем важливу роль відіграють процеси епітаксійного осадження тонких шарів. Термін „епітаксія” означає орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншого кристала, що служить

підкладкою. Для вирощування епітаксійного кремнію використовується один з чотирьох реагентів тетрахлорид кремнію – SiCl_4 , трихлорсилан – SiHCl_3 , дихлорсилан – SiH_2Cl_2 або силан SiH_4 і водень. Найбільш розповсюджений варіант промислової технології одержання кремнієвих епітаксійних шарів базується на процесі водневого відновлення тетрахлориду кремнію відповідно до реакції:

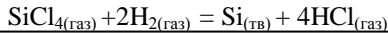


Рис. 2.18. Схема реактора для епітаксійного нарощування кремнію:

1 – корпус реактора; 2 – підкладки; 3 – графітова підставка; 4 – високо-частотний індуктор

Газ розкладається на поверхні пластини і на неї осідають атоми кремнію. Розкладання кремнійвмістких компонент відбувається піролітично, тобто тільки за рахунок тепла. Швидкість росту плівки пропорційна парціальному тиску тетрахлориду кремнію. Всі речовини, що поступають в реактор є газами, звідси і назва «хімічне осадження з газової фази». Формування епітаксійних плівок здійснюється при ламінарному потоці газу по трубі, тобто коли число Рейнольдса $Re = Dv\rho/\eta = 100$ менше критичного значення $Re_{\text{крит}} = 2000$, де D – діаметр труби реактора, v – швидкість потоку газу, ρ – густина газу, η – коефіцієнт в'язкості газу. Реакція протікає в кварцових реакторах при температурах порядку 1200°C . Підкладками служать монокристалічні пластини кремнію, які вирізаються зі злитків і піддаються механічному та хімічному поліруванню. Підкладки розміщуються на графітовій підставці, що нагрівається струмами високої частоти (рис. 2.18). Перед початком осадження підкладки піддаються газовому травленню безпосередньо в реакторі шляхом додавання пари HCl у потік газу-носія. Травлення, що відбувається по оборотній реакції, дозволяє одержати чисту неокиснену поверхню напівпровідника. Швидкість росту регулюється співвідношенням газових потоків реагентів і температурою. В оптимальних режимах вона складає $15\text{--}20$ нм/с. На практиці використовують шари товщиною від 2 до 20 мкм.

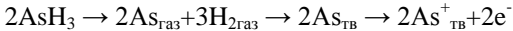
4.5. Легування при епітаксії

Для легування використовуються гідриди домішкових елементів (арсин AsH_3 , диборан B_2H_6 , фосфін PH_3). Процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при осадженні:

адсорбція миш'яку на поверхні;

дисоціація молекули;

вбудовування миш'яку в шар, що росте:



Швидкість росту плівки впливає на кількість домішки, що вбудовується в електронний шар, оскільки із збільшенням швидкості не досягається рівновага між твердою і газоподібною фазами реагуючих речовин. Якщо потік легуючої домішки в реактор різко перервати, це не призведе до швидкої зміни рівня легування, що вказує на велику інертність процесу легування.

Процес впровадження в епітаксійний шар домішкових атомів з пластини називається автолегуванням. Розрізняють макроавтолегування, коли небажані легуючі атоми переміщуються усередині реактора від однієї пластини до іншої, і мікроавтолегування, коли сторонні домішкові атоми впроваджуються в локальні області епітаксіального шару тієї ж самої пластини.

Відносно невисокі робочі температури і малі швидкості кристалізації обумовлюють високу чистоту і структурну досконалість епітаксійних шарів, що осаджуються. Епітаксійне вирощування структур з p - n -переходами одержало широке поширення для ізоляції елементів інтегральних мікросхем областю об'ємного заряду, довжина якої зростає при подачі зворотнього зсуву на p - n -перехід.

У ряді випадків при виготовленні інтегральних мікросхем епітаксійні шари кремнію осаджують на монокристалічні діелектричні підкладки. Як матеріал таких підкладок використовують різні речовини: сапфір (Al_2O_3), шпінель (MgAl_2O_3), оксид берилію (BeO), кварц (SiO_2) і ін. Епітаксія кремнію на діелектричних підкладках відкриває можливості створення інтегральних мікросхем із практично ідеальною ізоляцією елементів.

4.6. Поверхня кремнію

Поверхня напівпровідника, не захищена належним чином від зовнішніх впливів, звичайно, має нестабільні властивості. Адсорбція різних домішок на поверхні супроводжується утворенням додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні напівпровідника. Перерозподіл носіїв заряду між об'ємними й поверхневими станами може істотно

вплинути на електричні властивості приповерхневої області (аж до утворення шару з електропровідністю протилежного типу). Поверхня кремнію після будь-якого очищення при нетривалому контакті з повітрям покривається плівкою оксиду, товщина якого коливається в межах 1–5 нм. Утворення тонкої окисної плівки ще більш ускладнює картину енергетичних рівнів, оскільки поверхневі стани можуть знаходитися не тільки в напівпровіднику, але й в оксиді. У багатьох випадках поверхневі явища мають більш сильний вплив на характеристики приладів, ніж фізичні властивості об'єму напівпровідника. Це обумовлює застосування різних пасивуючих покриттів, що захищають поверхню напівпровідника і сформовані в ньому р-n-переходи від впливу навколишнього середовища. У кремнієвих приладах як пасивуюче покриття найчастіше використовують плівки SiO_2 . Для надійного захисту поверхні напівпровідника вимагаються досить товсті окисні шари, що одержуються спеціальним вирощуванням. Одночасно такі шари виконують функції покриття, що маскує, при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем методами фотолітографії.

Найбільш часто окисні плівки на поверхні кремнію вирощують

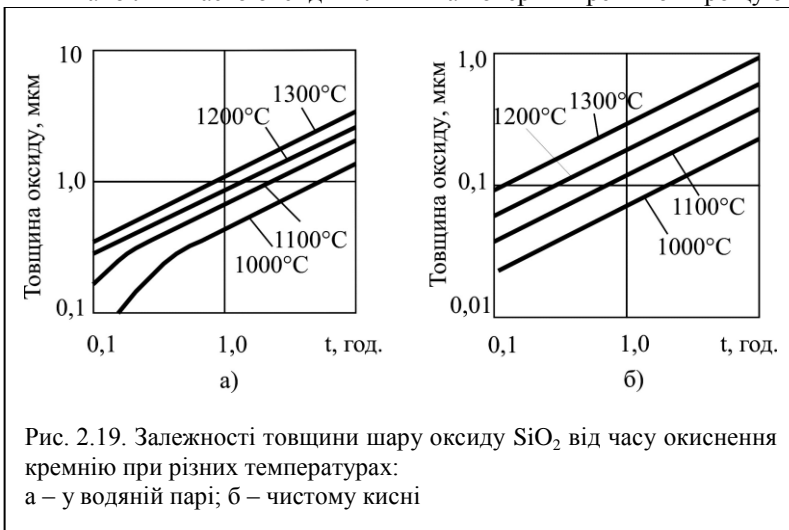


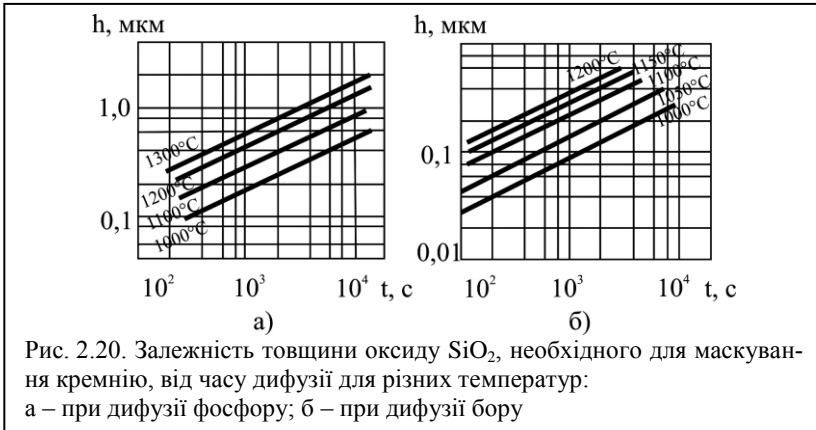
Рис. 2.19. Залежності товщини шару оксиду SiO_2 від часу окиснення кремнію при різних температурах:

а – у водяній парі; б – чистому кисні

методом термічного окиснення. Процес окиснення проводять при температурі 1100–1300°C в атмосфері чистого кисню або пари води. На рис. 2.19 наведені залежності товщини шару, що утвориться, від часу для різних умов термічного окиснення кремнію. Оксид, вирощений в атмосфері чистого осушеного кисню, має більш сформовану структу-

ру. На практиці вирощують шари товщиною 0,2–1,2 мкм. Більш товсті шари, як правило, мають тріщини.

Плівки, отримані термічним окисненням, характеризуються склоподібним станом і по своїх властивостях дуже близькі до плавляного кварцу. Вони легко піддаються травленню у водяних розчинах плавикової кислоти.

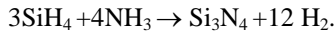


Шар термічного оксиду має здатність захищати напівпровідник від дифузійного проникнення із зовнішнього середовища ряду електрично активних домішок. Цю властивість оксиду SiO_2 використовують при проведенні процесів локальної дифузії домішок у задану область монокристалічної пластини кремнію через спеціальні вікна, розкриті в шарі оксиду. Якщо домішки порівняно вільно дифундують через шар SiO_2 , то стосовно цих домішок оксид кремнію буде володіти поганою здатністю до маскування. З простих акцепторів тільки бор має відносно малий коефіцієнт дифузії в оксиді. З цим зв'язане практично виняткове використання бору при створенні областей р-типу в кремнієвих планарних приладах. Галій дифундує в оксиді приблизно в 400 разів швидше, ніж у кремнії. Ще швидше проникає крізь SiO_2 алюміній. Прості донори (фосфор, миш'як, сурма) повільно дифундують через SiO_2 , і оксид може ефективно маскувати кремній від проникнення цих домішок. Найчастіше в планарній технології використовується фосфор. Це пояснюється тим, що він має у кремнії більш високий коефіцієнт дифузії, ніж миш'як і сурма, і більш високу, ніж у сурми, граничну розчинність.

На рис. 2.20 наведені дані про здатність оксиду SiO_2 ефективно маскувати кремній від дифузії фосфору і бору. З рис. 2.20 а, видно, що при дифузії фосфору шар SiO_2 товщиною 0,6 мкм може ефективно за-

хищати кремній при 1100°C на протязі 1 год, а при дифузії бору для цього досить шару SiO₂ товщиною трохи більше 0,1 мкм.

Ще кращими захисними й діелектричними властивостями володіють плівки нітриду кремнію Si₃N₄. Навіть дуже тонкі шари нітриду кремнію, товщиною порядку 0,1 мкм, при температурах 1100–1200°C непроникні для більшості донорних і акцепторних домішок, що використовуються при дифузійному легуванні кремнію. Придатні для практичного використання шари Si₃N₄ найчастіше осаджують за допомогою реакції азотування силану аміаком при температурах 700–1100°C:



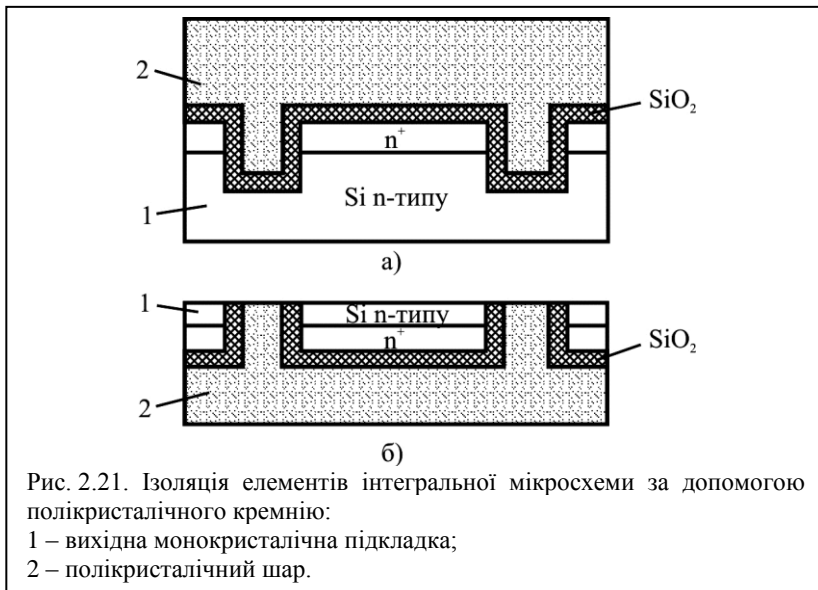
Найбільш простий метод одержання нітриду шляхом безпосередньої реакції азоту з кремнієм, на відміну від термічного окиснення, не знайшов практичного застосування через дуже низьку швидкість реакції нітрування і високі робочі температури.

Для використання в технології планарних приладів й інтегральних мікросхем бажано одержувати аморфні шари, тому що це сприяє зменшенню механічних напруг на границі розділу з підкладкою і знижує ймовірність появи дефектів типу щілин і тріщин, що утворюються на границях розділу між зернами в шарі, який має кристалічну структуру. При одержанні нітриду по реакції азотування силану шари завжди аморфні, якщо температура кремнієвої підкладки не перевищує 900°C.

4.7. Полікристалічний кремній

При виготовленні великих інтегральних мікросхем усе більшого поширення одержує метод, заснований на використанні полікристалічного кремнію. Особливість методу полягає у тому, що на поверхню кремнієвих пластин, покритих діелектричною плівкою SiO₂, осаджується шар полікристалічного кремнію, що може виконувати функції резистора, а також контактних областей до емітера й колектора транзистора. Найчастіше осадження проводять способом термічного розкладання силану SiH₄. Силановий спосіб дозволяє одержати щільну дрібнозернисту структуру шару при відносно невисоких температурах (700–1000°C).

Нелеговані плівки полікристалічного кремнію, звичайно, характеризуються вмістом залишкових домішок 10¹⁸–10²⁰ м⁻³ і питомим опором 10⁴–10⁶ Ом·м, що на кілька порядків перевершує питомий опір нелегованого монокристалічного кремнію. Більш високий опір полікристалічного матеріалу обумовлено впливом границь між окремими зернами.



Високоомний полікристалічний кремній у сполученні з оксидним шаром із SiO_2 використовується для створення надійної діелектричної ізоляції між елементами інтегральних мікросхем. У структурі, що показана на рис. 2.21,б, окремі області монокристалічного кремнію вкраплені в полікристалічну основу і відділені одна від іншої плівкою оксиду. Подібні планарні структури формують на монокристалічній підкладці (рис. 2.21,а), що згодом видаляють шляхом шліфівки.

Для створення струмопровідних плівкових шин і плівкових резисторів використовують леговані шари полікристалічного кремнію з питомим поверхневим опором $R_{\square} = 20\text{--}60 \text{ Ом}$. Легування шарів здійснюють або одночасно з їх осадженням, або в процесі наступної дифузії. На відміну від монокристалів кремнію полікристалічні шари в нормальних умовах характеризуються негативним температурним коефіцієнтом питомого опору. При виготовленні великих інтегральних мікросхем з'єднання з полікристалічного кремнію забезпечують ряд технологічних переваг у порівнянні з металізацією поверхні алюмінієм. Їхня реалізація дозволяє різко підвищити щільність елементів і швидкість великих інтегральних схем.

4.8. Застосування кремнію

Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем. Причин цьому декілька. По-перше, на поверхні кремнію можна легко сформувати оксидну плівку, використовувану як маскуюче покриття при фотолітографії. По-друге, властивостями кремнію легко управляти за допомогою легування його домішковими атомами. По-третє, кремній має достатньо високу механічну міцність і теплопровідність. По-четверте, кремній широко поширений в природі у вигляді сполук, добре обробляється і має невисоку вартість.

Освоєння планарної технології кремнієвих приладів викликало якісний стрибок у напівпровідниковому виробництві. Напівпровідникові інтегральні мікросхеми, що відрізняються дуже малими розмірами і складною конфігурацією активних областей, знайшли особливо широке застосування в прийнятно-підсилювальній апаратурі й обчислювальній техніці.

Незважаючи на інтенсивний розвиток інтегральної мікроелектроніки, у загальному обсязі випуску напівпровідникових виробів значну частку складають кремнієві дискретні прилади. З кремнію виготовляють випрямні, імпульсні і НВЧ-діоди, низькочастотні і високочастотні, потужні і малопотужні біполярні транзистори, польові транзистори і прилади із зарядовим зв'язком. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до 1500 В і пропускати струм у прямому напрямку до 1500 А, істотно перевершуючи по цих параметрах германієві діоди.

З кремнію виготовляють тиристори й більшість стабілітронів. Кремнієві стабілітрони в залежності від ступеня легування матеріалу мають напругу стабілізації від 3 до 400 В.

Широке застосування в техніці знайшли кремнієві фоточутливі прилади, особливо фотодіоди, що відрізняються високою швидкістю. Спектр фоточутливості кремнієвих фотодетекторів (0,3–1,1 мкм) добре узгоджується зі спектром випромінювання багатьох напівпровідникових джерел світла. Кремнієві фотоелементи, що служать для перетворення сонячної енергії в електричну, одержали назву сонячних батарей. Вони використовуються в системах енергопостачання космічних апаратів. Їхній коефіцієнт корисної дії у більшості випадків складає 10–12%. Із здешевленням виробництва кремнію сонячні батареї стають перспективними для наземного використання.

Подібно до германію, кремній використовується для виготовлення детекторів ядерних випромінювань, датчиків Холла і тензодат-

чиків. В останніх використовується сильна залежність питомого опору від механічних деформацій.

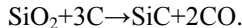
Завдяки тому, що кремній має більш широку заборонену зону, ніж германій, кремнієві прилади можуть працювати при більш високих температурах, ніж германієві. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180–200°C.

4.9. Карбід кремнію

Карбід кремнію SiC є єдиною бінарною сполукою, утвореною напівпровідниковими елементами IV групи Періодичної таблиці. У природі цей матеріал зустрічається вкрай рідко і в обмежених кількостях.

За типом хімічного зв'язку карбід кремнію відноситься до ковалентних кристалів. Частка йонного зв'язку, обумовлена дещо різними електронегативностями атомів Si і C, не перевищує 10–12 %. Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію й вуглецю є дуже висока хімічна і температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

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



До температури 2000°C утворюється кубічна β -модифікація SiC (стала ґратки $a_0 \approx 0,4359$ нм), при більш високій температурі – гексагональні α -модифікації (міжатомні відстані Si-C майже такі ж). При температурі понад 2600–2700°C карбід кремнію сублімує.

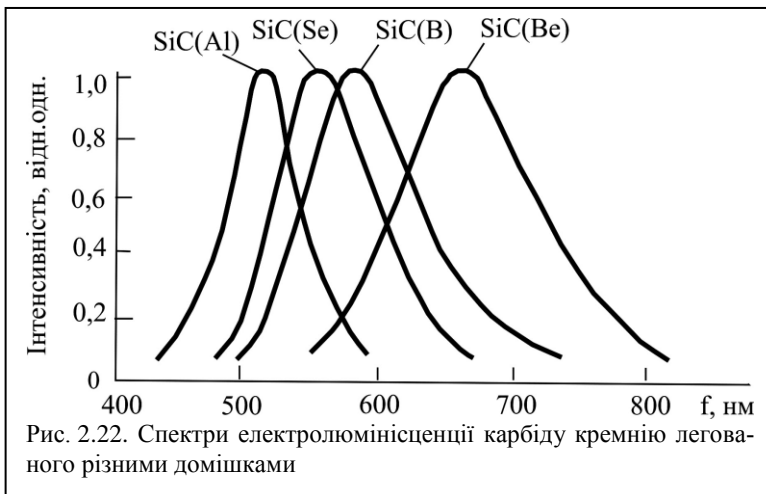
У печі утворюються зрілі пакети кристалів SiC, які називають друзами. Більшість кристалів у друзах має незначні розміри, однак, зустрічаються і кристали, що мають площу до 1,5–2 см². З друз шляхом дроблення одержують порошок карбиду кремнію. Кристали карбиду кремнію напівпровідникової чистоти одержують методом сублімації у печах із графітовими нагрівачами й екранами. Процес кристалізації проводять в атмосфері аргону при температурі 2400–2600°C. Одержані кристали, звичайно, мають пластинчасту форму з поперечним розміром порядку 1 см² і характеризуються концентрацією залишкових домішок на рівні 10²² м⁻³. Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. Політипізм α -SiC обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів щодо іншого, хоча у всіх політипах зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожен атом кремнію в кристалічній ґратці знаходиться в тетраедрич-

ному оточенні атомів вуглецю, і навпаки. В даний час відомо більше ніж 100 різних політипів SiC.

У різних політипів досить істотно розрізняються значення ширини забороненої зони й рухливості електронів. Варіація основних електрофізичних властивостей у різних політипах SiC дозволяє розглядати карбід кремнію як групу напівпровідникових матеріалів, що мають однаковий хімічний склад.

Керування політипізмом SiC є дуже складною технологічною задачею. Відтворення того чи іншого політипу залежить від багатьох факторів і, у першу чергу, від температури і швидкості росту, складу кристалізаційного середовища, типу легуючих домішок та ін.

На противагу електрофізичним властивостям, механічні фізико-механічні й хімічні властивості кристалів карбиду кремнію мало залежать від структури політипу. Карбід кремнію є однією із найбільш твердих речовин (твердість по мінералогічній шкалі – 9,5). Він стійкий проти окиснення до температур понад 1400°C. При кімнатній температурі карбід кремнію не взаємодіє ні з якими кислотами. При нагріванні він розчиняється в розплавах лугів, а також реагує з ортофосфорною



кислотою і сумішшю $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Електропровідність кристалів SiC при нормальній температурі домішкова. Тип електропровідності і забарвлення кристалів карбиду кремнію залежать від сторонніх домішок, або визначаються надлишком атомів Si чи C відносно стехіометричного складу. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний.

Домішки елементів V групи і заліза в карбіді кремнію дають зелене забарвлення й електропровідність n-типу, елементи II (Ca, Mg) і III груп – блакитне й фіолетове (у товстих шарах – чорне) забарвлення і електропровідність p-типу. Надлишок Si призводить до електронної електропровідності, а надлишок C – до діркової. Власна електропровідність карбіду кремнію спостерігається, починаючи з температури приблизно 1400°C. Питома провідність порошкоподібного карбіду кремнію залежить від питомої провідності зерен вихідного матеріалу, їхнього розміру, ступеня стиску порошку, напруженості електричного поля і температури.

Чудовою особливістю карбіду кремнію є його здатність до люмінесценції у видимій області спектра. Використовуючи різні політипи, а також змінюючи домішковий склад монокристалів, у карбіді кремнію можна одержати люмінесценцію з будь-яким кольором випромінювання – від червоного до фіолетового. Ця властивість карбіду кремнію використовується для створення світлодіодів, тобто джерел випромінювання, що працюють на принципі інжекційної електролюмінесценції. Основою світлодіода є p-n-перехід, який формують у процесі дифузії домішок або осадженням епітаксійних шарів із газової фази. Дифузії проводять при температурах 1800–2000°C в замкнутих робочих об'ємах при рівноважному тиску пари SiC, що створюється за рахунок випарування порошкоподібної наважки.

Найбільшого поширення набули світлодіоди жовтого випромінювання, що одержуються дифузією бору в карбід кремнію n-типу, легованого азотом. До недоліків SiC-світлодіодів відноситься невисока ефективність перетворення електричної енергії у світлову. Істотною їхньою перевагою є стабільність характеристик, практично повна відсутність деградації (необоротного погіршення властивостей). Це дозволяє використовувати світлодіоди з карбіду кремнію як світлові еталони й опорні джерела світла у вимірювальних пристроях. На рис. 2.22 показаний вплив оптично активних домішок на зсув спектра електролюмінесценції SiC-світлодіодів.

Становить практичний інтерес застосування карбіду кремнію для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників частинок високої енергії, що здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Доведено можливість використання карбіду кремнію для створення польових транзисторів із хорошими частотними властивостями, НВЧ-діодів, термісторів і деяких інших приладів.

На основі порошкоподібного карбіду кремнію, скріпленого сполучним матеріалом, виготовляють варистори (нелінійні напівпровід-

никові резистори), високотемпературні нагрівачі. Варистори застосовують у системах автоматики, обчислювальній техніці, електроприладобудуванні для стабілізації струмів і напруги, захисту схем від перенапруги, регулювання і перетворення сигналів. Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Що служить сировиною при одержанні кремнію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні кремнію напівпровідникової чистоти.
2. Яким чином проходить кристалізаційна очистка кремнію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів кремнію?
3. Як змінюється ширина забороненої зони кремнію при зниженні температури?

4. Які домішкові елементи створюють у кремнію мілкі акцепторні і донорні рівні?
5. У якому спектральному діапазоні чистий кремній оптично прозорий у нормальних умовах?
6. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в кремнію при збільшенні концентрації легуючих домішок?
7. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у кремнію?
8. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?
9. Які переваги кремнію обумовлюють його широке застосування при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем?
10. Чим відрізняються властивості політипів карбіду кремнію? Як ці розходження можна використовувати на практиці?

Тестові завдання до теми № 4 „КРЕМНІЙ”

- 4.1. Яке місце займає кремній за поширеністю у земній корі, серед інших елементів ?
 - 1) 1;
 - 2) 2;
 - 3) 3;
 - 4) 10.
- 4.2. Найбільш розповсюдженою в природі є сполука кремнію
 - 1) SiC;
 - 2) SiO;
 - 3) SiO₂;
 - 4) SiO₄.
- 4.3. Що є вихідною сировиною при одержанні кремнію?
 - 1) залізний колчедан;
 - 2) кремнезем;
 - 3) глина;
 - 4) метеорити.
- 4.4. Які з цих операцій використовуються в технології кремнію напівпровідникової чистоти?
 - 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку;
 - 2) очищення леткої кремнемісткої сполуки фізичними і хімічними методами;
 - 3) відновлення леткої сполуки з виділенням чистого кремнію;

- 4) вирощування монокристалів.
- 4.5.** За якою реакцією отримують трихлорсилан?
- 1) $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_4 + 12\text{H}_4$;
 - 2) $\text{Si} + 6\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{SiHCl}_3 + 3\text{H}_2$;
 - 3) $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$;
 - 4) $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$.
- 4.6.** Яка структура кристалічної ґратки кремнію?
- 1) типу NaCl;
 - 2) алмаз;
 - 3) сфалерит;
 - 4) в'юрцит.
- 4.7.** Якими методами очищують трихлорсилан?
- 1) екстракції;
 - 2) адсорбції;
 - 3) ректифікації;
 - 4) каталізації.
- 4.8.** Кремній розчиняється у:
- 1) воді;
 - 2) сірчаній кислоті;
 - 3) суміші азотної і плавикової кислот;
 - 4) киплячих лугах.
- 4.9.** Який період ґратки кремнію?
- 1) 0,436 нм;
 - 2) 0,542 нм;
 - 3) 0,566 нм;
 - 4) 0,588 нм.
- 4.10.** Яка температура плавлення кремнію?
- 1) 936°C;
 - 2) 1036°C;
 - 3) 1414°C;
 - 4) 1450°C.
- 4.11.** Яка власна концентрація носіїв заряду кремнію?
- 1) $1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$;
 - 2) $1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$;
 - 3) $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$;
 - 4) $2,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$.
- 4.12.** Ширина забороненої зони кремнію при $T \rightarrow 0 \text{ K}$:
- 1) 0,665 еВ;
 - 2) 0,746 еВ;
 - 3) 1,12 еВ;
 - 4) 1,165 еВ.

- 4.13.** Ширина забороненої зони кремнію при $T = 300 \text{ K}$:
- 1) 0,665 eВ;
 - 2) 0,746 eВ;
 - 3) 1,12 eВ;
 - 4) 1,165 eВ.
- 4.14.** Яка діелектрична проникність кремнію?
- 1) 10,5;
 - 2) 12,5;
 - 3) 16;
 - 4) 18.
- 4.15.** З ростом температури ширина забороненої зони кремнію:
- 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) залишається сталою;
 - 4) коливається.
- 4.16.** Ширина забороненої зони кремнію з температурою змінюється за законом
- 1) $\Delta E = 0,782 - 0,000391T$;
 - 2) $\Delta E = 1,205 - 0,000284T$;
 - 3) $\Delta E = 3,14 \sin(0,5T)$;
 - 4) $\Delta E = 3,14 \cos(T)$
- 4.17.** Кремній залишається стійким на повітрі до температури:
- 1) 700°C ;
 - 2) 800°C ;
 - 3) 900°C ;
 - 4) 1000°C .
- 4.18.** Атоми третьої групи періодичної системи у кремнії:
- 1) донори;
 - 2) акцептори;
 - 3) електрони;
 - 4) протони.
- 4.19.** Які рівні вносять домішки атомів 1,2,6,7 груп періодичної системи у кремнії?
- 1) глибокі;
 - 2) мілкі;
 - 3) середні;
 - 4) довгі.
- 4.20.** Що швидше дифундує у кремнії:
- 1) мілкі акцептори;
 - 2) мілкі донори;
 - 3) короткі акцептори;

- 4) глибокі донори.
- 4.21.** Монокристали кремнію в основному вирощують методами:
- 1) за методом Вернейля;
 - 2) витягування з розплаву;
 - 3) безтигельної зонної плавки;
 - 4) росту із парової фази.
- 4.22.** При зонній плавці кристала найбільша стійкість розплавленої зони при русі:
- 1) з ліва на право;
 - 2) з гори вниз;
 - 3) з права наліво;
 - 4) знизу вверх.
- 4.23.** Термін „епітаксія” означає ?
- 1) вирощування тонких шарів на поверхні аморфних підкладок;
 - 2) нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;
 - 3) орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;
 - 4) дифузійне склеювання однієї кристалічної речовини із іншою;
- 4.24.** Що зумовлює високу чистоту і структурну досконалість епітаксійних шарів, що осаджується ?
- 1) невисокі робочі температури;
 - 2) високі робочі температури;
 - 3) малі швидкості кристалізації;
 - 4) великі швидкості кристалізації.
- 4.25.** Які сполуки використовують в якості діалектичних підкладок для Si при виготовленні інтегральних мікросхем?
- 1) сапфір (Al_2O_3);
 - 2) кварц (SiO_2);
 - 3) шпінель ($MgAl_2O_3$);
 - 4) оксид берилію (BeO).
- 4.26.** Поверхня кремнію після будь-якого очищення при контакті з повітрям покривається плівкою:
- 1) озону;
 - 2) оксиду;
 - 3) кисню;
 - 4) води.
- 4.27.** Як пасивуюче покриття у кремнієвих приладах найчастіше використовують плівки:

- 1) SiO;
 - 2) SiO₂;
 - 3) SiH₄;
 - 4) SiC.
- 4.28.** Оксидні плівки на поверхні кремнію найчастіше вирощують методом:
- 1) термічного напылення;
 - 2) термічного окиснення;
 - 3) високочастотного розпылення;
 - 4) реактивного йонного розпылення.
- 4.29.** Найкраще захищає кристал кремнію від проникнення в його об'єм домішок плівка:
- 1) SiO;
 - 2) SiO₂;
 - 3) SiH₄;
 - 4) Si₃N₄.
- 4.30.** Яка концентрація залишкових домішок у полікристалічному кремнію?
- 1) 10^{16} – 10^{17} м⁻³;
 - 2) 10^{17} – 10^{19} м⁻³;
 - 3) 10^{18} – 10^{20} м⁻³;
 - 4) 10^{19} – 10^{21} м⁻³.
- 4.31.** Полікристалічний кремній у сполученні з оксидним шаром із SiO₂ використовують для виготовлення:
- 1) *p-n*-переходів;
 - 2) надпровідників;
 - 3) діелектричної ізоляції між елементами інтегральних схем;
 - 4) трансформаторів.
- 4.32.** Леговані шари полікристалічного кремнію використовують для створення:
- 1) плівкових резисторів;
 - 2) струмопровідних плівкових шин;
 - 3) трансформаторів;
 - 4) плівкових транзисторів.
- 4.33.** Для створення струмопровідних плівок використовують полікристалічний кремній з питомим поверхневим опором:
- 1) $R_{\square} = 10 \div 20$ Ом;
 - 2) $R_{\square} = 20 \div 60$ Ом;
 - 3) $R_{\square} = 60 \div 80$ Ом;
 - 4) $R_{\square} = 80 \div 100$ Ом.

- 4.34.** Кремній є базовим матеріалом при виготовленні:
- 1) планарних транзисторів;
 - 2) мікросхем;
 - 3) амперметрів;
 - 4) вольтметрів.
- 4.35.** Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до:
- 1) 500 В;
 - 2) 1000 В;
 - 3) 1500 В;
 - 4) 2000 В.
- 4.36.** Кремнієві випрямні площинні діоди можуть пропускати струм у прямому напрямку до:
- 1) 100 А;
 - 2) 500 А;
 - 3) 1000 А;
 - 4) 1500 А.
- 4.37.** Частка йонного зв'язку в кристалах карбїду кремнію не перевищує:
- 1) 5%;
 - 2) 12%;
 - 3) 20%;
 - 4) 30%.
- 4.38.** Друзи це:
- 1) зрослі пакети кристалів;
 - 2) великі кристали;
 - 3) малі кристали;
 - 4) штучні кристали.
- 4.39.** Процес кристалізації SiC проводять в атмосфері:
- 1) аргону;
 - 2) озону;
 - 3) кисню;
 - 4) гасу.
- 4.40.** Яку твердість має карбїд кремнію за мінералогічною шкалою?
- 1) 6,5;
 - 2) 7,5;
 - 3) 8,5;
 - 4) 9,5.
- 4.41.** Якого кольору чистий карбїд кремнію стехіометричного складу?
- 1) білого;
 - 2) зеленого;

- 3) червоного;
 - 4) безбарвний.
- 4.42.** Тип електропровідності карбіду кремнію залежить від:
- 1) сторонніх домішок;
 - 2) надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
 - 3) надлишку атомів C над стехіометричним складом;
 - 4) температури.
- 4.43.** Забарвлення кристалів карбіду кремнію залежать від:
- 1) сторонніх домішок;
 - 2) надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
 - 3) надлишку атомів C над стехіометричним складом;
 - 4) температури.
- 4.44.** Яке забарвлення дають карбіду кремнію домішки елементів п'ятої групи?
- 1) біле;
 - 2) зелене;
 - 3) червоне;
 - 4) синє.
- 4.45.** Яке забарвлення дають карбіду кремнію домішки елементів другої і третьої груп?
- 1) біле;
 - 2) блакитне;
 - 3) фіолетове;
 - 4) чорне.
- 4.46.** Власна електропровідність карбіду кремнію спостерігається починаючи з температури?
- 1) 1000°C;
 - 2) 1200°C;
 - 3) 1400°C;
 - 4) 1600°C.
- 4.47.** Перевагами SiC-світлодіодів є:
- 1) висока ефективність перетворення електричної енергії у світлоу;
 - 2) стабільність характеристик;
 - 3) практично повна відсутність деградації;
 - 4) можливість одержувати світлодіоди будь-якого кольору випромінювання.
- 4.48.** SiC-світлодіоди жовтого випромінювання одержують:
- 1) дифузією берилію в карбід кремнію n-типу, легованого азотом;

- 2) дифузією бору в карбід кремнію р-типу, легованого азотом;
- 3) дифузією бору в карбід кремнію п-типу, легованого азотом;
- 4) дифузією бору в карбід кремнію р-типу, легованого азотом.

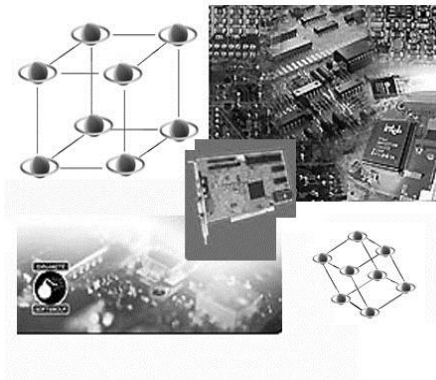
**Відповіді на тестові завдання до теми № 4
„КРЕМНІЙ”**

- 4.1. 2;
- 4.2. SiO_2 ;
- 4.3. кремнезем;
- 4.4. перетворення технічного кремнію в летку сполуку;
очищення леткої кремнемісткої сполуки фізичними і хімічними методами;
відновлення леткої сполуки з виділенням чистого кремнію;
вирощування монокристалів;
- 4.5. $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$;
- 4.6. алмаз;
- 4.7. екстракції;
адсорбції;
ректифікації;
- 4.8. суміші азотної і плавикової кислот;
киплячих лугах;
- 4.9. 0,542 нм;
- 4.10. 1414°C ;
- 4.11. $1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$;
- 4.12. 1,165 еВ;
- 4.13. 1,12 еВ;
- 4.14. 12,5;
- 4.15. зменшується;
- 4.16. $\Delta E = 1,205 - 0,000284T$;
- 4.17. 900°C ;
- 4.18. акцептори;
- 4.19. глибокі;
- 4.20. мілкі акцептори;
- 4.21. витягування з розплаву;
безтигельної зонної плавки;

- 4.22. знизу вверху;
- 4.23. орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;
- 4.24. невисокі робочі температури;
малі швидкості кристалізації;
- 4.25. сапфір (Al_2O_3);
кварц (SiO_2);
шпінель (MgAl_2O_3);
оксид берилію (BeO);
- 4.26. оксиду;
- 4.27. SiO_2 ;
- 4.28. термічного окиснення;
- 4.29. Si_3N_4 ;
- 4.30. 10^{18} – 10^{20} m^{-3} ;
- 4.31. діелектричної ізоляції між елементами інтегральних схем;
- 4.32. плівкових резисторів;
струмопровідних плівкових шин;
- 4.33. $R_{\square} = 20 \div 60$ Ом;
- 4.34. планарних транзисторів;
мікросхем;
- 4.35. 1500 В;
- 4.36. 1500 А;
- 4.37. 12%;
- 4.38. зрослі пакети кристалів;
- 4.39. аргону;
- 4.40. 9,5;
- 4.41. безбарвний;
- 4.42. сторонніх домішок;
надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
надлишку атомів C над стехіометричним складом;
- 4.43. сторонніх домішок;
надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
надлишку атомів C над стехіометричним складом;
- 4.44. зелене;
- 4.45. блакитне;
фіолетове;
чорне;
- 4.46. 1400°C ;
- 4.47. стабільність характеристик;
практично повна відсутність деградації;

можливість одержувати світлодіоди будь-якого кольору випромінювання;

4.48. дифузією бору в карбід кремнію *n*-типу, легованого азотом.



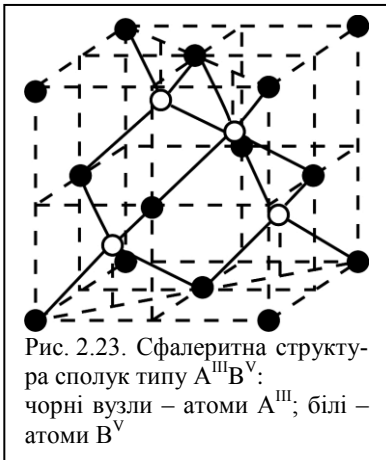
ТЕМА № 5

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$

- 5.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок
- 5.2. Фізико-хімічні й електричні властивості
- 5.3. Домішки і дефекти структури
- 5.4. Рекомбінація носіїв заряду
- 5.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів
- 5.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$
- 5.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

5.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок

Сполуки $A^{III}B^V$ є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Вони утворюються в результаті взаємодії елементів IIIб підгрупи Періодичної таблиці (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами Vб підгрупи (нітрогеном, фосфором, арсеном і стибієм). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду. Сполуки $A^{III}B^V$ прийнято класифікувати по металоїдному елементі. Відповідно, розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди.



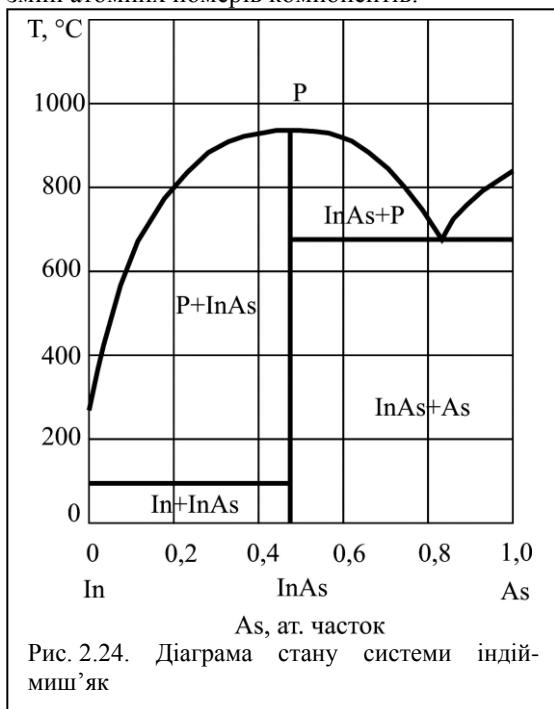
За винятком нітридів, усі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються в ґратку цинкової обманки кубічного типу (сфалерит) (рис. 2.23). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (в'юрцит). У ґратках того й іншого типів кожен атом елемента III групи знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки. Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість призводить до розходження у властивостях поверхонь (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, цілком складених з різно-

імєнних атомів. Різна поведінка граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ виявляється при травленні, окисненні і при вирощуванні кристалів. Для сполук $A^{III}B^V$ характерний особливий тип хімічного зв'язку, що називається донорно-акцепторним. З чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується в ґратку, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , а четвертий зв'язок здійснюється неподіленою парою валентних електронів атомів B^V . Утворення цього зв'язку відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^V в енергетичний стан, загальний для донора (атома B^V) і акцептора (атома A^{III}). У кожному ковалентному зв'язку максимум електронної щільності зміщений у бік атома з більш високою електронегативністю, тобто електронні хмари стягнуті до вузлів ґраток, де знаходяться атоми B^V . Завдяки такій поляризації зв'язків атоми A^{III} набувають деякого ефективного позитивного заряду, а атоми B^V – негативного. Величина цього ефективного заряду (q) визначає ступінь йонності сполуки, що за-

кономірно змінюється при переході від однієї сполуки до іншої відповідно до положення хімічних елементів у Періодичній таблиці.

5.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

Напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ утворюють гомологічний ряд, у якому простежується закономірна зміна багатьох властивостей при зміні атомних номерів компонентів.



лення сурми (630°C) і індію (157°C).

За винятком антимонідів, усі сполуки $A^{III}B^V$ розкладаються при нагріванні, причому розкладання відбувається за схемою:



Рівноважний тиск насиченої пари, що складається практично з молекул компонента B^V росте з підвищенням температури й у точці плавлення досягає значень 10^4 – 10^5 Па для арсенідів і 10^6 – 10^7 Па для фосфідів. Усередині кожної групи сполук-аналогів спостерігається зменшення ширини забороненої зони з ростом сумарного атомного номера й атомних мас, що входять у сполуку елементів (рис. 2.25). Це пояснюється більш сильним розмиттям „електронних хмар” ковалент-

Діаграми стану систем $A^{III}B^V$ мають однотипний евтектичний характер (рис. 2.24). Поліморфізм не спостерігається аж до точки плавлення. У більшості випадків евтектика вироджена у бік легкоплавкого компонента. Точки плавлення лежать вище відповідних температур плавлення елементів, з яких складається сполука, за винятком антимоніду індію, температура плавлення якого (525°C) лежить між температурою плавлення

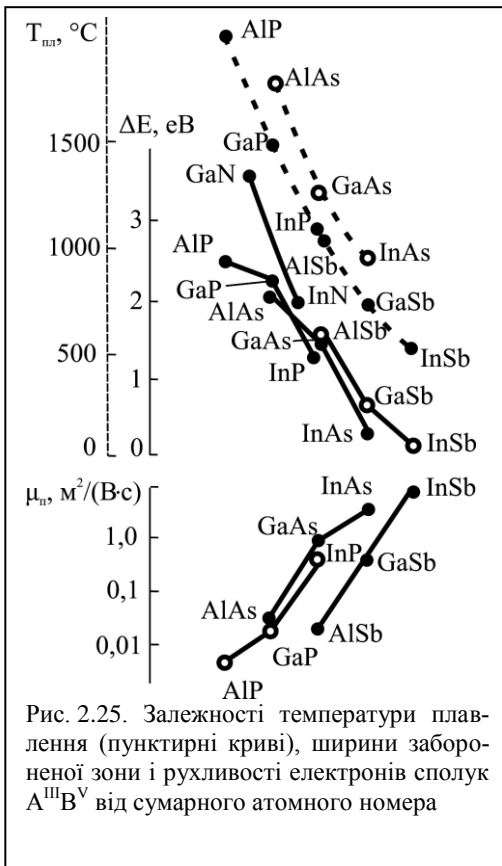


Рис. 2.25. Залежності температури плавлення (пунктирні криві), ширини забороненої зони і рухливості електронів сполук $A^{III}B^V$ від сумарного атомного номера

них зв'язків у міру руху вниз по Періодичній таблиці, завдяки чому підсилюється металевий характер зв'язку. Одночасно з ослабленням ковалентних хімічних зв'язків знижуються температура плавлення і твердість матеріалу, тобто напівпровідник стає більш пластичним, наближається по своїх механічних властивостях до металів.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідниках $A^{III}B^V$ обмежується, в основному, розсіюванням електронів і дірок на оптичних теплових коливаннях ґратки, під якими варто розуміти протифазний зсув сусідніх атомів. Оскільки атоми A^{III} і B^V володіють деяким йонним зарядом, то їхній протифазний зсув призводить до появи дипольного моменту, що є ефективним центром розсіювання електронів і дірок.

Чим більша різниця електронегативності елементів, що утворюють сполуку, тим сильніше виражена йонна складова хімічного зв'язку. Відповідно зростає розсіювання на оптичних коливаннях і зменшується рухливість носіїв заряду.

У ряді ковалентних напівпровідників рухливість електронів росте при переході від алмазу до кремнію і далі до германію, тобто приблизно можна вважати, що рухливість носіїв заряду збільшується з ростом атомної маси. Аналогічна залежність, більш чітко виражена для електронів, ніж для дірок, має місце й у сполуках $A^{III}B^V$ (рис. 2.25). Збільшення атомної маси компонентів веде до зменшення амплітуди теплових коливань атомів, що, у свою чергу, призводить до зменшення

розсіювання носіїв заряду на цих коливаннях. Оскільки в тому ж напрямку відбувається ослаблення йонної складової зв'язку, то рухливість носіїв заряду різко зростає. Серед усіх напівпровідників антимонід індію має рекордно високу рухливість електронів. Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук істотно перевищує рухливість дірок. Виключення складає тільки антимонід алюмінію, у якого рухливість дірок майже в три рази перевищує рухливість електронів.

Унаслідок великого розходження в значеннях рухливості електронів і дірок у InSb, InAs, InP і GaAs їх власний питомий опір практично цілком визначається рухом електронів. При фіксованій температурі мінімальна питома провідність у цих матеріалах спостерігається в зразків р-типу в області змішаної електропровідності.

5.3. Домішки і дефекти структури

Більшість сполук $A^{III}B^V$ характеризується незначними відхиленнями від стехіометричного складу, тому вони відносно прості по механізму легування, у них легко формуються електронно-діркові переходи. Як правило, введення надлишку одного з компонентів у середовище кристалізації не позначається істотно на електрофізичних властивостях матеріалу. Виключення складають нітриди, у яких виникають труднощі з інверсією типу електропровідності. Зокрема, нітрид галію незалежно від умов одержання кристалів завжди виявляє електропровідність n-типу.

Домішки заміщення в кристалічних ґратках сполук $A^{III}B^V$ розподіляються таким чином, щоб не виникало центрів з великим надлишковим зарядом. Тому домішки елементів II групи, що утворюють тверді розчини заміщення, завжди займають у ґратках $A^{III}B^V$ вузли металевого компонента і при цьому є акцепторами, завдяки меншій валентності в порівнянні з валентністю атомів, що заміщаються. У той же час домішки елементів VI групи завжди розташовуються у вузлах B^V і відіграють роль донорів. Більш складним характером відрізняється поведінка домішок елементів IV групи. Оскільки в цьому випадку при заміщенні атомів однієї з двох підґраток є надлишок чи нестача лише одного валентного електрона, то атоми домішок IV групи можуть займати як вузли A^{III} , так і B^V , виявляючи при цьому донорні чи акцепторні властивості відповідно. Заміщення повинно супроводжуватися найменшою деформацією кристалічної ґратки. Тому критерієм донорної чи акцепторної дії домішок може служити відповідність розмірів атомів.

У більшості випадків атоми домішок елементів IV групи локалізуються в одній підгратці. Наприклад, в антимоніді індію кремній і германій заміщають тільки атоми стибію і є акцепторами, а в арсеніді індію заміщають індій і є тільки донорами. Однак, у деяких сполуках спостерігається амфотерна поведінка цих домішок. Так, в арсеніді і фосфіді галію спостерігається парне входження атомів кремнію і германію в кристалічну ґратку сполуки з одночасним заміщенням вузлів A^{III} і B^V . У залежності від ступеня легування, температури росту і складу кристалізаційного середовища має місце переважне входження цих домішок у ту чи іншу підгратку.

Домішки елементів III б і V б підгруп звичайно, заміщають відповідно атоми A^{III} і B^V у ґратках сполуки, утворюючи нейтральні центри. Розчинність цих елементів у більшості випадків настільки велика, що вдається одержувати кристали твердих розчинів у всьому діапазоні концентрацій.

Домішки елементів перехідної групи (Fe, Co і ін.) створюють у напівпровідниках $A^{III}B^V$ глибокі енергетичні рівні акцепторного типу і є ефективними рекомбінаційними пастками. Легування арсеніду галію залізом або хромом використовується для одержання кристалів з високим питомим опором (до 10^7 Ом·м). Такий матеріал називають напівізолюючим.

У напівпровідниках з високою рухливістю електронів (InSb, InAs, GaAs) енергія йонізації мілких донорів (S, Se, Te, Sn) складає лише від однієї до декількох тисячних часток електрон-вольта.

Істотною особливістю процесу дифузії в напівпровідниках $A^{III}B^V$ є його залежність від тиску пари леткого компонента групи B^V , який визначає концентрацію дефектів у ґратках. Для одержання відтворюваних результатів дифузію здебільшого проводять у запаяній кварцовій ампулі, у якій, крім легуючого компонента, поміщають наважку фосфору чи миш'яку. Встановлено, що в арсеніді галію з ростом тиску пари миш'яку коефіцієнт дифузії акцепторних домішок зменшується, а донорних збільшується. Це зв'язано з тим, що з ростом тиску миш'яку зменшується концентрація вакансій миш'яку в кристалічній ґратці і збільшується концентрація вакансій галію. Відповідно зміщується рівновага між кількістю домішкових атомів, які знаходяться у вузлах і міжвузлях. Аналогічні закономірності мають місце й в інших напівпровідниках типу $A^{III}B^V$.

Донори в сполуках типу $A^{III}B^V$ характеризуються низькими значеннями коефіцієнтів дифузії. Щоб проникнення донорів досягло вимірних розмірів, необхідна висока температура (у межах 200–300°C від точки плавлення основної речовини) і тривалий час дифузії. Це приз-

водить до порушення (ерозії) поверхні через перенос леткого елемента V групи під впливом невеликих градієнтів температури усередині ампули. Крім того, дифузія таких донорів, як S, Se, Te, ускладнюється утворенням на поверхні напівпровідника шару складної фазової сполуки (хімічних сполук типу Ga_2S_3).

На практиці при формуванні р-n-структур використовується лише дифузія цинку, що є акцепторною домішкою і має досить високу розчинність у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$. Температурна залежність коефіцієнта дифузії (у m^2/c) цинку в арсеніді галію визначається виразом

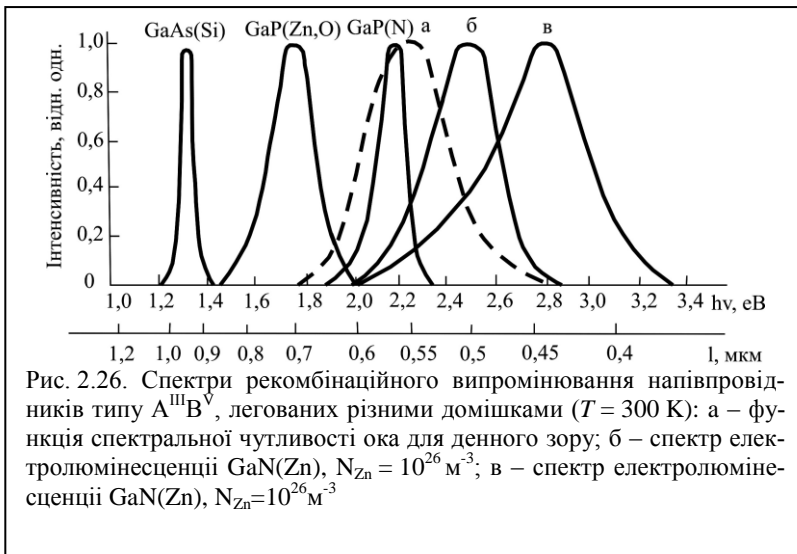
$$D_{Zn} = 15 \exp[-2,49/kT].$$

Щоб знизити поверхневу концентрацію акцепторів, дифузію цинку в GaAs часто проводять через тонкий шар SiO_2 , який наноситься на поверхню пластин. Для дифузії цинку в GaP в якості джерела легуючої домішки з успіхом застосовують ZnP_2 , який поміщають в ампулу разом із пластинами фосфіду галію.

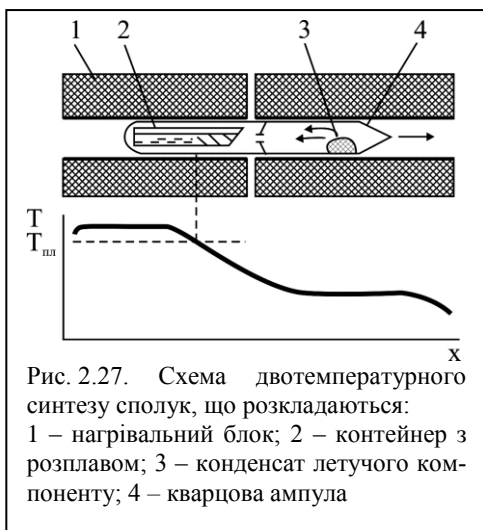
Великими коефіцієнтами дифузії в напівпровідниках типу $A^{III}B^V$ володіють елементи I групи, особливо мідь. Мала енергія активації процесу дифузії цих домішок вказує на міжвузловий механізм їхньої міграції у кристалічних ґратках сполуки.

5.4. Рекомбінація носіїв заряду

Цінною властивістю багатьох напівпровідників типу $A^{III}B^V$ є ви-



сока ефективність випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати 1,7 еВ. Зі сполук типу $A^{III}B^V$, освоєних у технологічному відношенні, цій умові задовольняють фосфід галію і нітрид галію. Матеріали з більш вузькою забороненою зоною здатні ефективно випромінювати в інфрачервоній області. До їхнього числа відноситься, зокрема, арсенід галію, що має $E_g = 1,43$ еВ. Випромінювання фотонів відбувається в результаті прямої міжзонної рекомбінації електронів і дірок. Ефективна люмінесценція в GaN і GaP виникає лише при введенні спеціальних домішок. Так, при легуванні нітриду галію цинком у залежності від концентрації останнього можна одержати рекомбінаційне випромінювання в жовтій, зеленій чи голубій областях спектра. У фосфіді галію найбільш інтенсивна люмінесценція обумовлена рекомбінацією за участю ізоелектронних пасток. Роль таких пасток відіграють атоми азоту чи нейтральні комплекси Zn-O. Останні утворюються в тому випадку, коли атоми цинку (мілкого акцептора) і кисню (глибокого донора) займають сусідні вузли в ґратках GaP. Ізоелектронні пастки азоту викликають люмінесценцію фосфіду галію в зеленій області спектра, а комплекси Zn-O відповідальні за червоне випромінювання. Найбільший практичний інтерес представляє інженерія електролюмінесценція, що збуджується при прямому включенні *p-n*-переходів. На рис. 2.26 показані спектри випромінювання ряду напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками. У нітриді галію, у якому не вдається створити *p-n*-перехід, для збудження електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через область об'ємного заряду, розташовану поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінуючих пар носіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінювальної і безвип-



рому випромінювання ряду напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками. У нітриді галію, у якому не вдається створити *p-n*-перехід, для збудження електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через область об'ємного заряду, розташовану поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінуючих пар носіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінювальної і безвип-

ромініювальної рекомбінації. У свою чергу, швидкість безвипромінювальної рекомбінації залежить від кількості залишкових домішок і дефектів структури, особливо вакансій у підґратці металевого компонента. Зниження температури кристалізації дозволяє істотно зменшити як ступінь забруднення матеріалу, так і концентрацію точкових дефектів структури. Саме тому випромінювальні структури виготовляють на основі епітаксійних шарів.

5.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів

Технологія одержання напівпровідникових сполук відрізняється від технології одержання елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. При одержанні сполук, що не розкладаються, типу $A^{III}B^V$ (антимонідів) синтез здійснюють безпосереднім сплавленням

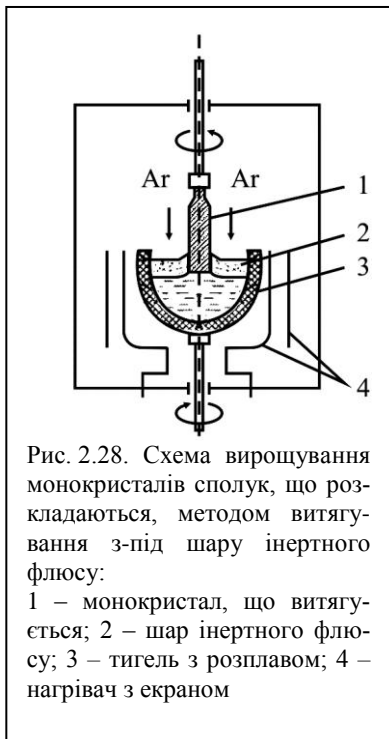


Рис. 2.28. Схема вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, методом витягування з-під шару інертного флюсу:

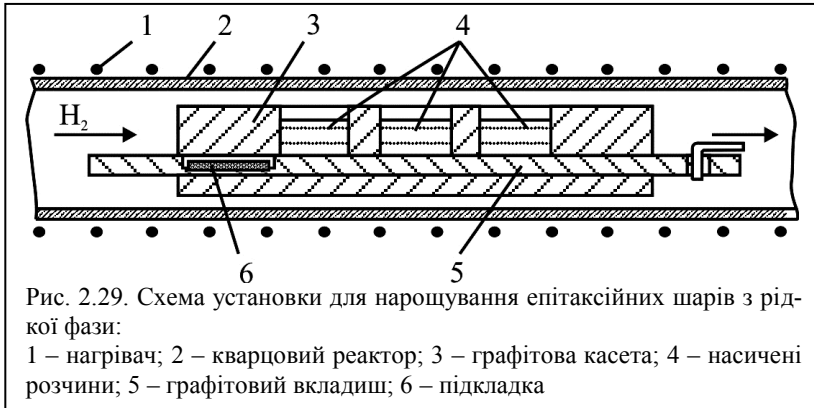
1 – монокристал, що витягується; 2 – шар інертного флюсу; 3 – тигель з розплавом; 4 – нагрівач з екраном

вихідних компонентів, наприклад, індію і сурми. Подальші технологічні операції (кристалізаційне очищення, легування, вирощування монокристалів) принципово не відрізняються від застосовуваних у технології одержання германію.

При одержанні кристалів сполук, що розкладаються, технологічне устаткування ускладнюється. Для запобігання випаруванню летучого компонента синтез і кристалізацію необхідно проводити в замкнутому об'ємі, що нагрівається. Синтез арсенідів і фосфідів у більшості випадків здійснюють двотемпературним методом, схема якого показана на рис. 2.27. За допомогою низькотемпературної зони над розплавом створюється тиск пари летучого компонента (миш'яку чи фосфору), рівний тиску дисоціації сполуки в точці плав-

лення. Процес синтезу полягає в розчиненні пари миш'яку чи фосфору в розплаві вихідного металу з наступним етапом спрямованої кристалізації.

Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, є витягування на затравку з-під шару інертного флюсу. Шар рідкого прозорого флюсу, що знаходиться під тиском інертного газу, забезпечує повну герметизацію тигля і придушує випаровування летучого компонента з розплаву (рис. 2.28). У якості герметизуючої рідини використовують розплав борного ангідриду B₂O₃, що володіє низькою хімічною активністю і невисокою темпера-



турою розм'якшення. Товщина шару флюсу, звичайно, складає близько 1 см.

Монокристали, отримані витягуванням з розплаву, мають недостатньо високу хімічну чистоту, містять значну кількість точкових дефектів структури, що є ефективними рекомбінаційними пастками і обумовлюють малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Тому більшість напівпровідникових приладів виготовляють на основі епітаксійних шарів, що осаджуються з рідкої чи газової фази. Як підкладки використовують пластини, вирізані з монокристалічних злитків у заданому кристалографічному напрямку. При проведенні процесів рідинофазової епітаксії найбільш широке поширення одержав метод багатокамерного човника. На рис. 2.29 показана одна з можливих конструкцій човника – касети пенального типу. Звичайно, касети виготовляють із графіту. В осередках касети формують насичені розчини (наприклад, Ga-As) із легуючими домішками різних типів. Контактуювання підкладки з рідкою фазою забезпечується переміщенням графітового вкладиша. Осадження шарів відбувається при повільному охолодженні розчинів у визначеному інтервалі температур. Послідовне переміщення підкладки від одного розчинного осередку до іншої дозволяє сфор-

мувати багаточастотну структуру. Епітаксію можна проводити одночасно на декількох підкладках.

5.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$

Багато властивостей напівпровідників типу $A^{III}B^V$ обумовлює їхнє широке застосування в приладах і пристроях різного технічного призначення. Особливий інтерес до цієї групи матеріалів був викликаний потребами оптоелектроніки у швидкодіючих джерелах і прийमा-чах випромінювання.

Інжекційні лазери і світлодіоди на основі напівпровідників типу $A^{III}B^V$ характеризуються високою ефективністю перетворення електричної енергії в електромагнітне випромінювання. Істотними перевагами таких приладів є малі габаритні розміри, простота конструкції, можливість внутрішньої модуляції випромінювання шляхом зміни керуючої напруги, сумісність з елементами інтегральних мікросхем за робочими параметрами і технологічними операціями.

Завдяки цьому напівпровідникові лазери і світлодіоди з успіхом використовуються в обчислювальній, інформаційно-вимірювальній і оборонній техніці, у космонавтиці, зв'язку, а також у побутовій апаратурі. Арсенід галію був першим напівпровідником, на якому в 1962 р. був створений інжекційний лазер, тобто здійснена генерація когерентного випромінювання за допомогою p - n -переходу. Лазерний ефект виникає лише у випадку, якщо густина струму через p - n -перехід перевищує деяке граничне значення.

Зіставлення ефективності люмінесценції різних матеріалів показує, що квантовий вихід росте зі збільшенням довжини хвилі. Тому, якщо зорове сприйняття інформації не є обов'язковим, у пристроях оптоелектроніки використовують в основному випромінювачі інфрачервоного діапазону (арсенід галію і тверді розчини на його основі). Зовнішній квантовий вихід, як правило, значно менший внутрішнього, оскільки через високий показник заломлення значна частка світлового потоку зазнає на поверхні кристала повного внутрішнього відбивання. Для боротьби з ним у світлодіодах використовують оптичні середовища, які узгоджуються.

Великий набір значень ширини забороненої зони в напівпровідників типу $A^{III}B^V$ дозволяє створювати на їхній основі різні види фотоприймачів, що перекривають широкий діапазон спектра. Серед них найбільше поширення одержали фотодіоди і фотоелементи. Арсенід галію потенційно є одним із кращих фоточутливих матеріалів для застосування в сонячних батареях. Антимонід індію має важливе техніч-

не значення для виготовлення приймачів інфрачервоного випромінювання, що володіють фоточутливістю аж до $\lambda \approx 7$ мкм.

Різновидом фотонних приймачів випромінювання є фотоелектронні помножувачі, що працюють на основі зовнішнього фотоэффекту. Напівпровідники $A^{III}B^V$ дозволяють створювати ефективні фотокатооди і емітери вторинних електронів. Наприклад, фотокатооди з арсеніду галію р-типу, активованого плівкою Cs_2O для зниження роботи виходу електронів, мають квантовий вихід у ближній інфрачервоній області спектра на кілька порядків вищий, ніж у фотокатодів із традиційних матеріалів.

Струмова нестійкість у сильних електричних полях, обумовлена переходами електронів, використовується для створення генераторів НВЧ-коливальних (генераторів Ганна), що працюють у діапазоні частот 10^9 – 10^{10} Гц. Крім арсеніду галію перспективними матеріалами для цих цілей є InP, InAs і тверді розчини на їхній основі.

Арсенід галію й антимонід індію застосовуються для виготовлення тунельних діодів. У порівнянні з германієвими діодами прилади з арсеніду галію характеризуються більш високою робочою температурою, а діоди з InSb володіють кращими частотними властивостями при низьких температурах.

На основі вузькозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ (InSb, InAs), що володіють високою рухливістю електронів, виготовляють магніторезистори і перетворювачі Холла.

Прогрес у технології арсеніду галію відкрив широкі перспективи застосування цього матеріалу для створення польових транзисторів і швидкодіючих інтегральних мікросхем. У порівнянні з кремнієм арсенід галію є більш складним у технологічному плані матеріалом. На ньому важко виростити стабільний власний оксид, він не допускає дифузійного легування донорними домішками. Розкладання при високих температурах створює труднощі при проведенні операцій відпалу. Однак удосконалення техніки епітаксії, освоєння технології йонного легування, лазерного відпалу, електронно-променевої літографії, розробка нових методів осадження захисних шарів дозволяють реалізувати можливості арсеніду галію в підвищенні ступеня інтеграції і швидкодії інтегральних мікросхем.

5.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

Тверді розчини дозволяють істотно розширити в порівнянні з елементарними напівпровідниками і напівпровідниковими сполуками набір електрофізичних параметрів, що визначають можливість застосування матеріалів у конкретних напівпровідникових приладах.

Серед алмазоподібних напівпровідників, у тому числі сполук типу $A^{III}B^V$ поширені тверді розчини заміщення. Необхідними умовами утворення твердих розчинів є кристалохімічна подібність кристалічних ґраток сполук-компонентів і близькість їхніх періодів ідентичності. Найбільш добре вивчені потрійні тверді розчини, у яких заміщення відбувається лише по вузлах однієї з підґраток бінарної сполуки (металевої чи металоїдної). Сполуку таких твердих розчинів прийнято хара-

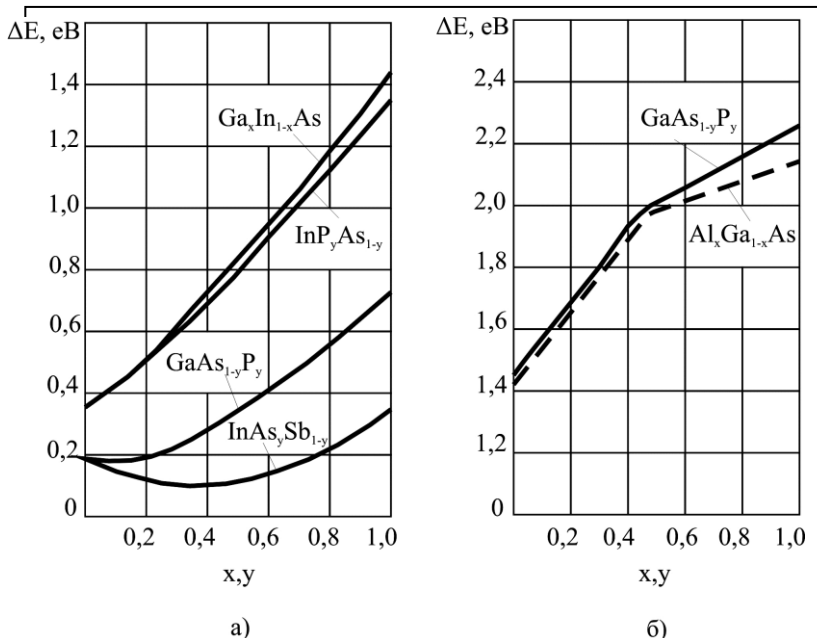
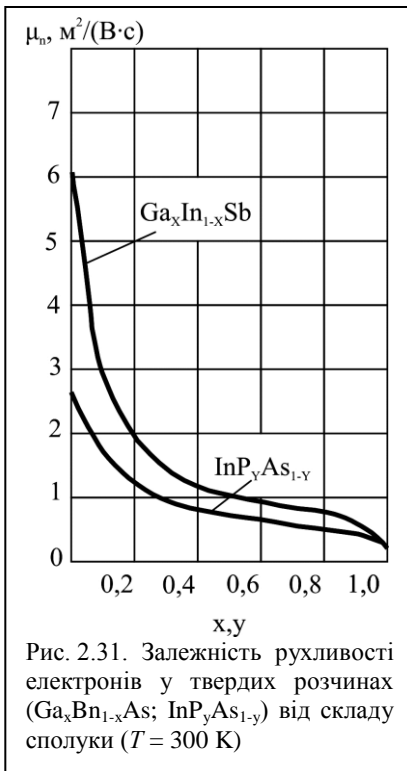


Рис. 2.30. Залежність ширини забороненої зони від сполуки твердих розчинів на основі сполук $A^{III}B^V$ ($T = 300$ K): а – сполуки-партнери мають однакову зонну структуру; б – сполуки-партнери мають різну зонну структуру

ктеризувати символами $A_xB_{1-x}C$ і AC_yD_{1-y} , де A і B позначають елементи III групи, а C і D – елементи V групи. У формулі $A_xB_{1-x}C$ індекс x визначає мольну частку сполуки AC у твердому розчині. Якщо тверді розчини існують у всьому діапазоні концентрацій, то x може змінюватися від 0 до 1. У потрійних твердих розчинах має місце статистично неупорядкований розподіл атомів компонентів, що заміщаються, по вузлах відповідної підґратки. Зі зміною сполуки твердого розчину спо-

стерігається лінійна зміна періоду кристалічних ґраток. Ця закономірність відома в кристалохімії як закон Вегарда. Вона дозволяє визначати сполуку твердого розчину по вимірах періоду ґратки за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Як і в бінарних сполуках $A^{III}B^V$, у твердих розчинах не спостерігається істотних відхилень від стехіометрії, тому вони прості по механізму легування. Тими ж методами, що й у бінарних сполуках, у них можуть бути отримані електронно-діркові переходи. Температурні зміни електричних параметрів також принципово не відрізняються від відповідних залежностей для сполук-партнерів. Особливий інтерес до твердих розчинів обумовлений можливістю плавного керування шириною забороненої зони напівпровідників шляхом зміни їхньої компонентної сполуки. Можливі варіанти цих залежностей показані на рис. 2.30. Як видно з рисунка, залежність ширини забороненої зони від сполуки в деяких системах твердих розчинів ($Ga_xVn_{1-x}As$, InP_yAs_{1-y})



дуже близька до лінійної, але може й істотно відрізнятися від неї, виявляючи екстремум чи злам при визначеному співвідношенні між компонентами. Конкретний характер залежності багато в чому визначається типом зонної структури сполук-партнерів, тобто положенням їхніх енергетичних рівнів у просторі квазіімпульсів (k -простір). Зокрема, злам залежності $\Delta E(x)$ спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають зонні структури різних типів, тобто різне розташування головних енергетичних мінімумів зони провідності в k -просторі.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідникових твердих розчинах в основному обмежується тими ж факторами, що й у бінарних сполуках. Підтвердженням цьому можуть служити залежності, показані на рис. 2.28. Відсу-

тність екстремуму в ході кривих вказує на те, що в загальному механізмі розсіювання носіїв заряду частка розсіювання на статистичних неоднорідностях структури матеріалу відносно мала.

У іншому випадку повинний був би спостерігатися мінімум рухливості носіїв для твердих розчинів із сполукою, близьким до $x = 0,5$. Відзначена закономірність у поведженні носіїв заряду відрізняє напівпровідникові тверді розчини від металевих сплавів, у яких розсіювання електронів на статистичних неоднорідностях структури відіграє дуже істотну роль.

Разом з тим, як і в металевих сплавах, ефекти статистичного розподілу в кристалічних ґратках впливають на питому теплопровідність напівпровідників, що у твердих розчинах виявляється помітно нижче, ніж у бінарних сполук. Наприклад, у твердих розчинах $\text{GaAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$; і $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ значення питомої теплопровідності приблизно на порядок менше, ніж у чистих кристалах GaAs .

Зміна ширини забороненої зони у твердих розчинів супроводжується відповідним зсувом спектрів оптичного поглинання і пропускання, люмінесценції й фоточутливості. Зі зміною складу твердого розчину змінюються значення діелектричної проникності і показника заломлення, відбувається зсув домішкових енергетичних рівнів. У ряді систем при визначеному співвідношенні між компонентами можна одержати якісно нову сукупність властивостей. Так, тверді розчини $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ і $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (з x і y у порядку 0,3–0,4) мають досить широку заборонену зону ($\Delta E(x) > 1,7$ eV) і високий квантовий вихід міжзонної випромінювальної рекомбінації. Такі матеріали використовують для створення ефективних електролюмінісцентних джерел червоного випромінювання (світлодіодів і лазерів). Тверді розчини $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ із $x = 0,5$ –0,7 мають ефективну люмінесценцію в жовто-зеленій області спектра.

Одержання однорідних твердих розчинів заданої сполуки являє собою дуже важку технологічну задачу. Звичайними методами кристалізації з розплаву в кращому випадку вдається одержувати однорідні полікристалічні злитки. Монокристалічні шари твердих розчинів, що використовуються у приладових структурах, осаджують винятково методами епітаксії. Епітаксію твердих розчинів $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ здійснюють на підкладках GaAs чи GaP за допомогою хімічних реакцій, що протікають у газовій фазі. У той же час найбільш досконалі епітаксійні шари $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ одержують методом рідиннофазної епітаксії з використанням галію чи індію як розчинника.

Тверді розчини відкривають широкі можливості створення гетеропереходів і приладів на їхній основі. Під гетеропереходом розуміють контакт двох напівпровідників із різною шириною забороненої зони. Для одержання гетеропереходів із властивостями ідеального контакту необхідно виконати ряд умов сумісності матеріалів за механічними, кристалохімічними і термічними властивостями. Вирішальним критерієм при виборі матеріалів контактної пари є відповідність періодів їхніх кристалічних ґраток і температурних коефіцієнтів лінійного розширення. Якщо компоненти гетеропари мають взаємну розчинність у всьому інтервалі концентрацій, то з'являється унікальна можливість створювати гетеропереходи між хімічною сполукою AC і твердим розчином $A_xB_{1-x}C$ на її основі. Ця обставина дозволяє плавно змінювати властивості матеріалів на контактній границі, що важливо при виготовленні ряду приладів оптоелектроніки і, насамперед, джерел і прийма-

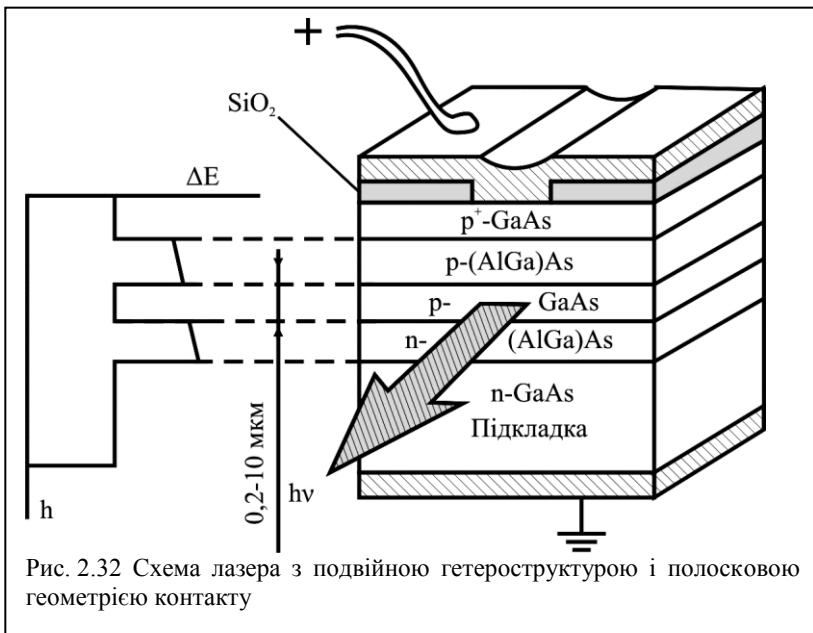


Рис. 2.32 Схема лазера з подвійною гетероструктурою і полосковою геометрією контакту

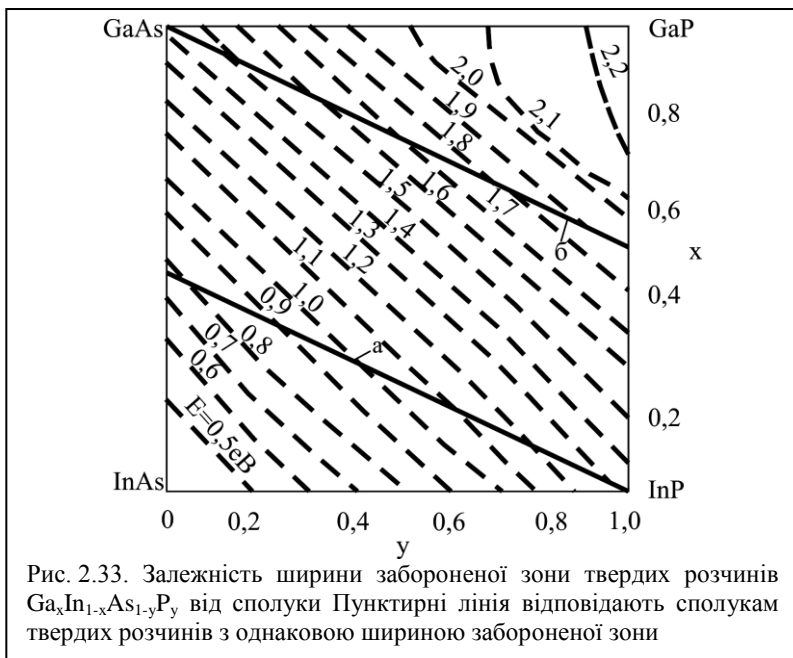
чів випромінювання. Серед напівпровідників типу $A^{III}B^V$ найкращими парами матеріалів для створення ідеальних гетеропереходів є системи $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$, $GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb$. Переваги зазначених гетеропар полягають у тому, що період ґратки твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$ і

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ мало залежить від сполуки і близький до періоду ґратки бінарної сполуки (відповідно GaAs і GaSb).

На рис. 2.32, як приклад, наведена схема лазера з подвійною гетероструктурою. Область рекомбінації носіїв заряду і світлового випромінювання зосереджена в середньому вузькозонному активному шарі ($p\text{-GaAs}$), що знаходиться між двома широкозонними емітерами ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

При подачі прямого зсуву в такій структурі має місце двостороння інжекція носіїв заряду в активний шар. Завдяки ефективному порушенню вдається досягти дуже високого квантового виходу люмінесценції й істотно знизити граничну густину струму, необхідну для генерації когерентного випромінювання. Зниження граничного струму збільшує термін служби приладів і дозволяє здійснити безперервний режим генерації при кімнатній температурі, що не вдається реалізувати в інжекційних лазерах на гомогенних структурах із $p\text{-}n$ -переходом.

Додаткові ступені свободи для варіювання параметрами напівпровідникових матеріалів, що сполучаються, при одержанні ідеальних гетеропереходів виникають при використанні чотирьохкомпонентних твердих розчинів типу $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$. Серед цієї групи матеріалів най-



більш цікавими і вивченими є тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$, у яких має місце заміщення в обох підгратках при збереженні загальної стехіометрії, тобто рівність сумарних кількостей атомів металу і металоїду. Як вихідні компоненти такого твердого розчину можна розглядати чотири бінарних сполуки: GaP, InP, GaAs і InAs. Діаграма на рис. 2.33 дає уявлення про закономірності зміни ширини забороненої зони. Координати x і y будь-якої точки на площині сполук визначають мольну частку компонентів у твердому розчині. Прямі лінії a і b є ізоперіодами, тобто вони відповідають сполукам тих твердих розчинів, у яких період ґратки співпадає або з періодом InP (лінія a), або з періодом GaAs (лінія b). Особливий інтерес представляють тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ з ізоперіодичним заміщенням стосовно InP. У залежності від сполуки їхня заборонена зона може змінюватися в межах від 0,75 до 1,35 еВ.

Інжекційні лазери на основі гетеропари InP- $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ перспективні для застосування у волоконно-оптичних лініях зв'язку, оскільки спектральний діапазон їхнього випромінювання відповідає мінімальним оптичним втратам кварцового волокна.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Арсенид галлия в микроэлектронике. Перевод с англ. под ред. В.Н. Мордковича. – М.: Мир, 1988.

11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$? Які закономірності в зміні електрофізичних властивостей цих напівпровідників вам відомі?
2. Яким чином здійснюється синтез і вирощування монокристалів напівпровідникових сполук, що розкладаються?
3. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?
4. Які матеріали використовуються для виготовлення інжекційних лазерів і світлодіодів?
5. Які напівпровідникові матеріали найбільш перспективні для створення гетеропереходів із властивостями ідеального контакту?

Тестові завдання до теми № 5

„НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$ ”

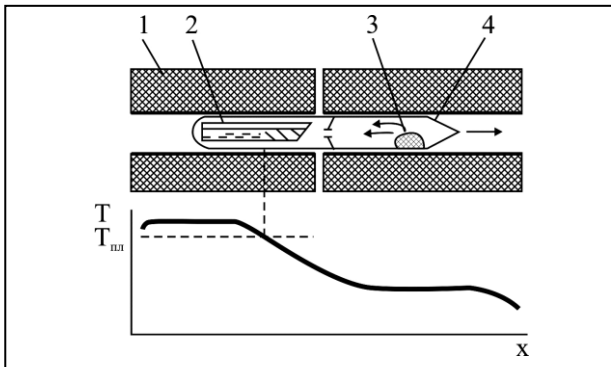
- 5.1. Сполуки $A^{III}B^V$ класифікують за:
- 1) елементом групи А;
 - 2) елементом групи В;
 - 3) температурою плавлення;
 - 4) взаємодією з домішками.
- 5.2. Сполуки $A^{III}B^V$, за винятком нітридів, кристалізуються в ґратках типу:
- 1) вюрцит;
 - 2) сфалерит;
 - 3) алмаз;
 - 4) NaCl.
- 5.3. Нітриди металів третьої групи, кристалізуються в ґратках типу:
- 1) вюрцит;
 - 2) сфалерит;
 - 3) алмаз;
 - 4) NaCl.
- 5.4. Який тип хімічного зв'язку характерний для сполук $A^{III}B^V$?
- 1) ковалентний полярний;
 - 2) ковалентний неполярний.
 - 3) донорно-акцепторний;
 - 4) йонний.

- 5.5.** Максимум електронної щільності у хімічному зв'язку сполуки $A^{III}B^V$ зміщений у бік ґраток, де знаходяться атоми:
- 1) B^V ;
 - 2) A^{III} .
- 5.6.** Для якої сполуки температура плавлення вища відповідних температур плавлення елементів, з яких вона складається?
- 1) InSb;
 - 2) InAs;
 - 3) GaAs;
 - 4) InP.
- 5.7.** При нагріванні сполуки $A^{III}B^V$, крім антимонідів, розкладаються за схемою:
- 1) $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{3}B_3^V$;
 - 2) $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{4}B_4^V$;
 - 3) $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{2}B_2^V$;
 - 4) $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{5}B_5^V$.
- 5.8.** Рівноважний тиск насиченої пари арсенідів металів третьої групи у точці плавлення досягає значень:
- 1) 10^3 – 10^4 Па;
 - 2) 10^4 – 10^5 Па;
 - 3) 10^6 – 10^7 Па;
 - 4) 10^7 – 10^8 Па.
- 5.9.** Рівноважний тиск насиченої пари фосфідів металів третьої групи у точці плавлення досягає значень:
- 1) 10^3 – 10^4 Па;
 - 2) 10^4 – 10^5 Па;
 - 3) 10^6 – 10^7 Па;
 - 4) 10^7 – 10^8 Па.
- 5.10.** Рівноважний тиск насиченої пари сполук $A^{III}B^V$ з підвищенням температури:
- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) не змінюється.
- 5.11.** Як змінюється ширина забороненої зони сполук $A^{III}B^V$ з збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку?

- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) майже не змінюється.
 - 4) нема ніякої закономірності.
- 5.12.** Як змінюється температура плавлення сполук $A^{III}B^V$ із збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку?
- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) майже не змінюється;
 - 4) нема ніякої закономірності.
- 5.13.** Як змінюється рухливість носіїв заряду у сполуках $A^{III}B^V$ із збільшенням різниці електронегативності елементів, що утворюють сполуку?
- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) майже не змінюється;
 - 4) нема ніякої закономірності.
- 5.14.** Серед усіх напівпровідників рекордно високу рухливість електронів має:
- 1) GaAs;
 - 2) InAs;
 - 3) InSb;
 - 4) InP.
- 5.15.** Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук $A^{III}B^V$:
- 1) дорівнює рухливості дірок;
 - 2) істотно перевищує рухливість дірок;
 - 3) істотно менше рухливості дірок.
- 5.16.** Рухливість дірок в антимоніді алюмінію перевищує рухливість електронів:
- 1) майже в два рази;
 - 2) майже в три рази;
 - 3) майже в чотири рази;
 - 4) майже в п'ять разів.
- 5.17.** Незалежно від умов одержання кристалів завжди виявляє електропровідність n-типу:
- 1) InSb;
 - 2) InAs;
 - 3) GaAs;
 - 4) GaN.

- 5.18.** Домішки елементів II групи у напівпровідниках $A^{III}B^V$:
- 1) донори;
 - 2) акцептори;
 - 3) електронейтральні;
 - 4) донори або акцептори.
- 5.19.** Домішки елементів VI групи у напівпровідниках $A^{III}B^V$:
- 1) донори;
 - 2) акцептори;
 - 3) електронейтральні;
 - 4) донори або акцептори.
- 5.20.** Домішки елементів IV групи у напівпровідниках $A^{III}B^V$:
- 1) донори;
 - 2) акцептори;
 - 3) електронейтральні;
 - 4) донори або акцептори.
- 5.21.** Атоми кремнію і германію в арсеніді і фосфіді галію заміщають вузли A^{III} чи B^V у залежності від:
- 1) ступеня легування;
 - 2) температури росту;
 - 3) складу кристалізаційного середовища;
 - 4) вологості.
- 5.22.** Домішки елементів перехідної групи (Fe, Co і ін.) створюють у напівпровідниках $A^{III}B^V$:
- 1) мілкі рівні акцепторного типу;
 - 2) мілкі рівні донорного типу;
 - 3) глибокі рівні донорного типу;
 - 4) глибокі рівні акцепторного типу.
- 5.23.** Енергія йонізації мілких донорів у сполук $A^{III}B^V$ приблизно складає:
- 1) 0,1 еВ;
 - 2) 0,05 еВ;
 - 3) 0,01 еВ;
 - 4) 0,001 еВ.
- 5.24.** Яка акцепторна домішка найчастіше використовується для легування $A^{III}B^V$?
- 1) Al;
 - 2) Zn;
 - 3) Ga;
 - 4) In.
- 5.25.** Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати:

- 1) 1,3 eВ;
 - 2) 1,5 eВ;
 - 3) 1,7 eВ;
 - 4) 1,9 eВ.
- 5.26.** Зі сполук типу $A^{III}B^V$, освоєних у технологічному відношенні, випромінюють у видимій області спектра:
- 1) InSb;
 - 2) InAs;
 - 3) GaP;
 - 4) GaN.
- 5.27.** Квантовий вихід люмінесценції це:
- 1) кількість фотонів, що випромінює кристал за 1 секунду;
 - 2) кількість фотонів, що випромінює кристал за 1 секунду з поверхні 1 м^2 ;
 - 3) відношення числа випромінених фотонів до числа носіїв заряду;
 - 4) відношення числа випромінених фотонів до числа пар носіїв заряду, що рекомбінують.
- 5.28.** Швидкість безвипромінювальної рекомбінації залежить від кількості:
- 1) залишкових домішок;
 - 2) вакансій;
 - 3) міжвузлових атомів.
- 5.29.** На рисунку зображена схема двотемпературного синтезу сполук, що розкладаються. Які з позначень правильні?

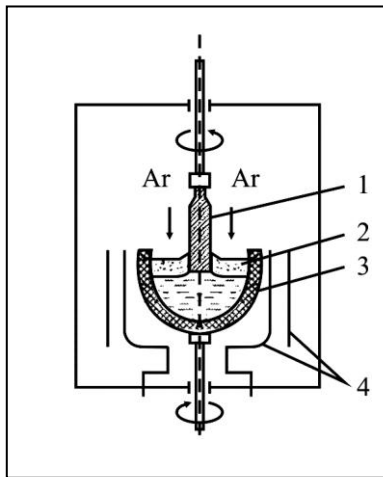


- 1) 1 – нагрівальний блок;
- 2) 2 – конденсат летучого компоненту;
- 3) 3 – контейнер з розплавом;
- 4) 4 – кварцова ампула.

5.30. Який з методів отримання монокристалів найбільш ефективний для вирощування сполук $A^{III}B^V$?

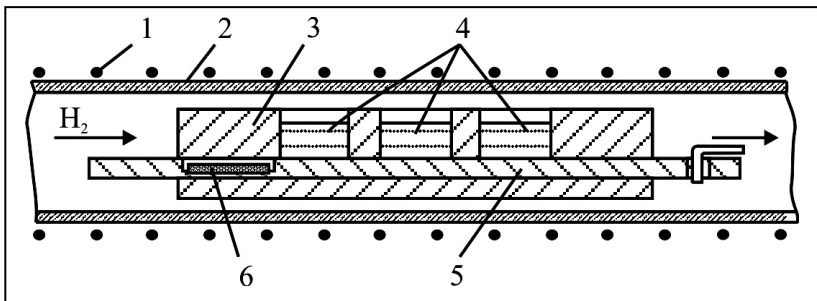
- 1) витягування з розплаву з під шару флюсу;
- 2) епітаксія;
- 3) пресування;
- 4) зонна плавка.

5.31. На рисунку зображена схема вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, методом витягування з-під шару інертного флюсу. Які з позначень правильні?



- 1) 1 – шар інертного флюсу;
- 2) 2 – монокристал, що витягається;
- 3) 3 – тигель з розплавом;
- 4) 4 – нагрівач з екраном.

5.32. На рисунку зображена схема установки для нарощування епітаксійних шарів з рідкої фази. Які з позначень правильні?



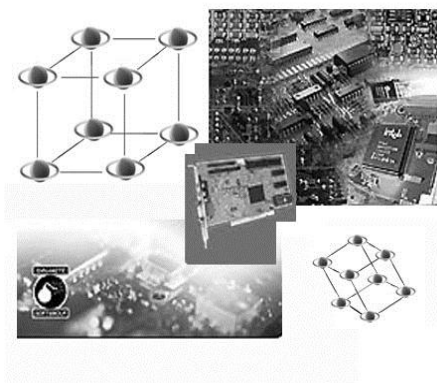
- 1) 1 – нагрівач;
 - 2) 2 – кварцовий реактор;
 - 3) 3 – графітова касета;
 - 4) 4 – насичені розчини;
 - 5) 5 – графітовий вкладиш.
- 5.33.** При вирощуванні монокристалів сполук $A^{III}B^V$ як флюс використовують:
- 1) CaO ;
 - 2) B_2O_3 ;
 - 3) Al_2O_3 ;
 - 4) Ga_2O_3 .
- 5.34.** З якого матеріалу $A^{III}B^V$ вперше виготовили інжекційний лазер?
- 1) $GaAs$;
 - 2) $AuAs$;
 - 3) AlN ;
 - 4) GaN .
- 5.35.** Квантовий вихід зі збільшенням довжини хвилі:
- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) майже не змінюється.
- 5.36.** Що є причиною того, що зовнішній квантовий вихід нижчий ніж внутрішній?
- 1) розсіювання на домішках;
 - 2) відбивання від поверхні;
 - 3) взаємодія з фононами;
 - 4) гіпергеометричні ефекти.
- 5.37.** У якому діапазоні частот працюють генератори Ганна?
- 1) 10^5 – 10^6 Гц;
 - 2) 10^7 – 10^8 Гц;
 - 3) 10^9 – 10^{10} Гц;
 - 4) 10^{12} – 10^{13} Гц.
- 5.38.** У якому діапазоні може змінюватись x сполуки $A_xB_{1-x}C$?
- 1) 0–1;
 - 2) 1–2;
 - 3) 2–3;
 - 4) 3–4.
- 5.39.** За яким законом змінюється стала ґратки при зміні складу сполуки $A_xB_{1-x}C$?
- 1) параболічним;
 - 2) гіперболічним;
 - 3) лінійним;

- 4) експоненціальним.
- 5.40.** Злам залежності $\Delta E(x)$ спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають:
- 1) зонні структури різних типів;
 - 2) різні типи переважаючих точкових дефектів;
 - 3) різні температури плавлення;
 - 4) різні коефіцієнти поверхневого натягу у рідкій фазі.
- 5.41.** Питома теплопровідність твердих розчинів напівпровідників у порівнянні з бінарними сполуками, що їх утворили:
- 1) помітно нижче;
 - 2) набагато вища;
 - 5) така ж сама.
- 5.42.** Найбільш досконалі епітаксійні шари $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}Sb$, $Ga_xIn_{1-x}P$ одержують методом:
- 1) рідиннофазної епітаксії;
 - 2) епітаксії з газової фази;
 - 3) термічного напилення;
 - 4) високочастотного розпилення.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 5
„НАШІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$ „**

- 5.1.** елементу групи В;
- 5.2.** сфалерит;
- 5.3.** вюрцит;
- 5.4.** донорно-акцепторний;
- 5.5.** B^V ;
- 5.6.** InSb;
- 5.7.** $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{2}B_2^V$;
- 5.8.** 10^4 – 10^5 Па;
- 5.9.** 10^6 – 10^7 Па;
- 5.10.** зростає;
- 5.11.** спадає;
- 5.12.** спадає;
- 5.13.** спадає;
- 5.14.** InSb;
- 5.15.** істотно перевищує рухливість дірок;
- 5.16.** майже в три рази;
- 5.17.** GaN;
- 5.18.** акцептори;

- 5.19. донори;
- 5.20. донори або акцептори;
- 5.21. ступеня легування;
температури росту;
складу кристалізаційного середовища;
- 5.22. глибокі рівні акцепторного типу;
- 5.23. 0,001 eВ;
- 5.24. Zn;
- 5.25. 1,7 eВ;
- 5.26. GaP;
GaN;
- 5.27. відношення числа випромінених фотонів до числа пар носіїв заряду, що рекомбінують;
- 5.28. залишкових домішок;
вакансій;
міжвузлових атомів;
- 5.29. 1 – нагрівальний блок;
4 – кварцова ампула;
- 5.30. витягування з розплаву з під шару флюсу;
- 5.31. 3 – тигель з розплавом;
4 – нагрівач з екраном;
- 5.32. 1 – нагрівач;
2 – кварцовий реактор;
3 – графітова касета;
4 – насичені розчини;
5 – графітовий вкладиш;
- 5.33. V_2O_3 ;
- 5.34. GaAs;
- 5.35. зростає;
- 5.36. відбивання від поверхні;
- 5.37. 10^9 – 10^{10} Гц;
- 5.38. 0–1;
- 5.39. лінійним;
- 5.40. зонні структури різних типів;
- 5.41. помітно нижче;
- 5.42. рідиннофазної епітаксії.



ТЕМА № 6

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$

- 6.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$
 - 6.1.1. Будова і хімічний зв'язок
 - 6.1.2. Особливості властивостей
 - 6.1.3. Застосування
 - 6.1.4. Синтез і вирощування кристалів
- 6.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$

6.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$

6.1.1. Будова і хімічний зв'язок

До сполук типу $A^{II}B^{VI}$ відносять халькогеніди цинку, кадмію й ртуті. Серед них можна виділити сульфіди, селеніди й телуриди. У цю групу не входять оксиди зазначених металів.

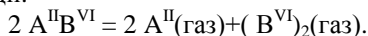
Будучи алмазоподібними напівпровідниками, сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) чи гексагонального (вюрцит) типу. Хімічний зв'язок має змішаний ковалентно-йонний характер. У порівнянні з напівпровідниками типу $A^{III}B^V$, у халькогенідах сильніше виражена йонна складова зв'язку, що обумовлено великими розходженнями в електронегативностях елементів, що утворюють сполуки. Це впливає на властивості сполук.

З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах закономірно зменшуються ширина забороненої зони і температура плавлення сполук. Одночасно зростає рухливість носіїв заряду. Через збільшення міжатомних відстаней міцність хімічних зв'язків падає при переході від сульфідів до селенідів і далі – до телуридів. Телурид ртуті при всіх температурах виявляє властивості напівметалів.

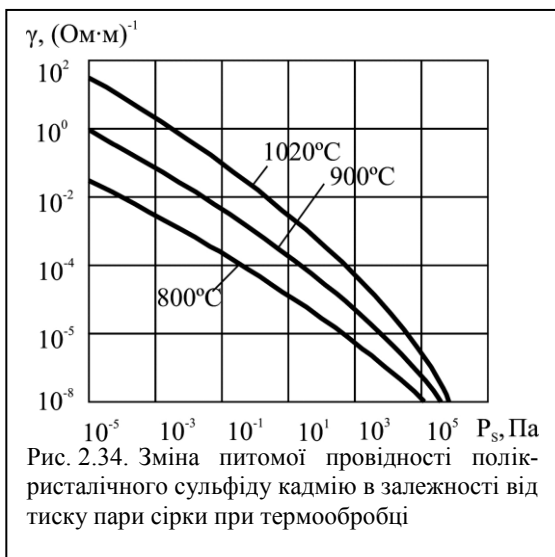
Велика частка йонного зв'язку в сполуках $A^{II}B^{VI}$, у порівнянні з напівпровідниками $A^{III}B^V$, призводить до великих значень ширини забороненої зони і низьких значень рухливості носіїв заряду в рядах ізоелектронних аналогів. Ізоелектронними аналогами називають речовини, що мають однакову кристалічну структуру й однаковий сумарний заряд ядра двох атомів-партнерів. Наприклад, ізоелектронними аналогами є Ge, GaAs, ZnSe, а також Si, InSb і CdTe. Поведінка домішок у сполуках типу $A^{II}B^{VI}$ в основному підпорядковується тим же закономірностям, що й у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$, тобто домішки заміщення, які мають валентність меншу валентності атомів, що витісняються, відіграють роль акцепторів, а домішки з більш високою валентністю є донорами. Стан домішкових атомів більш стійкий, якщо їхнє входження в ґратку не супроводжується утворенням великих локальних зарядів. Наприклад, домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au), заміщаючи Zn або Cd у кристалічних ґратках напівпровідника, виявляють акцепторні властивості. При цьому, як правило, вони утворюють глибокі енергетичні рівні. Атоми елементів III групи (Al, Ga, In), також заміщають катіони і поводяться як донори з малими енергіями йонізації. Відповідно акцепторні і донорні властивості проявляють елементи V і VII груп Періодичної таблиці, що заміщують у ґратці $A^{II}B^{VI}$ атоми халькогенів.

6.1.2. Особливості властивостей

При підвищених температурах усі сполуки $A^{II}B^{VI}$ розкладаються відповідно до реакції:



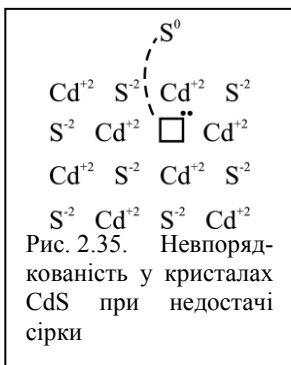
Присутність у паровій фазі молекул AB хоча цілком і не виключається, але для більшості сполук їхня концентрація мала і можна прийняти, що дисоціація є повною. Рівноважний тиск парів летучих компонентів сильно залежить від температури.



Важлива особливість напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ полягає в тому, що багато з них виявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов одержання і характеру легування кристалів. Так, сульфїди і селенїди цинку, кадмію і ртуті завжди є напівпровідниками n -типу. На відміну від них, телурид цинку володіє тільки дірковою електропровідністю.

І лише $CdTe$ і $HgTe$ можуть мати електропровідність як n -, так і p -типу в залежності від умов виготовлення і типу легуючих домішок. Відсутність інверсії типу електропровідності істотно обмежує можливості практичного використання напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

Провідність сполук типу $A^{II}B^{VI}$ може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парах власних компонентів. Наприклад, питома провідність сульфїду кадмію при термообробці в парах сірки може змінитися на 10 порядків (рис. 2.34). Настільки сильна зміна електричних властивостей обумовлена порушеннями стехіометричного складу сполуки.



Оскільки напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ характеризуються значною часткою йонного зв'язку, нестехіометричні дефекти поводяться як електрично активні центри, зокрема вакансії в металоїдній підгратці відіграють роль донорів, а вакансії в підгратці металу поводяться як акцептори.

При термообробці переважно виникають ті дефекти, енергія утворення яких менша. У сульфідах і селенідах домінуючим типом дефектів є вакансії в аніонній підгратці. Щоб зрозуміти їх роль у сульфіді кадмію, припишемо (для простоти аналізу)

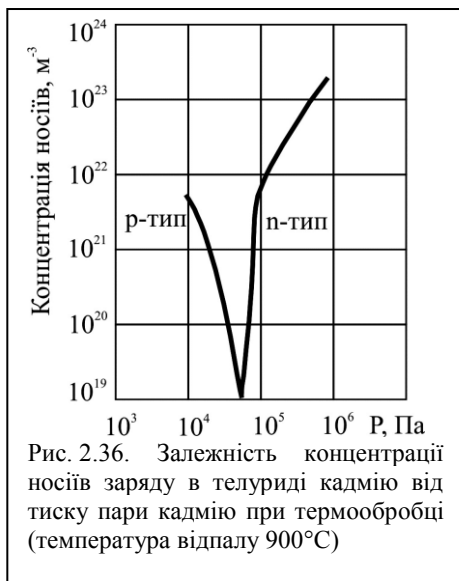
атомам компонентів повний йонний заряд (рис. 2.35). Вакансії в аніонних вузлах утворюються при недостатці сірки. Остання може залишати кристал лише у виді нейтральних атомів S^0 , залишаючи на вакансіях надлишкові електрони. Кожна вакансія створює енергетичний рівень поблизу зони провідності, заповнений електронами при низькій температури.

Досить невеликого впливу, щоб відірвати електрони від дефекту структури, тобто перевести їх у зону провідності.

У кристалах ZnTe переважно утворюються вакансії в катіонній підгратці. Йони цинку, залишаючи кристал, відбирають відсутні електрони в найближчих йонів телуру, завдяки чому з'являється діркова електропровідність.

На відміну від CdS і ZnTe телурид кадмію може бути електронним і дірковим напівпровідником. Наприклад, термообробка при температурі 900°C в парі кадмію

при тиску більше $7 \cdot 10^4$ Па спричиняє появу електронної електропровідності. Якщо ж тиск пари кадмію при термообробці менший зазначеного значення, то виходить матеріал p -типу (рис. 2.36).



Таким чином, хімічна чистота є хоча і необхідною, але недостатньою умовою для одержання кристалів сполук типу $A^{II}B^{VI}$ із заданими властивостями. Потрібно обов'язково керувати ступенем дефектності кристалічних ґраток, тобто концентрацією вакансій. Самокомпенсація сульфідів і селенідів власними дефектами структури є основною причиною, що перешкоджає зміні типу електропровідності при їхньому легуванні.

До цього варто додати, що акцептори мають малу розчинність у напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ і, як правило, утворюють глибокі рівні.

6.1.3. Застосування

З усіх сполук, типу $A^{II}B^{VI}$ за масштабами застосування виділяються сульфід цинку і кадмію. Перший є основою для багатьох промислових люмінофорів, а другий широко використовується для виготовлення фоторезисторів, що володіють високою чутливістю у видимій області спектра. Саме на сульфіді цинку Г. Дестрію вперше спостерігав світіння в змінному електричному полі. Досі люмінофори з ZnS перевершують інші матеріали за внутрішнім квантовим виходом. У залежності від умов синтезу ZnS кристалізується у двох модифікаціях – високотемпературній гексагональній і низькотемпературній кубічній.

Точка фазового переходу лежить поблизу 1020°C . Перевагу віддають люмінофорам з кубічною структурою через підвищену яскравість світіння. Однак практично майже завжди в сульфідних люмінофорах є суміш обох модифікацій. Важливою особливістю сульфиду цинку є те, що він утворює неперервний ряд твердих розчинів з Cd, CdSe, ZnSe. При цьому добавка Cd стабілізує гексагональну модифікацію, а добавка ZnSe – кубічну.

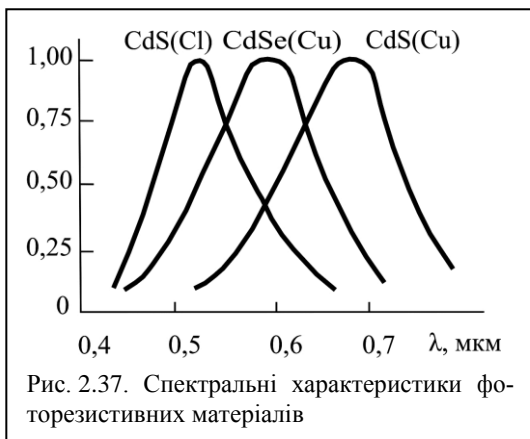
Спектр випромінювання люмінофорів визначається типом активаторів люмінесценції, що вводяться. Найбільшого поширення одержали електролюмінофори, активовані міддю, що випромінюють у зеленій і голубій областях спектра. Щоб підвищити розчинність акцепторної домішки міді, до складу люмінофора вводять еквівалентну кількість донорів (галогенів), що виступають у якості співактиваторів люмінесценції. Розчинення домішкових йонів у ґратках основи можна описати хімічним рівнянням виду:



Ефективні люмінофори з випромінюванням у жовтій області спектра одержують при активації сульфиду цинку марганцем. Недоліком електролюмінесцентних пристроїв на основі сульфиду цинку є відносно висока швидкість деградації приладів (погіршення їхніх власти-

востей), обумовлена посиленням йонного характеру хімічного зв'язку, що стимулює процеси електролізу.

Домішки можуть відігравати істотну роль і в механізмі власної фотопровідності напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, оскільки від їхньої природи і концентрації залежить час життя нерівноважних носіїв заряду, а він визначає фоточутливість і швидкість фотовідповіді. При цьому важливий не стільки донорний чи акцепторний характер домішочих атомів, скільки належність їх до центрів рекомбінації чи пасток захоплення. Уведенням спеціальних домішок, так званих центрів сенсibiliзації, можна істотно підвищити чутливість власних фоторезисторів.



У сульфіді кадмію такими центрами є скомпенсовані акцептори, у якості яких можуть виступати вакансії кадмію. Концентрація останніх зростає при легуванні донорами. Відповідно зростає і власна фотопровідність. Високою фоточутливістю володіють також зразки сульфиду кадмію, легуваного міддю. При сильному легуванні міддю домінуючу роль починає відігравати домішкова фотопровідність, що впливає на зсув спектральної характеристики (рис. 2.37).

Крім сульфиду кадмію для виготовлення фоторезисторів, чутливих до видимого випромінювання, використовують плівки і спечені порошкоподібні солі CdSe.

Вузькозонні напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ становлять інтерес для створення приймачів далекого ІЧ-випромінювання. Особливу увагу привертають тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фоточутливості яких перекидає атмосферне „вікно прозорості” в області 8–4 мкм.

Плівки із селеніду й телуриду ртуті, завдяки високій рухливості електронів, застосовують для виготовлення високочутливих датчиків Холла. Висока ефективність випромінювальної рекомбінації у напівпровідниках типу $A^{II}B^{VI}$ дозволяє використовувати монокристали цих сполук як робоче тіло напівпровідникових лазерів, що збуджуються електронним пучком.

6.1.4. Синтез і вирощування кристалів

Технологія вирощування монокристалів напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ розроблена значно гірше, ніж технологія напівпровідників типу $A^{III}B^V$. Широкозонні напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ являють собою в технологічному відношенні важкі об'єкти, тому що мають високі температури плавлення і високі тиски дисоціації у точці плавлення. Синтез вихідних сполук $A^{II}B^{VI}$, зокрема, порошку для люмінофорів, найчастіше здійснюється за реакціями обмінного розкладу, що протікають у водному середовищі. Так, сульфід цинку осаджують із водного розчину сульфату $ZnSO_4$ пропусканням через нього сірководню H_2S . Для виробництва продуктів з малим вмістом оксидів синтез проводиться шляхом взаємодії відповідних металів II групи із сірко- і селеноводнем. Вирощування монокристалів тугоплавких сполук типу $A^{II}B^{VI}$ у більшості випадків здійснюється перекристалізацією попередньо синтезованої сполуки через парову фазу в запаяних кварцових ампулах.

6.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$

Серед напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ найбільш вивченими є халькогеніди свинцю. Як вузькозонні напівпровідники вони давно застосовуються як детектори ІЧ-випромінювання.

Усі сполуки кристалізуються в кубічній структурі типу $NaCl$. Хімічні зв'язки в цих кристалах не є чисто йонними, але характеризуються яскраво вираженою йонною складовою. Електричні властивості халькогенідів свинцю в більшості випадків визначаються відхиленням від стехіометрії, що при певних умовах синтезу й термообробки сполук досягають значень порядку 10^{-3} ат. часток. Надлишок атомів свинцю викликає електронну провідність, а надлишок халькогену – дірко-ву. При термообробці кристалів р-типу у вакуумі чи в присутності пари металічного свинцю вони одержують електропровідність n-типу. При відпалі халькогенідів у парах халькогену напівпровідники набувають провідності р-типу. У випадку дуже великої кількості надлишкових атомів свинцю в PbS виникають металеві мостики. Такі зразки в електричному відношенні поведуться як металічний свинець. Для них спостерігається надпровідність при температурі нижче 7,2 К.

Існують великі труднощі в одержанні зразків із малими концентраціями носіїв заряду. Фактично, для виготовлення приладів використовують зразки з концентраціями носіїв заряду більше 10^{23} м^{-3} .

Тип електропровідності матеріалів можна змінювати і введенням домішкових атомів. Атоми елементів I групи (Na , Cu , Ag) заміщають свинець і є акцепторами. Заміна атомів свинцю тривалентним ме-

талом (наприклад, Ві) означає введення донорної домішки. Донорні властивості виявляють і домішки VII групи (галогени).

Енергетичні рівні більшості домішок у халькогенідах свинцю зливаються з краєм відповідної зони, тому що розглянуті сполуки мають великі діелектричні проникності (на порядок вищі, ніж у напівпровідників $A^{III}B^V$). З цієї причини концентрація носіїв заряду в таких напівпровідниках практично не залежить від температури (від дуже низьких і до температур вище 300 К, коли настає власна електропровідність).

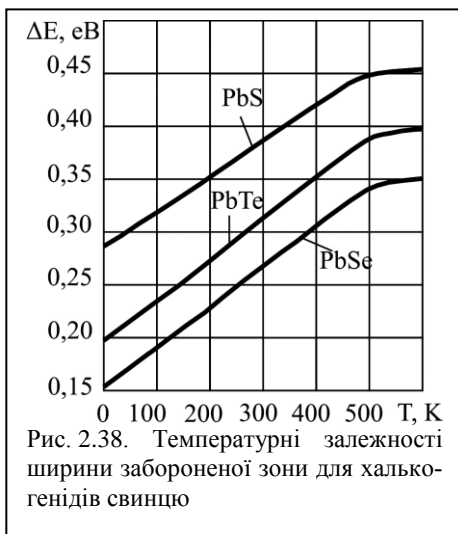


Рис. 2.38. Температурні залежності ширини забороненої зони для халькогенідів свинцю

Сімейство халькогенідів свинцю відрізняється від більшості інших напівпровідників незвичайною температурною залежністю ширини забороненої зони (рис. 2.38). У всіх трьох напівпровідників – PbS, PbSe, PbTe – ширина забороненої зони зростає з підвищенням температури, причому температурні коефіцієнти дуже близькі один до одного. Несподіваною є і та обставина, що ширина забороненої зони PbSe менша, ніж у PbTe. Зі зниженням температури різко зростає рухливість носіїв

заряду. Наприклад, у PbTe при 4,2 К рухливість електронів і дірок досягає рекордно високих значень – порядку 10^2 ($m^2/V \cdot c$).

Тонкі плівки і полікристалічні шари халькогенідів свинцю мають високу fotocувливість у далекій інфрачервоній області спектра, причому „червона” межа внутрішнього фото ефекту із зниженням температури зміщується в довгохвильову область. Завдяки добрим фотоелектричним властивостям халькогеніди свинцю широко використовуються для виготовлення фоторезисторів.

При низьких температурах у цих матеріалах можлива ефективна випромінювальна рекомбінація, що дозволяє створювати на їхній основі лазери інжекційного типу. Крім того, халькогеніди свинцю мають сприятливі властивості для виготовлення термоелементів напівпровідникових термоелектричних генераторів.

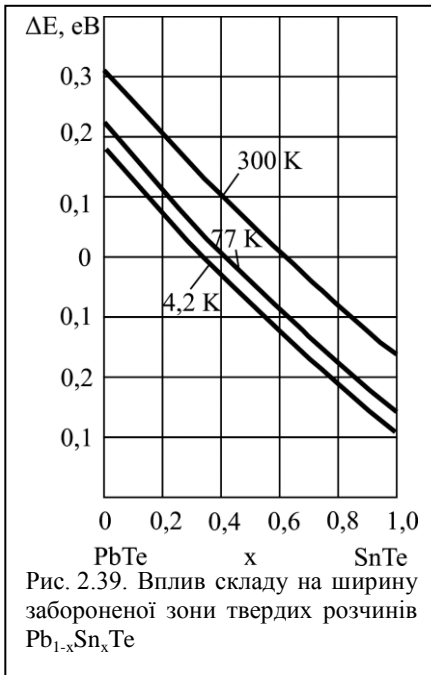


Рис. 2.39. Вплив складу на ширину забороненої зони твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Великий науковий і практичний інтерес представляють тверді розчини на основі телуридів свинцю й олова. Телурид олова має таку ж кристалічну структуру ($a = 0,603$ нм), що і $PbTe$. Тому система $PbTe-SnTe$ характеризується повною взаємною розчинністю. Унікальний характер має зміна ширини забороненої зони в залежності від складу твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$, показана на рис. 2.39. При деякому співвідношенні між компонентами ширина забороненої зони стає нульовою. Незвичайна (двостороння) шкала дозволяє краще простежити закономірності зміни властивостей розчину в залежності від складу. Тверді розчини з надлишком телуриду свинцю мають

властивості, близькі до властивостей $PbTe$, включаючи позитивний температурний коефіцієнт ширини забороненої зони.

У рівноважному стані $SnTe$ завжди містить надлишок Te і незмінно проявляє електропровідність p -типу з концентрацією дірок порядку 10^{25} м^{-3} . Тверді розчини, збагачені $SnTe$, характеризуються аналогічною поведінкою. Тому існує обмежений діапазон складів $Pb_{1-x}Sn_xTe$, у межах яких можна здійснювати інверсію типу електропровідності й одержувати p - n -переходи.

У твердих розчинах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ легше, ніж у вихідних бінарних сполуках, зменшити відхилення від стехіометрії, завдяки чому можна одержувати матеріал із відносно невисокою концентрацією носіїв заряду (менше 10^{22} м^{-3}).

Одна з головних причин підвищеного інтересу до твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю пов'язана з використанням цих матеріалів для виготовлення фотоприймачів з високою спектральною чутливістю в діапазоні „атмосферного вікна” 4–8 мкм, яке відповідає максимуму випромінювання абсолютно чорного тіла при 300 К. Перспективне використання твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для інжекційних

лазерів з випромінюванням у спектральному діапазоні до 30 мкм. Це значення відповідає максимальній довжині хвилі випромінювання для напівпровідникових лазерів.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металлургия. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
7. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 150 с
8. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
10. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
11. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$?
2. Як змінюються властивості сполук $A^{II}B^{VI}$ з ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах?
3. Як залежить ширина забороненої зони у халькогенідів свинцю від температури?

4. Чому більшість напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ виявляє лише один тип електропровідності, незалежно від характеру легування?
5. Яким чином можна змінювати тип електропровідності у напівпровідникових сполуках типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$?
6. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?

Тестові завдання до теми № 6
„НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ „

- 6.1. До сполук типу $A^{II}B^{VI}$ відносять:
 - 1) халькогеніди цинку;
 - 2) халькогеніди кадмію;
 - 3) халькогеніди олова;
 - 4) халькогеніди ртуті.
- 6.2. Сполуки $A^{II}B^{VI}$ кристалізуються у структурі:
 - 1) алмазу;
 - 2) вюрциту;
 - 3) сфалериту;
 - 4) типу NaCl.
- 6.3. Який хімічний зв'язок характерний для сполук $A^{II}B^{VI}$?
 - 1) ковалентний;
 - 2) йонний;
 - 3) донорно-акцепторний;
 - 4) ковалентно-йонний.
- 6.4. Домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au) у сполуках $A^{II}B^{VI}$:
 - 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.5. Домішкові атоми елементів III групи (Al, Ga, In) у сполуках $A^{II}B^{VI}$:
 - 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.6. З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук $A^{II}B^{VI}$:
 - 1) зменшуються ширина забороненої зони;
 - 2) збільшується ширина забороненої зони;
 - 3) зменшуються температура плавлення;

- 4) збільшується температура плавлення.
- 6.7.** З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук $A^{II}B^{VI}$:
- 1) міцність хімічних зв'язків спадає;
 - 2) міцність хімічних зв'язків зростає;
 - 3) спадає рухливість носіїв заряду;
 - 4) зростає рухливість носіїв заряду.
- 6.8.** При підвищених температурах сполуки $A^{II}B^{VI}$ розкладається відповідно до реакції:
- 1) $2A^{II}B^{VI} = 2A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})_2(\text{газ})$.
 - 2) $A^{II}B^{VI} = A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})(\text{газ})$.
 - 3) $2A^{II}B^{VI} = 2A^{II}(\text{газ}) + 2(B^{VI})(\text{газ})$.
 - 4) $2A^{II}B^{VI} = A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})_2(\text{газ})$.
- 6.9.** Який з вказаних матеріалів $A^{II}B^{VI}$ може мати як n так і p -тип провідності?
- 1) ZnSe;
 - 2) CdTe;
 - 3) ZnS;
 - 4) HgTe.
- 6.10.** Який з вказаних матеріалів $A^{II}B^{VI}$ може мати тільки n -тип провідності?
- 1) ZnSe;
 - 2) CdS;
 - 3) ZnTe;
 - 4) HgSe.
- 6.11.** Вакансії в металоїдній підґратці сполук $A^{II}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.12.** Вакансії в підґратці металу сполук $A^{II}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.13.** Телурид кадмію n -типу провідності можна одержати термообробкою при температурі 900°C в парі кадмію при тиску більшому за:
- 1) $7 \cdot 10^1$ Па;
 - 2) $7 \cdot 10^2$ Па;
 - 3) $7 \cdot 10^3$ Па;

- 4) $7 \cdot 10^4$ Па.
- 6.14.** Для стабілізації кубічної модифікації ZnS вводять добавку:
- 1) ZnTe;
 - 2) CdS;
 - 3) CdTe;
 - 4) ZnSe.
- 6.15.** Який з вказаних матеріалів $A^{II}B^{VI}$ має найбільший квантовий вихід?
- 1) ZnTe;
 - 2) CdS;
 - 3) CdTe;
 - 4) ZnS.
- 6.16.** Щоб одержати електролюмінофор що випромінює у зеленій і голубій областях спектра сульфід цинку активують:
- 1) Mn;
 - 2) Cu;
 - 3) Cd;
 - 4) Hg.
- 6.17.** Щоб одержати електролюмінофор що випромінює у жовтій області спектра сульфід цинку активують:
- 1) Mn;
 - 2) Cu;
 - 3) Cd;
 - 4) Hg.
- 6.18.** Тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ використовують для створення детекторів випромінювання:
- 1) УФ;
 - 2) ІЧ;
 - 3) X;
 - 4) γ .
- 6.19.** Що є вихідним матеріалом для отримання ZnS?
- 1) ZnO;
 - 2) ZnCu;
 - 3) ZnSO₄;
 - 4) Zn₂Cu₃O₅.
- 6.20.** Сполуки $A^{IV}B^{IV}$ є:
- 1) вузькозонні;
 - 2) широкозонні.
- 6.21.** Детекторами якого випромінювання можуть бути сполуки $A^{IV}B^{IV}$:
- 1) УФ;

- 2) ГЧ;
 - 3) Х;
 - 4) γ .
- 6.22.** Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
 - 2) сфалериту;
 - 3) типу NaCl.
 - 4) вюрциту.
- 6.23.** Який хімічний зв'язок характерний для сполук $A^{IV}B^{VI}$?
- 1) ковалентно-йонний;
 - 2) ковалентний;
 - 3) йонний;
 - 4) донорно-акцепторний.
- 6.24.** Надлишкові атоми металу А в сполуках $A^{IV}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.25.** При термообробці кристалів халькогенідів свинцю *n*-типу провідності у парі свинцю:
- 1) збільшується концентрація електронів;
 - 2) збільшується концентрація дірок;
 - 3) зменшується концентрація електронів;
 - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 6.26.** При термообробці у вакуумі кристалів халькогенідів свинцю *n*-типу провідності:
- 1) збільшується концентрація електронів;
 - 2) збільшується концентрація дірок;
 - 3) зменшується концентрація електронів;
 - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 6.27.** При термообробці кристалів сполук $A^{IV}B^{VI}$ *p*-типу провідності у вакуумі в них:
- 1) зменшується концентрація дірок;
 - 2) збільшується концентрація дірок;
 - 3) збільшується концентрація електронів;
 - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 6.28.** При термообробці кристалів сполук $A^{IV}B^{VI}$ *p*-типу провідності у парі халькогену в них:
- 1) збільшується концентрація дірок;
 - 2) зменшується концентрація дірок;
 - 3) збільшується концентрація електронів;

- 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 6.29.** Провідність халькогенідів свинцю n -типу можна змінити на p -тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
 - 2) у парі халькогену;
 - 3) у парі свинцю;
 - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- 6.30.** Провідність телуриду олова p -типу можна змінити на n -тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
 - 2) у парі телуру;
 - 3) у парі олова;
 - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- 6.31.** У випадку дуже великого надлишку атомів свинцю у PbS виникають:
- 1) металеві дірки;
 - 2) металеві мостики;
 - 3) n - p -переходи;
 - 4) друзи.
- 6.32.** Домішкові атоми елементів I групи (Na, Cu, Ag) у сполуках $A^{IV}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.33.** Домішкові атоми елементів III групи у сполуках $A^{IV}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- 6.34.** Ширина забороненої зони халькогенідів свинцю з ростом температури?
- 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) майже не змінюється;
 - 4) швидко зменшується.
- 6.35.** Як змінюється концентрація вільних носіїв заряду в халькогенідів свинцю з ростом температури від гелієвої (4,2 K) до кімнатної?
- 1) збільшується;
 - 2) зменшується;

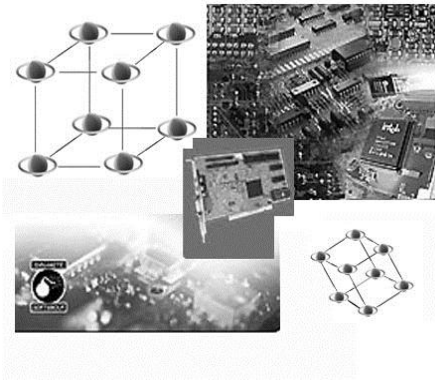
- 3) майже не змінюється;
 4) різко зменшується.
- 6.36.** Який ефект можна отримати у розчині SnTe-PbTe змінюючи його склад?
- 1) високотемпературну надпровідність;
 2) нульову ширину забороненої зони;
 3) переважання йонної провідності над електронною;
 4) зовнішній квантовий вихід рівний одиниці.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 6
 „НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ „**

- 6.1.** халькогеніди цинку;
 халькогеніди кадмію;
 халькогеніди ртуті;
- 6.2.** вюрциту;
 сфалериту;
- 6.3.** ковалентно-йонний;
- 6.4.** поводяться як акцептори;
- 6.5.** відіграють роль донорів;
- 6.6.** зменшуються температура плавлення;
 зменшуються ширина забороненої зони;
- 6.7.** міцність хімічних зв'язків спадає;
 зростає рухливість носіїв заряду;
- 6.8.** $2A^{II}B^{VI}=2A^{II}(\text{газ})+(B^{VI})_2(\text{газ})$;
- 6.9.** HgTe;
 CdTe;
- 6.10.** HgSe;
 CdS;
 ZnSe;
- 6.11.** відіграють роль донорів;
- 6.12.** поводяться як акцептори;
- 6.13.** $7 \cdot 10^4$;
- 6.14.** ZnSe;
- 6.15.** ZnS;
- 6.16.** Cu;
- 6.17.** Mn;
- 6.18.** ГЧ;
- 6.19.** ZnSO₄;
- 6.20.** вузькозонні;
- 6.21.** ГЧ;
- 6.22.** типу NaCl;

- 6.23. ковалентно-йонний;
- 6.24. відіграють роль донорів;
- 6.25. збільшується концентрація електронів;
- 6.26. збільшується концентрація електронів;
- 6.27. зменшується концентрація дірок;
збільшується концентрація електронів;
- 6.28. збільшується концентрація дірок;
- 6.29. у парі халькогену;
- 6.30. змінити тип провідності термообробкою не можливо;
- 6.31. металеві мостики;
- 6.32. поведуться як акцептори;
- 6.33. відіграють роль донорів;
- 6.34. збільшується;
- 6.35. майже не змінюється;
- 6.36. нульову ширину забороненої зони.

Розділ 3 ДІЕЛЕКТРИКИ



ТЕМА № 7

ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

- 7.1. Класифікація діелектриків
- 7.2. Основні відомості про будову і властивості полімерів
- 7.3. Лінійні полімери
- 7.4. Композиційні порошкові пластмаси і шаруваті пластики
- 7.5. Електроізоляційні компаунди
- 7.6. Неорганічні стекла
- 7.7. Ситали
- 7.8. Кераміка
 - 7.8.1. Загальні відомості
 - 7.8.2. Класифікація і властивості керамічних матеріалів

7.1. Класифікація діелектриків

У електронній техніці застосовують безліч різних діелектриків. За функціями, що вони виконують в апаратурі і приладах, їх можна підрозділити на електроізоляційні і конденсаторні матеріали (пасивні діелектрики) і керовані матеріали (активні діелектрики).

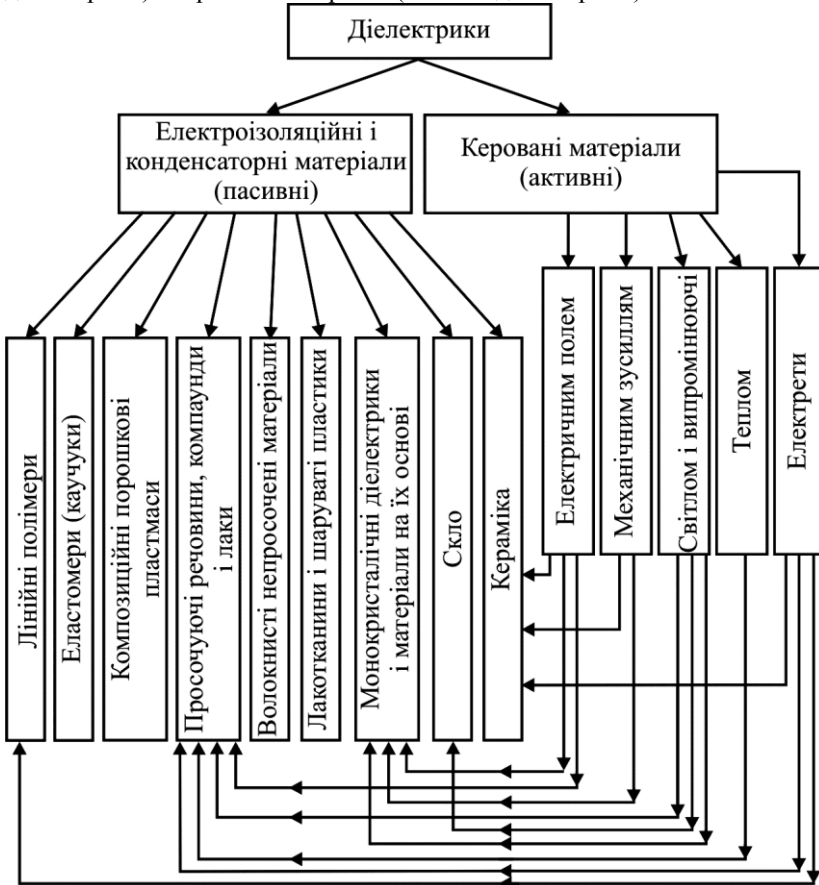


Рис. 3.1. Класифікація діелектриків

Електроізоляційні матеріали використовують для створення електричної ізоляції, яка відокремлює один від одного елементи схеми, що знаходяться під різними електричними потенціалами.

Застосування діелектриків в конденсаторах дозволяє набувати необхідних значень ємності, а в деяких випадках забезпечує певний

характер залежності цієї ємності від зовнішніх чинників. Діелектрик конденсатора може запасати, а потім віддавати в мережу електричну енергію. Іноді конденсатор використовують для розділення кіл постійного і змінного струмів і т.д.

Деякі діелектрики застосовують як для створення електричної ізоляції, так і як конденсаторні матеріали (наприклад, слюда, кераміка, скло, полістирольні і інші плівки). Проте вимоги до електроізоляційних і конденсаторних матеріалів істотно відрізняються. Якщо від електроізоляційного матеріалу потрібна невисока відносна діелектрична проникність і великий питомий опір, то діелектрик конденсатора повинен мати високе значення ϵ і мале значення $tg\delta$. Роль діелектрика в конденсаторі також не можна вважати активною, але конденсатор уже є функціональним елементом в електричній схемі.

Конденсатори з активними діелектриками можуть використовуватись для підсилення сигналів за потужністю, датчиків ряду фізичних процесів і генерації коливань. В кваліфікаційній схемі рис. 3.1 активні діелектрики у свою чергу поділяють за принципом управління.

Класифікацію діелектричних матеріалів здійснюють на основі особливостей їх будови і того стану в якому їх застосовують на практиці, а отже, на основі особливостей їх властивостей. До таких особливостей відносяться: інертна високополімерна структура пластичних у технології матеріалів – пластмас, високоеластичний стан інших полімерних матеріалів – еластомерів, волокниста структура, монокристалічність, полікристалічність, склоподібний стан або багатофазність. Із-за різноманітності застосування на практиці діелектриків, різноманітності їх властивостей і деяких традицій поділу матеріалів, що склалися історично, таку класифікацію не завжди вдається точно витримати.

7.2. Основні відомості про будову і властивості полімерів

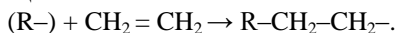
Реакції утворення полімерів. Переважна більшість органічних матеріалів, що використовуються для виготовлення електричної ізоляції, відносяться до групи полімерів. Полімерами називають високомолекулярні сполуки, молекули яких складаються з великого числа ланок, що повторюються – мономерів. Молекулярна маса полімера досягає 10^6 , а геометричні розміри молекул можуть бути настільки великі, що розчини цих речовин за властивостями наближаються до колоїдних систем.

Реакцію утворення полімеру з мономеру називають полімеризацією. В процесі полімеризації речовина може переходити із газоподібного або рідкого стану в стан досить густої рідини або твердий стан. Реакція полімеризації не супроводжується відщепленням яких-небудь

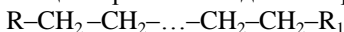
молекулярних побічних продуктів; при цій реакції полімер і мономер характеризуються однаковим елементним складом. Полімеризація сполук з подвійними зв'язками, як правило, протікає за ланцюговим механізмом. Для початку ланцюгової реакції необхідно, щоб в вихідній інертній масі зародилися активні частинки. У ланцюгових реакціях одна активна частинка залучає в реакцію тисячі неактивних молекул. Первинними активними центрами є вільні радикали і йони.

Радикали – це частини молекули, що утворюються при розриві електронної пари і містять неспарений електрон (наприклад, метил $\text{CH}_3\cdot$, феніл $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ і т. д.). Утворення первинних радикалів та йонів може відбуватися під дією теплоти, світла, різних йонізуючих випромінювань, спеціальних каталізаторів.

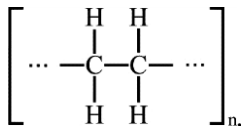
Розглянемо як приклад полімеризацію етилену ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), який в нормальних умовах знаходиться в газоподібному стані. Припустимо, що ініціатором полімеризації є деякий вільний радикал $\text{R}\cdot$, який маючи вільну валентність, володіє великою реакційною здатністю. Такий радикал приєднується до молекули етилену, розриває подвійний зв'язок, і цим самим перетворює її на новий радикал з вільним валентним зв'язком на кінці:



Комплекс, що утворився, дуже активний, і у свою чергу, здатний приєднати нову молекулу з утворенням довшого радикала. Реакція полімеризації продовжується до тих пір, поки не відбудеться обрив полімерного ланцюжка. У реакційній системі поблизу від полімерного ланцюга, що росте, може опинитися інший вільний радикал або другий полімерний ланцюг, що росте. Тоді відбувається їх з'єднання один з одним, і полімерний ланцюг припиняє подальше зростання:



Структурну формулу поліетилену можна записати в компактнішому вигляді:



де n – ступінь полімеризації, тобто число молекул мономера, які об'єднуються в молекулу полімеру. У міру збільшення n поліетилен стає все більш в'язкою рідиною, а при $n = 1250$ і молекулярній масі 35000 він представляє собою твердий діелектрик (молекулярна маса мономера C_2H_4 складає 28).

У реальних умовах полімерні матеріали – це суміші речовин з різним ступенем полімеризації, так що практично можна говорити ли-

ше про середній ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації багато в чому визначає можливості застосування полімерів (лаки, пластмаси, плівки, волокна, стекла).

Окрім реакції полімеризації можуть бути складніші випадки утворенні високомолекулярної сполуки. Наприклад, поліконденсація – реакція, пов’язана з перегруповуванням атомів полімерів і виділенням із сфери реакції води або іншої низькомолекулярної речовини.

Полімери, отримані шляхом поліконденсації, як правило, володіють заниженими електричними властивостями в порівнянні з матеріалами, отриманими за реакціями полімеризації. Основною причиною цього являється наявність в поліконденсаційних діелектриках залишків побічних низькомолекулярних речовин (води, кислот, спирту), які, розпадаючись на йони, збільшують провідність матеріалу. Крім того, молекули конденсаційних полімерів містять полярні групи, що підвищує їх кут діелектричних втрат і гігроскопічність.

Для деяких, порівняно давно одержаних високомолекулярних сполук, при всій різноманітності їх властивостей, в ужитку і технічній документації збереглася ще колишня назва штучних смол.

Шляхом поліконденсації отримують, наприклад, фенолоформальдегідні і поліефірні смоли. До речовин, які одержують за реакцією полімеризації, окрім поліетилену, відносяться полістирол, полівінілхлорид, поліізобутилен, поліметилматакрилат і ін.

Лінійні і просторові полімери. В залежності від просторової структури макромолекул полімери ділять на два основні типи – лінійні і просторові. У лінійних полімерах макромолекули являють собою ланцюгові послідовності ланок, які повторюються. При цьому відношення довжини молекули до її поперечних розмірів дуже велике і може бути близько 1000; так, молекула полістиролу має довжину $1,5 \cdot 10^{-6}$ м, а в діаметрі $1,5 \cdot 10^{-9}$ м; молекули каучуку і целюлози мають довжину $(4 \div 8) \cdot 10^{-7}$ м, а в діаметрі $(3 \div 7,5) \cdot 10^{-10}$ м.

У просторових полімерах макромолекули зв’язані в загальну сітку, що призводить до необмеженого зростання молекулярної маси, яка характеризує вже не окрему макромолекулу, а деяку область полімеру. В таких просторово-структурованих матеріалах окремі макромолекули втрачають індивідуальність. Тому іноді просторові полімери називають полімерними тілами.

Між властивостями лінійних і просторових полімерів є істотні відмінності.

Як правило, лінійні полімери порівняно гнучкі і еластичні, більшість з них при помірному підвищенні температури легко розм’якшується і розплавляється. Просторові полімери володіють ве-

ликою жорсткістю, розплавлення відбувається при високих температурах, а багато з них до досягнення температури плавлення руйнуються хімічно (згорають, обвуглюються і т. д.).

У зв'язку з цими властивостями лінійні полімери називають термопластичними матеріалами, а просторові – термореактивними.

Завдяки слабкій міжмолекулярній взаємодії лінійні полімери в більшості випадків володіють здатністю набухати і розчинятися у відповідних за складом розчинниках з утворенням в'язких розчинів, з яких потім отримують міцні плівки і волокна. Просторові полімери малорозчинні, а значна частина з них нерозчинна взагалі. Типовими просторовими полімерами є феноло-формальдегідні і епоксидні смоли, сильно вулканізований каучук (ебоніт).

Гнучкість і хімічний зв'язок. Висока гнучкість лінійних полімерів визначається двома однаково важливими чинниками – розміром макромолекул і природою хімічного зв'язку між атомами. Наприклад, в поліетилені, як і в інших насичених вуглеводнях, кожен атом вуглецю утворює чотири ковалентні зв'язки, направлені до кутів правильного тетраедра. Нормальний тетраедричний кут між зв'язками дорівнює $109^{\circ}28'$, і тому випрямлений ланцюг макромолекули поліетилену

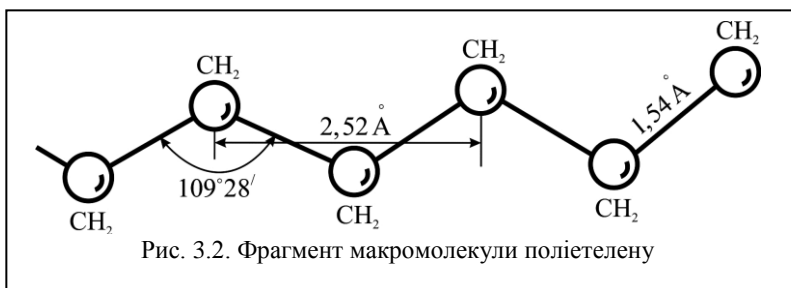


Рис. 3.2. Фрагмент макромолекули поліетилену

виглядає як змійка (рис. 3.2). Розтягнути таку змійку, не зруйнувавши її, не можна, оскільки ковалентні зв'язки мають певну довжину і спрямованість. Щоб змінити валентні кути ($109^{\circ}28'$) або довжину зв'язків ($0,154 \text{ нм}$), потрібна досить висока енергія. Проте ковалентні зв'язки між атомами вуглецю володіють циліндричною симетрією; при повороті однієї частини молекули відносно іншої навколо осі C–C перекриття електронних оболонок не змінюється, отже, не змінюється міцність зв'язків. Тому молекулярні “змійки” можуть згинатися за рахунок вільного обертання у вуглецевих вузлах без зміни валентних кутів чи довжини зв'язків і без затрати енергії. Міжмолекулярна взаємодія обмежує гнучкість полімерних макромолекул.

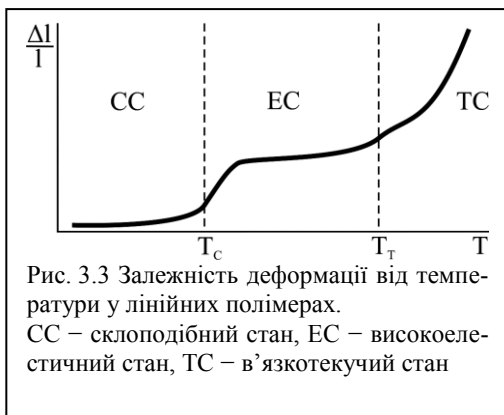
Теплові поштовхи не в стані викликати рух всієї макромолекули в структурі полімеру. Проте завдяки гнучкості молекулярних ланцюгів в тепловому русі можуть брати участь окремі ділянки макромолекули, які називають сегментами. Чим менший розмір сегментів, здатних до самостійного переміщення, тим більша гнучкість макромолекули. У лінійних полімерів сегменти зазвичай складаються з декількох десятків ланок. Сегментальна рухливість молекулярних ланцюгів є однією з причин релаксаційних діелектричних втрат у полімерах.

Структурні форми і фізичні стани полімерів. Макромолекули можуть бути регулярними і нерегулярними. Полімер побудований регулярно, якщо спостерігається дальній порядок в розташуванні ланок ланцюга. Гнучкі нерегулярні макромолекули мають тенденцію згортатися в сфероподібні структури, які називають *глобулами*. Поверхня глобули набагато менша поверхні витягнутої макромолекули, тому міжмолекулярна взаємодія при контакті глобул виявляється слабкою. Глобулярною структурою пояснюється низька міцність деяких органічних полімерів.

Жорстким полімерним ланцюгам важко згортатися в глобули. За рахунок сил міжмолекулярної взаємодії декілька сусідніх макромолекул можуть організуватися в пачки (пучки паралельних молекул). Полімери з гнучкими макромолекулами регулярної будови володіють здатністю утворювати кристалічну фазу, яка характеризується упорядкованим розташуванням молекул. У кристалічній фазі, зазвичай, спостерігається складання молекулярних ланцюгів, тобто їх вигин через певні інтервали під кутом 180° і вбудовування в площині у вигляді гармошки. При кристалізації сильно розведених розчинів можна отримати невеликі пластинчасті кристали деяких полімерів (наприклад, поліетилену).

У кристалічному полімері макромолекули щільно упаковані і їм важко проявляти свою гнучкість. Такі полімери зазвичай є жорсткими матеріалами з високим модулем пружності та низькою здатністю до деформацій.

Аморфні полімери характеризуються відсутністю тривимірного дальнього порядку в роз-



ташуванні макромолекул, хоч і в цьому випадку полімери не є повністю нерегульованими (наприклад, можливе утворення пачок або інших надмолекулярних структур). Залежно від температури аморфні полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах (рис. 3.3).

1. Склоподібний стан. Матеріал в цьому стані володіє крихкістю і при досить великих механічних напругах він лиш незначно деформується перед руйнуванням. Температуру, при якій полімер в процесі нагрівання перестає бути склоподібним і набуває високої еластичності або, навпаки, при якій в процесі охолодження він переходить в склоподібний стан, називають температурою склування (T_c).

2. Високоеластичний стан. У цьому стані матеріали при порівняно невеликій механічній нарузі володіють вельми великою пружною деформацією. Так, каучуки можуть розтягуватися майже в 10 разів. При подальшому нагріванні і досягненні температури T_T полімер переходить в стан текучості.

3. В'язкотекучий стан. Матеріал в цьому стані під впливом невеликих зусиль проявляє незворотню пластичну деформацію, що може бути використано для його технологічної обробки.

При пониженні температури лінійні полімери знов проходять через всі перераховані стадії. Перебування в тій або іншій стадії обумовлене зміною структури речовини і силами зчеплення між макромолекулами лінійних полімерів.

Просторові полімери на високій стадії полімеризації повністю інертні до змін температури навколишнього середовища.

Склад полімерних ланцюгів. За хімічним складом полімери можна розділити на органічні і елементоорганічні. До органічних полімерів відносять такі високомолекулярні сполуки, у яких головний ланцюг складається з вуглецю або комбінації вуглецю з киснем, азотом, сіркою і фосфором.

Елементоорганічними називають такі полімери, головний ланцюг яких не містить атомів вуглецю, але оточується органічними групами. Найбільш поширеними представниками цих матеріалів є кремнійорганічні сполуки.

Електричні властивості. Будова макромолекул багато в чому визначає електричні властивості полімерів. Всі хімічні зв'язки вуглецю з іншими елементами в тій чи іншій мірі полярні із-за відмінності атомів, що беруть участь у зв'язку. Сумарний дипольний момент молекули визначається векторною сумою дипольних моментів окремих зв'язків. Якщо молекула має симетричну будову, то дипольні моменти окремих зв'язків можуть врівноважувати один одного, завдяки чому сумарний дипольний момент дорівнює нулю.

Речовини з несиметрично побудованими ланками полімерних молекул є дипольними і зазвичай володіють гігроскопічністю, невисокими чи середніми електричними характеристиками. Високомолекулярні вуглеводні з симетрично побудованими молекулами практично неполярні або слабо полярні, гігроскопічність їх мізерно мала, тому вони мають мале значення тангенса кута діелектричних втрат і низьку питому провідність.

Нагрівостійкість. Більшість органічних полімерів можуть тривало працювати лише при температурах нижче 100°C. Вище за цю температуру, як правило, відбувається швидке теплове старіння матеріалу. Тому основною проблемою хімії високомолекулярних сполук завжди було створення більш нагрівостійких матеріалів при збереженні у них гнучкості, еластичності і інших характерних для органічних речовин властивостей. В даний час промисловістю випускаються досить нагрівостійкі високомолекулярні матеріали, наприклад, фторвмістні полімери, кремнійорганічні сполуки, полііміди.

7.3. Лінійні полімери

Матеріали з малими діелектричними втратами (неполярні).

До неполярних відносяться такі полімери, у яких мономерні ланки макромолекул не володіють дипольним моментом. Із матеріалів цієї групи найбільш важливе технічне значення мають поліетилен, полістирол, політетрафторетилен. Їх основні властивості наведені в табл. 3.1.

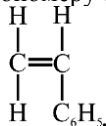
Таблиця 3.1. Основні властивості неполярних полімерів

Властивості	Поліетилен	Полістирол	Фторпласт-4
Питомий об'ємний опір, Ом·м	10^{14} – 10^{15}	10^{14} – 10^{16}	10^{14} – 10^{16}
Відносна діелектрична проникність	2,3–2,4	2,5–2,6	1,9–2,2
Тангенс кута діелектричних втрат при 10^6 Гц	0,0002–0,0005	0,0002–0,0004	0,0002–0,0003
Електрична міцність, МВ/м	40–150*	20–110*	40–250*
Нагрівостійкість, °С	105–130	75–80	≈300
*верхні границі для матеріалу у вигляді плівки.			

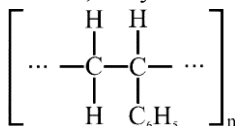
Поліетилен є продуктом полімеризації етилену у присутності каталізаторів. При полімеризації отримують поліетилени високого,

середнього і низького тиску, що відрізняються один від одного ступенем кристалічності і механічною міцністю. Так, якщо межа міцності при розтягуванні першого дорівнює в середньому 14 МПа, то другого і третього приблизно 30 МПа, відносні видовження при розриві відповідно 600 і 400%. Останнє показує, що поліетилен володіє порівняно великою еластичністю. Його відрізняє висока стійкість до дії кислот і лугів.

Полістирол отримують із мономеру стиrolу:

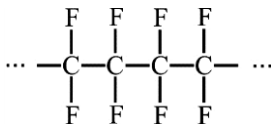


який є легкою безбарвною синтетичною рідиною з характерним запахом. Стирол легко полімеризується навіть при зберіганні на холоді. У темноті і за відсутності каталізаторів він поступово перетворюється на тверду, прозору і безбарвну, як скло, масу. Полістирол має будову:



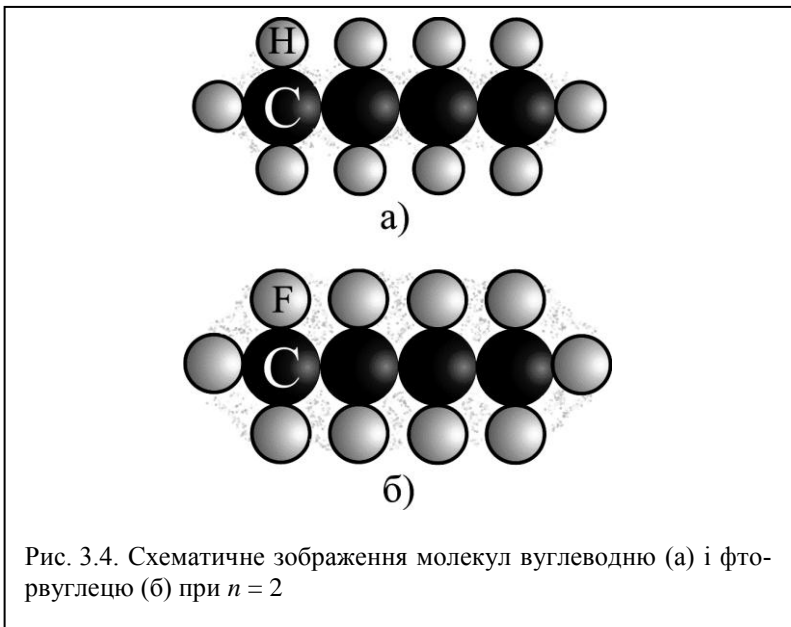
Для полістиролу середнє значення n може досягати 6000. З метою запобігання небажаній мимовільній полімеризації стиrolу під час зберігання до нього додають спеціальні речовини, що уповільнюють реакцію полімеризації. Такі речовини отримали назву інгібіторів. Нерівномірна полімеризація викликає появу внутрішньої механічної напруги в матеріалі. Тому в ряді випадків у виробів з полістиролу спостерігається тенденція до поступового утворення якнайтонших тріщин. Щоб запобігти цьому явищу і зменшити крихкість полістиролу, до нього іноді додають деякі види синтетичних каучуків.

Політетрафторетилен (ПТФЕ) називають фторопластом-4 (фторлоном-4). Його отримують шляхом полімеризації тетрафторетилену $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ (етилен, в молекулі якого всі чотири атоми водню заміщено атомами фтору). Макромолекула ПТФЕ має регулярну симетричну будову



Серед всіх органічних полімерів ПТФЕ виділяється високою нагрівостійкістю (біля 300 °С) і дуже високою стійкістю до дії хімічних реагентів. Так, на нього абсолютно не діють сірчана, соляна, азотна і

плавикова кислоти і т.п. Деяку дію на нього чинять лише розплавлені лужні метали і атомарний фтор при підвищених температурах. По стійкості до хімічно активних речовин ПТФЕ перевершує золото і платину. Він негорючий, не розчиняється ні в одному з відомих розчинників, практично неігроскопічний і не змочується водою й іншими рідинами.

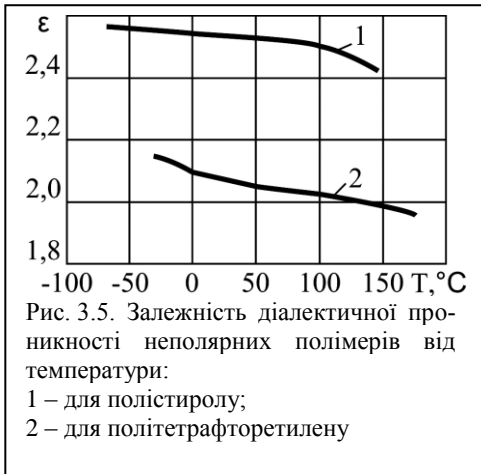


Високу нагрівостійкість і хімічну стійкість політетрафторетилену можна пояснити тим, що атоми фтору більші, ніж атоми водню. Тому вони створюють сильне поле, яке екранує вуглецевий скелет молекули від зовнішньої дії (рис. 3.4). Сама оболонка з атомів фтору також проявляє інертність по відношенню до зовнішніх дій із-за великої енергії зв'язку C–F.

При нагріванні до температури 415 °С ПТФЕ розкладається з виділенням отруйного газу – фтору. Але навіть при цій температурі полімер не переходить у в'язкотекучий стан. Тому звичайні методи формування термопластичних мас для ПТФЕ непридатні. Заздалегідь з порошку формують виріб певної форми шляхом пресування, а потім проводять спікання при температурі 360–380 °С.

Як видно з табл. 3.1, всі неполярні полімери характеризуються невеликою діелектричною проникністю, малими електричними втратами в діапазоні радіочастот, високою електричною міцністю і вельми

високим опором. Діелектрична проникність неполярних полімерів в основному визначається електронною поляризацією. Тому значення ϵ не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури (рис. 3.5), що відповідає зменшенню густини полімеру при нагріванні. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності неполярних



полімерів приблизно дорівнює подвоєному коефіцієнту лінійного розширення.

Завдяки високому питомому опору втрати на електропровідність у даних матеріалах за нормальних умов відіграють не основну роль. Розрахунок втрат на електропровідність дає для частоти 10^6 Гц $tg\delta = 10^{-10} \div 10^{-12}$, що дуже мало в порівнянні з експериментальними значеннями цього параметра. Звідси можна зробити висновок,

що навіть в неполярних полімерах головними є релаксаційні втрати, хоча і вони малі.

У всіх лінійних полімерах розрізняють два типи релаксаційних втрат: дипольно-сегментальні і дипольно-групові. Перший тип відображає існування специфічної форми теплових коливань, властивих високомолекулярним речовинам – взаємообумовлений рух великоштанових сегментів, який можна представити як вигинаючі коливання основного молекулярного ланцюга. Другий тип релаксацій обумовлений обертанням малих полярних груп, які містяться в бокових вітках макромолекул.

Діелектричні втрати в неполярних полімерах дуже чутливі до полярних домішок, таких як гідроксильні або карбонільні (CO) групи, які завжди присутні в технічних матеріалах в результаті часткового окиснення, захоплення каталізатора полімеризації та інших причин. Ретельним очищенням матеріалу вдається понизити релаксаційні втрати і досягти значень $tg\delta \approx 10^{-4}$.

Завдяки малим втратам неполярні полімери широко застосовуються в техніці високих і надвисоких частот. Поліетилен використовують в якості ізоляції телевізійних і радіочастотних кабелів.

Тонкі плівки з полістиролу і політетрафторетилену застосовують для виготовлення термостабільних високочастотних конденсаторів з високою ємністю і досить високим опором ізоляції. Цінною властивістю таких плівок є висока електрична міцність, що досягає 200–550 МВ/м.

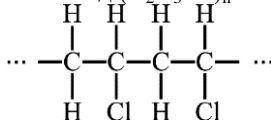
Поліетилен, завдяки хімічній інертності, використовується як допоміжний матеріал в технології напівпровідників. Зокрема, з нього виготовляють сполучні шланги в установках для очищення різних газів, трубопроводи для подачі і розливу особливо чистої води. Широко застосовується поліетиленовий посуд для зберігання чистих хімічних реактивів.

Матеріали з підвищеними діелектричними втратами (полярні). У полярних лінійних полімерів із-за асиметрії будови молекул сильно виражена дипольно-релаксаційна поляризація. Тому вони володіють пониженими електроізоляційними властивостями в порівнянні з неполярними полімерами, особливо на високих частотах. Найбільш поширеними матеріалами цієї групи є полівінілхлорид, поліетилентерефталат, поліметилметакрилат і поліамідні смоли. Їх властивості можна охарактеризувати наступними усередненими параметрами:

відносна діелектрична проникність	3–6
граничний об'ємний опір	10^{11} – 10^{14} Ом·м;
тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц	0,01–0,06;
електрична міцність	15–50 МВ/м.

Полівінілхлорид (ПВХ) – твердий продукт полімеризації газоподібного вінілхлориду $H_2C=CH-Cl$, що є етиленом, в молекулі якого один атом Н заміщений атомом Cl. Назва вінілхлорид походить від слова «вініл» для групи атомів $H_2C=CH-$ (стирол може бути названий вінілбензолом).

Полівінілхлорид має склад $(C_2H_3Cl)_n$ і таку будову:

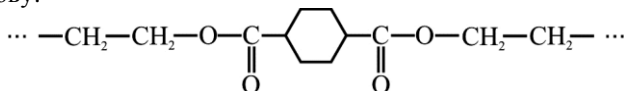


Завдяки сильним полярним молекулярним зв'язкам, що міцно зчіплюють молекулярні ланцюги, полівінілхлорид є твердим і негнучким матеріалом.

Для збільшення еластичності до ПВХ додають пластифікатори, в якості яких використовують органічні полярні рідини з високою точкою кипіння. Пластифікатор розсуває молекулярні ланцюги, ослаблює взаємодію між ними, завдяки чому макромолекули набувають можли-

вості перемішатися одна відносно іншої; іншими словами, пластифікатор відіграє роль своєрідного “молекулярного мастила”. Введення полярного пластифікатора погіршує електричні властивості полімеру.

Поліетилентерефталат (лавсан) – це термопластичний полімер, отриманий з етиленгліколю і терефталевої кислоти $C_6H_4(COOH)_2$, що має будову:



при молекулярній масі близько 30000. Він володіє значною механічною міцністю і достатньо високою температурою розм’якшення. Це – дипольний діелектрик.

Лавсан застосовують для виготовлення волокон, плівок і для інших цілей. При підвищених температурах він швидко окиснюється на повітрі, так що обробку розм’якшеного нагрівом матеріалу проводять в атмосфері нейтрального газу (азоту).

Поліамідні смоли також мають лінійну будову молекул і є термопластичними речовинами. Вони відрізняються високою механічною міцністю і еластичністю, розчинні лише в незначному числі розчинників (зокрема, в крезолі і розплавленому фенолі). Застосовують їх для виготовлення штучних волокон і пластичних мас. З цих смол особливо поширений капрон, будова якого:



Поліаміди старіють під дією світла, вологи, температурних змін. Це виявляється в погіршенні пластичності, зниженні механічної міцності. Поліамідам властива відносно висока гігроскопічність, легка реформованість при підвищених температурах.

Полярні полімери в порівнянні з неполярними характеризуються приблизно на два порядки більшим значенням $tg\delta$ і помітно меншим питомим об’ємним опором. Тому вони використовуються в основному як ізоляційні і конструкційні матеріали в діапазоні низьких частот. Наслідком полярності є сильна залежність питомого поверхневого опору від вологості навколишнього середовища.

Полівінілхлоридний пластикат отримав широке застосування у виробництві монтажних проводів завдяки гнучкості, достатній міцності і високій продуктивності накладання ізоляції. З неластифікованого ПВХ виготовляють вироби, здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Плівки з поліетилентерефталату (лавсану) використовують як несучу основу при виготовленні стрічки магнітного запису. З цього матеріалу можна отримувати тонкі плівки для ізоляції в обмотках трансформаторів, дроселів і подібних виробів, розрахованих на

робочу температуру $-60 \pm 150^\circ\text{C}$. Плівки з лавсану з найбільш високою механічною міцністю мають товщину близько 6,5 мкм. Конденсатори з таких плівок володіють більшою робочою температурою (до 150°C) в порівнянні з паперовими і менші останніх за розмірами.

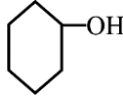
Органічне скло в основному застосовується як декоративний матеріал в електро-радіоапаратурі. Капрон, завдяки добрим термопластичним властивостям і високій механічній міцності, використовують у виробництві різних конструкційних деталей радіоапаратури (корпуси приладів, ручки і кнопки управління, клавіші перемикачів діапазонів, каркаси індуктивних котушок і т. п.). На основі поліамідів виготовляють емальлаки, що створюють міцні еластичні діелектричні покриття на металевих проводах.

7.4. Композиційні порошкові пластмаси і шаруваті пластики

Композиційні порошкові пластмаси, призначені для виготовлення виробів методом гарячого пресування або лиття під тиском, складаються із зв'язуючої речовини (штучні смоли – просторові і лінійні полімери) і наповнювачів (деревна мука, каолін, кварцовий пісок, азбестове або скляне волокно і т. д.). Крім того, в масу додають фарбники і для отримання якнайкращих технологічних властивостей – пластифікатори.

Наповнювач здешевлює пластмасу і в той же час покращує механічні характеристики виробу. У ряді випадків при введенні наповнювача (наприклад, кварцової муки, тальку і ін.) спостерігається поліпшення електричних властивостей діелектриків. При масовому виробництві виробів однакової форми і розмірів застосування пластичних мас забезпечує високу продуктивність праці.

Як зв'язуючу речовину використовують феноло-формальдегідні, крезоло-формальдегідні, карбамідо-формальдегідні, меламіно-формальдегідні, фурфурольні, кремнійорганічні і інші смоли. На основі цих смол з різними наповнювачами промисловість випускає більше 60 марок порошоків для виробництва деталей радіоелектронної апаратури.

Феноло-формальдегідні смоли отримують за допомогою нагрівання в закритому казані водяного розчину фенолу  і форма-

льдегіду $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ в присутності каталізатора. В результаті реакції по-

ліконденсації виділяється і осідає на дні котла коричнева маса, яка і є синтетичною смолою.

Феноло-формальдегідні смоли можуть бути виготовлені як терморективними, так і термопластичними. Якщо в реакції бере участь не менше одного моля формальдегіду на моль фенолу, виходить терморективна смола – бакеліт. При виготовленні бакеліту використовують лужний каталізатор, як правило аміак. В результаті в смоловарильному котлі з фенолу і формальдегіду виходить бакеліт в стадії А (резол); він володіє плавкістю (температура розм'якшення 55–80°C) і легко розчиняється в спирті.

При нагріванні резол піддається додатковій полімеризації і через стадію В (резитол), що володіє проміжними властивостями, переходить в кінцеву стадію С (резит). Для переходу із стадії А в стадію С необхідна температура не нижче 110–140°C. На відміну від бакеліту в стадії А, бакеліт в стадії С неплавкий (при нагріванні до високої температури він може лише обвуглитися і згоріти) і не розчиняється ні в спирті, ні в інших розчинах. Отже, бакеліт є типовою терморективною речовиною.

Бакеліт С володіє підвищеною механічною міцністю. Проте він мало еластичний і не відрізняється високою стійкістю до дії води. Негативною властивістю його є схильність до обвуглювання – утворення на поверхні слідів, які проводять електричний струм при дії поверхневих електричних розрядів. Бакеліт широко використовують при виготовленні композиційних пластмас.

Феноло-формальдегідні смоли, завдяки наявності в їх молекулах гідроксильних груп –ОН, полярні. Електричні властивості бакеліту в стадії А невисокі (ρ порядку 10^6 Ом·м). При запіканні смоли вони поліпшуються – для бакеліту в стадії С значення ρ складає близько 10^{11} Ом·м; $\epsilon = 4,5$; $tg\delta = 0,01$.

Крезоло-формальдегідні смоли ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) мають менш виражені полярні властивості в порівнянні з феноловими.

При заміні фенолу (у реакції з формальдегідом) аніліном $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ отримують аніліно-формальдегідні смоли. Їх полярні властивості виражені ще слабше, оскільки група -NH_2 менш полярна, ніж група -OH ; це сприяє зменшенню гігроскопічності.

Окрім перерахованих смол для виготовлення композиційних пластмас застосовують багато інших, у тому числі і кремнійорганічні смоли. Використання останніх дозволяє отримати пластмаси з нагрівоустійкістю 300°C і більше.

Пресування виробів з пластмас зазвичай проводять на гідравлічних пресах, що забезпечують створення достатньо великого тиску.

Якщо потрібний одночасно нагрів і тиск, то пластини преса або сама прес-форма забезпечуються електронагрівальним приладом.

Формування шляхом пресування використовується зазвичай при виготовленні виробів з термореактивних пластмас.

Лиття під тиском застосовують для отримання виробів з термопластичних пластмас. Матеріал підігрівують і розм'якшують поза прес-формою і потім вдавлюють в неї. Цей спосіб допустимий і для термореактивних матеріалів при малих кількостях прес-порошку, що засипається в бункер.

Найкращими електричними властивостями серед композиційних пластмас володіють матеріали на основі аніліно-формальдегідної смоли. Амінопласти цінні тим, що дозволяють надавати їм будь-яке яскраве забарвлення, тоді як феноло-формальдегідні пластмаси із-за темно-коричневого кольору самої смоли фарбують тільки в коричневий або чорний колір. Коричневий фарбник вводять, як правило, в прес-порошки з підвищеними електричними характеристиками.

Застосування композиційних пластмас в радіоелектроніці як електроізоляційні і чисто конструкційні матеріали дуже широке: з них виготовляють корпуси радіоприймачів, телевізорів, вимірювальних приладів, навушники, лампові панельки, головки кнопок, рукоятки, штепсельні роз'єми. Виготовлення таких виробів звичайною механічною обробкою було б вельми трудомістке, пресування з пластмаси дозволяє отримати їх за одну технологічну операцію.

Різновидом композиційних пластмас є шаруваті пластики, в яких у якості наповнювача використовують листові волокнисті матеріали. До шаруватих пластиків відносяться гетинакс і текстоліт.

Гетинакс отримують гарячим пресуванням паперу, просоченого феноло-формальдегідною смолою в стадії А або іншими смолами цього ж типу. Для виробництва використовується міцний і нагрівостійкий папір. Просочення проводять за допомогою водної суспензії формальдегідної смоли. Листи обробленого паперу після їх сушки збирають в пакети, і ці пакети пресують на гідравлічних пресах при температурі 160°C під тиском 10–12 МПа. Під час пресування смола спочатку розм'якшується, заповнюючи пори між листами і волокнами, а потім твердне, переходячи в неплавку стадію резиту. В результаті волокниста основа зв'язується в міцний монолітний матеріал.

Шарувата будова гетинаксу призводить до анізотропних властивостей. Так, питомий об'ємний опір гетинаксу уздовж шарів в 50–100 разів нижчий, ніж уперек; електрична міцність уздовж шарів в 5–8 разів нижча, ніж уперек.

Гетинакс належить до сильно полярних діелектриків, оскільки волокниста основа і просочуюча речовина володіють полярними властивостями. Його електрична міцність (перпендикулярно до шарів) складає близько 30 МВ/м, $\varepsilon = 6\div 7$, а $tg\delta = 0,04\div 0,08$ (на частоті 10^6 Гц).

Для виготовлення друкованих схем низькочастотних кіл радіоапаратури використовують фольгований гетинакс. Промисловістю випускається близько десяти марок такого матеріалу. Його облицьовують з одного або з двох боків електричною червоно-мідною фольгою за товшки 0,035–0,05 мм.

Текстоліт – пластик, аналогічний гетинаксу, але його виготовляють з просоченої бавовняної тканини.

7.5. Електроізоляційні компаунди

Компаундами називають суміші різних ізоляційних речовин (смола, ефірів, целюлози), які переводять в рідкий стан найчастіше шляхом розігрівання до достатньо високої температури; твердіння відбувається при охолодженні розплавленого компаунда. Такі компаунди часто називають термокомпаундами.

Для електронної апаратури, що складається з елементів, чутливих до дії підвищеної температури, великого значення набули компаунди, що тверднуть при кімнатній або дещо вищій температурі внаслідок полімеризації, що протікає завдяки спеціальним затверджувачам, що вводяться в їх склад.

За призначенням розрізняють дві основні групи компаундів: просочувальні та заливні. Останні використовують для заповнення порівняно великих порожнин, проміжків між різними деталями, захисту ізоляції від зволоження, збільшення пробивної напруги, поліпшення тепловідводу, підвищення механічної міцності і т.д.

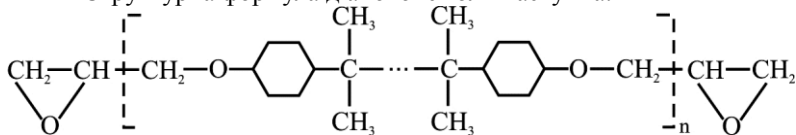
За властивостями компаунди підрозділяють на термопластичні та термореактивні. Термопластичні компаунди розм'якшуються при нагріванні (для просочення або заливки) і тверднуть при охолодженні. До їх числа відносяться бітумні компаунди. Бітумами називають групу нафтових аморфних термопластичних матеріалів, які є складними сумішами вуглеводнів.

Термореактивні компаунди необоротно тверднуть в результаті хімічних реакцій, що відбуваються в рідкому стані. Вони, як правило, володіють вищою нагрівостійкістю в порівнянні з термопластичними компаундами, оскільки при нагріванні вже не розм'якшуються. Проте заливка термореактивним компаундом практично виключає можливість ремонту деталі або приладу у разі їх пошкодження. До термореактивних належать компаунди на основі поліефірних, кремнійорганіч-

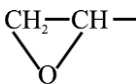
них і епоксидних смол. Найбільш широкого поширення в електронній техніці набули епоксидні компаунди, що відрізняються високою механічною міцністю, високою нагрівостійкістю, а також хорошими електричними властивостями. Ці компаунди є композиції на основі епоксидних смол і затверджувачів (різних хімічних сполук, що вступають в реакцію з функціональними групами епоксидних смол або є каталізаторами тверднення). Окрім смоли і затверджувача, в компаундах можуть бути пластифікатори, наповнювачі і т.д. В залежності від складу є компаунди, що затвердівають при кімнатній температурі або при підігріві.

Епоксидні смоли є продуктами поліконденсації хлорованих гліцеринів з двоатомними фенолами в лужному середовищі. Найбільш поширена смола, що отримується при взаємодії епіхлоргідрину гліцерину з дефенілопропаном (діаном), яку зазвичай називають діановою.

Структурна формула діанової смоли наступна:



Кінцеві групи:

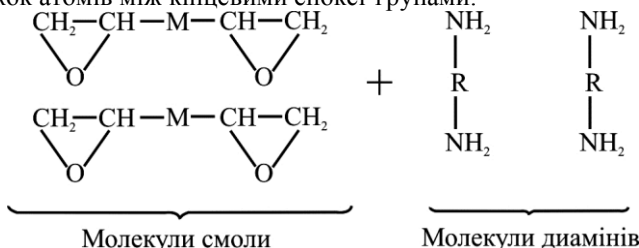


які називають епокси-групами, характерні для будь-якого різновиду епоксидної смоли. В залежності від кількісного співвідношення реагуючих компонентів і умов проведення реакції смоли, що утворюються, представляють собою забарвлені рідкі або густов'язкі продукти різної молекулярної маси.

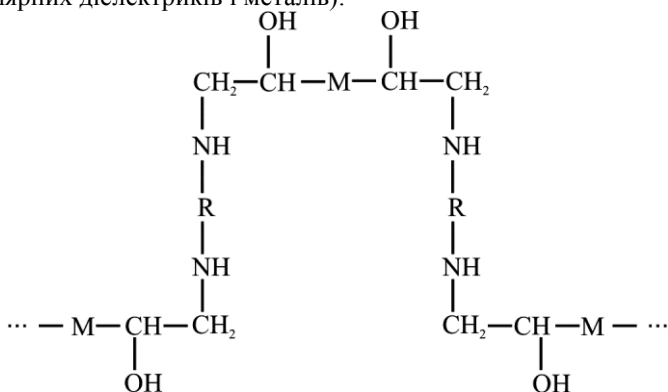
Епоксидна смола як така не володіє технічно необхідними властивостями і тому нецікава для практичного використання. Під впливом затверджувачів на холоді або при нагріванні епоксидні смоли зазнають таких хімічних змін, які робить їх цінними для практичного застосування.

Як затверджувачі зазвичай застосовують аміни або ангідриди кислот. Найбільш поширеними затверджувачами з амінів є гексаметилендіамін, поліаміни, метафенілендіамін і ін.; з ангідридів – малеїновий і фталевий. У разі застосування амінів тверднення епоксидної смоли протікає при нижчих температурах, тоді як використання ангідридів кислот вимагає нагрівання до температури вище 100°C.

Як приклад розглянемо процес тверднення при додаванні до епоксидної смоли діамінів, молекули яких містять по дві аміногрупи NH_2 . Спростимо структурну формулу смоли, позначивши через M весь ланцюжок атомів між кінцевими епоксі-групами:



Тверднення проходить з відщеплюванням водню від діамінів, «розкриття» кільця в епоксі-групах і появою у твердого компаунда гідроксильних груп $-\text{OH}$, що забезпечують значний захват (адгезію його до полярних діелектриків і металів):



Епоксидні компаунди володіють малим осіданням при твердненні, винятковою міцністю і вельми високими вологозахисними властивостями.

Компаунди широко застосовують для просочення і заливки окремих вузлів електро- і радіоапаратури, трансформаторів, дроселів, конденсаторів. Їх використовують також для герметизації і опресовування дискретних напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Деякі різновиди епоксидних компаундів володіють високою оптичною однорідністю і прозорістю до випромінювання у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра. Завдяки цим властивостям вони знаходять застосування як оптичні імерсійні середовища при виведенні випромінювання з світлодіодів.

7.6. Неорганічні стекла

7.6.1. Загальні відомості

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

За хімічним складом неорганічні стекла підрозділяють на елементарні, халькогенідні і оксидні. Властивості діелектриків проявляють лише оксидні стекла. Основу оксидного скла складає склоутворюючий оксид. До склоутворюючих оксидів належать SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Найбільшого поширення набули силікатні стекла (тобто на основі SiO_2) завдяки високій хімічній стійкості, а також дешевизні і доступності сировинних компонентів. Для надання силікатним стеклам певних фізичних властивостей, а також з технологічних міркувань до їх складу вводять оксиди різних металів (найчастіше – лужних і лужноземельних).

Сировиною для виготовлення скла служать наступні матеріали: кварцовий пісок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , вапняк CaCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, сульфат натрію Na_2SO_4 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борна кислота H_3BO_3 , сурик Pb_3O_4 , польовий шпат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ і ін.

Сировинні матеріали подрібнюють, відважують в потрібних співвідношеннях і ретельно перемішують; отриману при цьому шихту завантажують в скловарну пічку. В крупному виробництві застосовують ванні печі, а для отримання невеликої кількості скла з точно витриманим складом – горшкові печі. При нагріві шихта плавиться, летючі складові частини (H_2O , CO_2 , SO_2) з неї видаляються, а оксиди, що залишилися, хімічно реагують між собою, внаслідок чого утворюється однорідна скломаса, яка і йде на вироблення листового скла або скляних виробів.

Формування виробів зі скла здійснюють шляхом видування, центрального лиття, витяжки, пресування, відливання. 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 вироби володіють при цьому невисокою механічною міцністю.

У процесі охолодження сильно змінюється в'язкість скломаси. Для будь-якого скла на графіку температурної залежності в'язкості розрізняють дві характерні точки, що відповідають температурам текучості T_T і склування T_C . При температурах вище T_T у скла виявляються властивості текучості, типові для рідкого стану. В'язкість різного скла при температурі T_T приблизно однакова і дорівнює 10^8 Па·с. Темпера-

турі склування T_C , нижче за яку виявляється крихкість скла, відповідає в'язкість порядку 10^{12} Па·с.

Інтервал температур між T_T і T_C називають інтервалом розм'якшення, в якому скло володіє пластичними властивостями. Для більшості силікатних стекел, що застосовуються в техніці $T_C = 400\text{--}600^\circ\text{C}$, а $T_T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$, тобто інтервал розм'якшення складає декілька сотень градусів. Чим ширший інтервал розм'якшення, тим технологічніше скло, оскільки легше відформувати вироби необхідної форми.

Виготовлені скляні деталі піддають відпалу, щоб усунути небезпечну місцеву механічну напругу в склі, що виникла при швидкому і нерівномірному його охолодженні. При відпалі виріб нагрівають до деякої достатньо високої температури (температури відпалу), а потім поволі охолоджують.

7.6.2. Залежність властивостей стекел від їх хімічного складу

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

1. Нелужні стекла (відсутні оксиди натрію і калію). В цю групу входить чисто кварцове скло (плавлений кварц). Стекла даної групи володіють високою нагрівостійкістю, високими електричними властивостями, 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 стекел складається з двох підгруп; а) натрієві; б) калієві і калієво-натрієві. До цієї групи входить більшість звичайних стекел. Вони відрізняються зниженою нагрівостійкістю, легко обробляються при нагріві («технологічні»), але мають знижені електричні властивості.

3. Лужні стекла з високим вмістом важких оксидів (наприклад, силікатно-свинцеві і барієві). Ці стекла, володіючи задовільною обробкою, мають підвищені електричні властивості, що наближаються при нормальній температурі до електричних властивостей стекел першої групи.

Силікатне скло стійке до дії кислот, за винятком плавикової кислоти HF, яка їх розчиняє; стійкість цього скла до лугів значно менша.

Кварцове скло отримують з чистого двооксиду кремнію при температурах вище 1700°C . Така скломаса володіє дуже вузьким інтервалом розм'якшення і навіть при температурах вище 1700°C характеризується високою в'язкістю. Тому з неї вдається одержати вироби тільки простої конфігурації.

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

Кварцове скло володіє рядом чудових властивостей. Воно має найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення α_1 зі всіх відомих речовин взагалі; у решти скла в порівнянні з кварцовим склом значення α_1 в 10–20 разів більше. Кварцове скло володіє дуже високою межею міцності на стиснення (до 2100 МПа), яка в 4–5 разів перевищує межу міцності на стиснення інших стекл. Межа міцності при розтягуванні кварцового скла хоч і вища, ніж у інших стекл, але істотно нижча в порівнянні з межею міцності на стиснення. Вона складає близько 60 МПа.

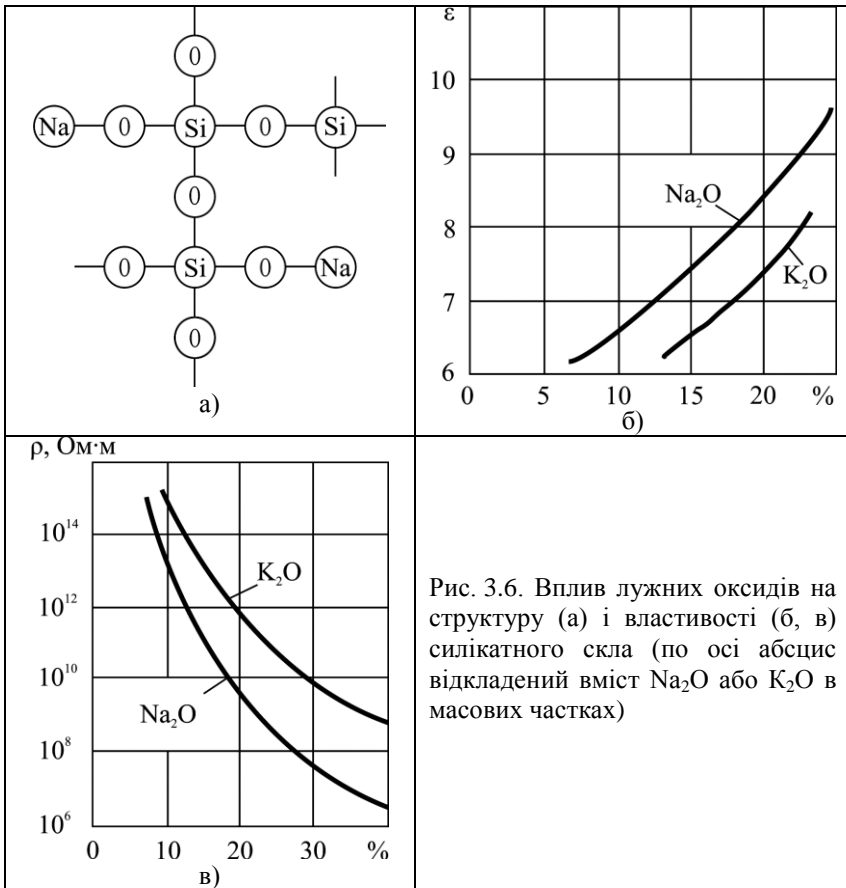
Висока механічна міцність в поєднанні з малим температурним коефіцієнтом лінійного розширення обумовлюють високу стійкість кварцового скла до теплових імпульсів. Нагріте до червоного кольору кварцове скло можна вмить занурювати в холодну воду, не викликаючи його руйнування. Завдяки високій нагрівостійкості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

Кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання в ультрафіолетовій, видимій і 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 і ін.

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

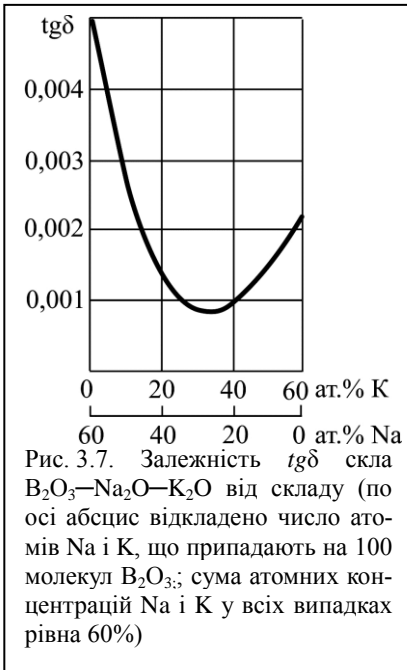
Для поліпшення технологічних характеристик (пониження температури варіння, розширення інтервалу розм'якшення) до складу скла вводять оксиди лужних металів. При цьому істотно погіршуються електричні властивості скла: знижується питомий опір, зростають діелектричні втрати. Негативний вплив лужних оксидів на електричні властивості силікатного скла обумовлений змінами в структурі матеріалу, що зводяться до розрихлення просторової сітки і утворення тушкових гілок (рис. 3.6, а). Розпушування кисневого каркасу (обрив зв'язків) викликає пониження температури розм'якшення скла. З іншого боку, слабо зв'язані лужні йони під дією теплового руху можуть зриватися з

мість закріплення і переміщатися з однієї комірки просторової сітки в іншу. При цьому посилюється йонно-релаксаційна поляризація, що супроводжується збільшенням діелектричної проникності (рис. 3.6, б) і тангенса кута діелектричних втрат. Одночасно спостерігається зменшення питомого опору матеріалу (рис. 3.6, в), оскільки зростає кількість йонів, що беруть участь в процесі електропровідності.



Зміна електричних властивостей скла при введенні в нього лужної домішки залежить від радіуса лужного йона. Чим менший радіус йонів, тим більша їх рухливість, тим більший їхній внесок в питому провідність матеріалу. Оскільки йон натрію має менший розмір, ніж

йон калію, негативний вплив Na_2O на електричні властивості скла позначається сильніше, ніж вплив K_2O .



Експериментально встановлено, що при однаковому вмісті двох різних лужних оксидів у складі скла його електричні властивості можуть бути значно кращі, ніж за наявності тільки одного лужного оксиду в кількості, рівного сумарному вмісту двох оксидів (рис. 3.7). Це явище називають нейтралізаційним, або полілужним ефектом.

Стекла, що містять у великих кількостях оксиди важких металів (барію, титану, свинцю), характеризуються малими втратами при значній домішці лужних оксидів. Атоми багатовалентного металу, вбудовуючись в структурну сітку скла, не утворюють тупикових гілок. Тому збільшення їх концентрації не призводить до зростання релаксаційних втрат. Більш того, ста-

ючи на місця існуючих обривів гілок, такі йони можуть з'єднати обірвані кінці і укріпити просторову сітку.

Діелектрична проникність всього скла збільшується з пониженням температури. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності різного технічного скла знаходиться в межах $(30\div 500)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Короткочасна електрична міцність стекел при електричному пробі мало залежить від їх складу, вирішальним виявляється вплив повітряних включень – міхурів. В однорідному електричному полі електрична міцність скла дуже велика і в деяких випадках може досягати 500 МВ/м.

У неоднорідному полі пробій скла у зв'язку з краєвим ефектом відбувається при значно нижчих напругах. При високих частотах (а при високих температурах також і при низьких частотах, і навіть при постійній напрузі) пробій скла носить тепловий характер.

7.6.3. Класифікація стекло за технічним призначенням

Електровакуумне скло. Визначальним параметром скла для виготовлення з нього балонів, ніжок і інших деталей електровакуумних приладів є температурний коефіцієнт лінійного розширення. Він має дуже важливе значення при паянні і зварці різного скла, при впаюванні металевго дроту або стрічки в скло. Значення a_l скла і матеріалів, що сполучаються з ним, повинні бути приблизно однаковими, оскільки інакше при зміні температури може відбутися розтріскування скла, а також порушення герметичності в місці введення металевго дроту в скло. Крім того, для високочастотних приладів використовують скло з низькими діелектричними втратами. Електровакуумне скло підрозділяють і маркують за чисельними значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення. Оскільки скло – це матеріал з малим значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, а у металів спостерігається закономірний зв'язок температури плавлення із значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, то в скло вдається впаювати тільки тугоплавкі метали або металеві сплави, у яких a_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. Температурний коефіцієнт лінійного розширення зростає при збільшенні вмісту лужних оксидів. У позначенні марки електровакуумного скла після букви С вказують значення a_l і серію розробки. Наприклад, марка С89-5 характеризує скло з $a_l = 89 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ серії 5.

Ізоляторне скло. Скло легко металізується і використовується в якості герметизованих ввідів в металеві корпуси різних приладів (конденсаторів, діодів, транзисторів і ін.). На рис. 3.8 зображені скляні ізолятори 1 з шаром срібла 2, припаяні до металевго кришки 3

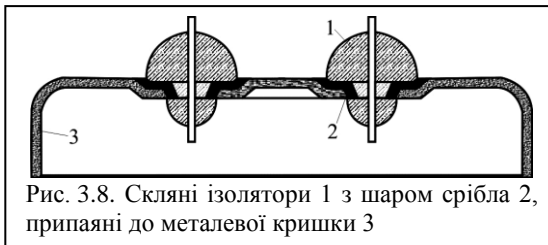


Рис. 3.8. Скляні ізолятори 1 з шаром срібла 2, припаяні до металевго кришки 3

герметизованого конденсатора. Іншим елементом ізоляції, що часто зустрічається в дискретних напівпровідникових приладах, є скляна буса, що ізолює металеві виводи приладу від корпусу, на якому розташований напівпровідниковий кристал з p - n -переходами.

Кольорове скло. Звичайне силікатне скло прозоре для випромінювання у видимій частині спектра. Деякі добавки надають склу від-

повідного забарвлення: CaO – синього, Cr_2O_3 – зеленого, MnO_2 – фіолетового і коричневого, UO_3 – жовтого і т.д., що використовується при виготовленні кольорового скла, світлофільтрів і ін.

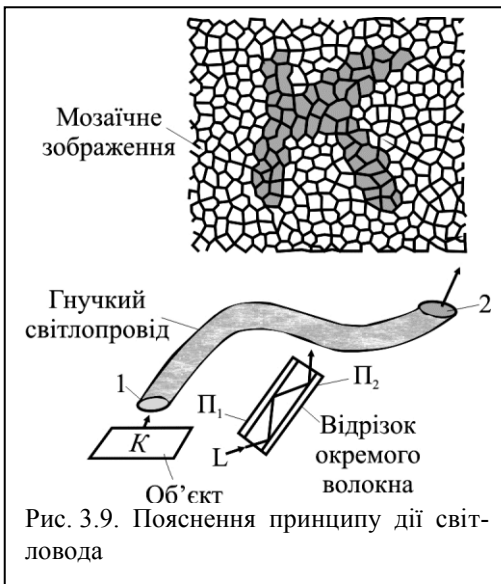
Лазерне скло. Скло може бути використане як робоче тіло в твердотільних лазерах. Генеруючими центрами є активні йони, рівномірно розподілені в діелектричній прозорій матриці. Як правило, в склі відсутні обмеження в розчинності активуючих добавок. На практиці найчастіше застосовують баритовий крон ($\text{BaO-K}_2\text{O-SiO}_2$), активовані йонами неодиму Nd^{3+} .

Основні переваги стекел, що використовуються в лазерах, перед монокристалом полягають у високій технологічності, оптичній однорідності, ізотропних властивостях. З скла порівняно легко виготовити однорідні стержні великого розміру, що необхідні для досягнення високої вихідної потужності лазерного випромінювання. Проте відсутність дальнього порядку викликає розширення ліній люмінесценції активованого скла. Наслідком цього є зниження ступеня монохроматичності вихідного випромінювання і збільшення порогової потужності оптичного накачування. До того ж скло в порівнянні з монокристалом володіє невисокою теплопровідністю, що створює додаткові труднощі для здійснення безперервного режиму генерації. Тому лазери на склі краще підходять для генерації імпульсів з високою енергією випромінювання.

Скловолокно. З розпавленої скломаси методом витяжки через фільтру з подальшим швидким намотуванням на барабан, що обертається, можна отримувати тонкі волокна, що володіють хорошою гнучкістю і підвищеною механічною міцністю. Велика гнучкість і міцність скловолокна пояснюється орієнтацією частинок поверхневого шару скла, що має місце при витягуванні скловолокна з розпавленої скломаси і його швидкому охолодженню. Вельми тонкі скляні волокна (діаметром 4–7 мкм) мають настільки високу гнучкість, що можуть оброблятися способами текстильної технології. З скляних ниток, скручених з окремих волокон, тчуть скляні тканини, стрічки і шланги.

Світловоди. Тонкі скляні волокна використовують для передачі світла між джерелом і приймачем випромінювання. Окремі волокна можуть бути сполучені в світлові кабелі (джугути) з внутрішніми міжволоконними світлоізолюючими покриттями. Сукупність методів і засобів передачі світлової інформації за допомогою якнайтонших волокон отримала назву волоконної оптики, яка є важливою складовою частиною оптоелектроніки.

Волоконні пристрої мають ряд переваг перед лінзовими. Вони відрізняються компактністю і надійністю. З їх допомогою можна здійснити поелементну передачу зображення з достатньо високою роздільною здатністю, причому передача зображення можлива по викривленому шляху. Істотним моментом є скритність передачі інформації і висока захищеність від перешкод оптичного каналу зв'язку, у якому самі волокна грають роль світловодів, тобто служать напрямляючими системами – каналізують світло від джерела до приймача інформації. Направляюча дія волокон досягається за рахунок ефекту багаторазового повного внутрішнього відбивання (рис. 3.9).



ний, зазнаватиме повного внутрішнього відбивання і, багато разів відбиваючись, піде уздовж волокна, як це показано на відрізку окремого волокна (рис. 3.9). Зображення цілого об'єкта, наприклад букви К на сторінці книги, може бути передане по пучку зігнутих волокон, якщо передавальний кінець світловода 1 поставити на освітлюваний по світловоду об'єкт; на приймальному кінці світловода 2 зображення буде мозаїчним, як це показано у верхній частині рис. 3.9. Світловий кабель діаметром 5–6 мм містить декілька сотень тисяч світлоізолюваних волокон.

Для передачі зображення використовують волокна діаметром 5–15 мкм. Щоб запобігти просочуванню світла з одного волокна в інше, їх забезпечують світлоізолюючою оболонкою, яку виготовляють зі скла з меншим показником заломлення, ніж у серцевині. Тоді світловий промінь L , падаючи з середовища, оптично гущішого (n_1 – більший), на поверхню розділу з середовищем, оптично менш гущим (n_2 – менший), під кутом, більшим за граничний,

Для правильної передачі зображення потрібна регулярна укладка волокон в джгуті, тобто відносне розташування волокон на його вхідному і вихідному торцях повинно бути однаковим.

За допомогою волоконних джгутів легко здійснити перетворення оптичного зображення, його кодування і дешифровку. Світлові кабелі з волокон з конічним перетином можуть підсилювати освітленість об'єктів за рахунок концентрації світлового потоку, зменшувати або збільшувати зображення.

Спеціальні технологічні прийоми (осадження плівок на підкладку, йонне легування, йонний обмін) дозволяють виготовити плоскі світловоди, які є основою оптичних інтегральних схем.

7.7. Ситали

Ситали – це склокристалічні матеріали, що отримуються шляхом майже повної стимульованої кристалізації скла спеціально підібраного складу. Вони займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Якщо до складу скла, схильного до кристалізації, ввести одну або декілька домішок 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 зі скломаси тими способами, що і зі звичайного скла. Потім його піддають частіше всього двоступінчастій термічній обробці при температурах 500–700°C і 900–1100°C. На першому ступені відбувається утворення зародків кристалізації, на другому – розвиток кристалічних фаз. Вміст кристалічних фаз до закінчення технологічного процесу досягає близько 95%, розміри оптимально розвинених кристалів складають 0,05–1 мкм. Зміна розмірів виробів при кристалізації не перевищує 1–2%.

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

Кристалізація скла може бути обумовлена фотохімічними і каталітичними процесами. У першому випадку центрами кристалізації служать найдрібніші частинки металів (срібла, золота, міді, алюмінію і ін.), що виділяються з відповідних оксидів, які входять до складу скла, під впливом опромінення з подальшою термообробкою для проявлення зображення. Для ініціювання фотохімічної реакції зазвичай використовують ультрафіолетове випромінювання. При термообробці відбувається утворення і ріст кристалітів навколо металевих частинок. Одно-

часно при проявленні матеріал набуває певного забарвлення. Склокристалічні матеріали, що отримуються у такий спосіб, називають фотоситалами. Якщо опромінювати не всю поверхню виробу, а лише певні ділянки, то можна викликати локальну кристалізацію в заданому об'ємі.

Технологія виготовлення ситалів спрощується якщо як катализатори кристалізації використовувати сполуки з обмеженою розчинністю в скломасі або такі, що легко кристалізуються з розплаву. До таких сполук належать TiO_2 , FeS , V_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 . При каталітичній кристалізації необхідність в попередньому опромінюванні відпадає. Отримані при цьому склокристалічні матеріали називають термоситалами. На вигляд ситали є щільними матеріалами від білого до коричнево-

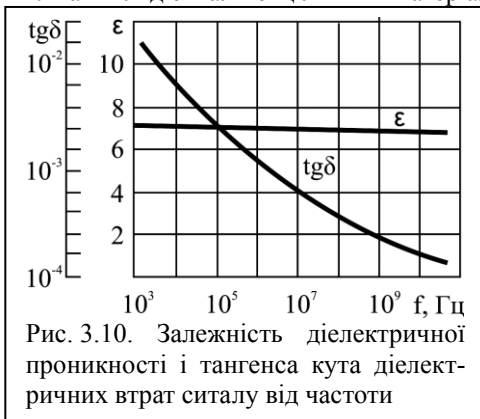


Рис. 3.10. Залежність діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат ситалу від частоти

го кольору. Вони відрізняються підвищеною механічною міцністю, можуть мати як дуже маленький, так і великий коефіцієнт лінійного розширення, високу теплопровідність і задовільні електричні характеристики. Механічна міцність їх мало змінюється при нагріванні до температури $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Типові залежності ϵ і $\text{tg}\delta$ від частоти для ситалів пока-

зані на рис. 3.10. Діелектричні втрати в ситалах багато в чому визначаються властивостями залишкової склоподібної фази.

Властивості ситалів

Густина.....	2300–2800 кг/м ³
Водопоглинання.....	0,01%
Температурний коефіцієнт лінійного розширення.....	$(12\text{--}120)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
Питома теплопровідність.....	0,8–2,5 Вт/(м·К)
Температура текучості.....	750–1350°C
Границя міцності при згинанні.....	50–260 МПа
Питомий об'ємний опір.....	$10^8\text{--}10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
Електрична міцність.....	25–75 МВ/м
Тангенс кута діелектричних втрат (на частоті 10^6 Гц).....	$(10\text{--}800)\cdot 10^{-4}$

Багато ситалів володіють високою хімічною стійкістю до дії сильних кислот (окрім HF) і лугів. Доступність сировини і проста технологія забезпечують невисоку вартість виробів.

За технічним призначенням ситали можна поділити на установні і конденсаторні. Установні ситали широко використовують як підкладки гібридних інтегральних мікросхем і дискретних пасивних елементів, деталей НВЧ-приладів і деяких типів електронних ламп. Істотною перевагою ситалових конденсаторів є підвищена електрична міцність в порівнянні з керамічними конденсаторами.

7.8. Кераміка

7.8.1. Загальні відомості

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

Слово «кераміка» походить від грецького «керамос», що означає «горщик глини». Раніше всі матеріали, що містять глину, називали керамічними. В даний час під словом «кераміка» розуміють не тільки матеріали, що містять глину, але і інші неорганічні матеріали, що володіють подібними властивостями. При виготовленні з них виробів потрібне високотемпературне випалювання.

Для сучасної радіоелектроніки важливе значення мають керамічні діелектрики, які мають ряд позитивних властивостей: висока нагрівостійкість, відсутність у більшості матеріалів гігроскопічності, хороші електричні характеристики при достатній механічній міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до дії випромінювання високої енергії. Сировина для виробництва основних радіокерамічних виробів є доступною і дешевою.

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

При масовому виробництві керамічних виробів основні операції технологічного процесу можуть бути повністю автоматизовані. Істотною перевагою керамічного виробництва є відсутність обмежень виготовлення виробів необхідної форми і 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 лі-

нійного розширення, механічна міцність – багато в чому залежать від особливостей кристалічної фази.

Склоподібна фаза представляє собою прошарками скла, що зв'язують кристалічну фазу. Технологічні властивості кераміки – температура кипіння, ступінь пластичності керамічної маси при формуванні – визначаються в основному кількістю склоподібної фази.

7.8.2. Класифікація і властивості керамічних матеріалів

Керамічні матеріали, що відносяться до діелектриків, по технічному призначенню можна підрозділити на установні і конденсаторні.

Установну 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 електричних печей і ін. Крім того, з кераміки виготовляють понад 50% всіх конденсаторів.

За електричними властивостями установну і конденсаторну кераміку поділяють на низькочастотну і високочастотну. З низькочастотних установних матеріалів найбільш поширений ізоляторний фарфор. Сировиною для його виготовлення служать спеціальні сорти глини, кварцовий пісок і лужний польовий шпат. При випаленні 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, що виникає за рахунок розплавлення польового шпату. Наявність склофази обумовлює низьку пористість і високу щільність фарфору, його водонепроникність, достатньо високу електричну і механічну міцність. Проте із-за великого вмісту лужних оксидів в склофазі матеріал володіє значними діелектричними втратами ($\text{tg}\delta = 10^{-2}$), що утруднює його використання на високих частотах.

Проміжне положення між високочастотними і низькочастотними діелектриками займає радіофарфор. Поліпшення його електричних властивостей в порівнянні з ізоляторним фарфором досягається шляхом введення до складу початкової шихти оксиду барію, що різко знижує діелектричні втрати і провідність склоподібною фази. На рис. 3.11 показані залежності питомого об'ємного опору від температури, з яких видно, що питомий опір радіофарфору 2 вищий на два порядки питомого опору ізоляторного фарфору 1.

У зв'язку з високим вмістом глини (до 40%) радіофарфор відзначається великою пластичністю маси, що дозволяє виготовляти з нього як дрібні, так і великогабаритні вироби.



випалення глинозему значно знижує усадкові коефіцієнти виробу. Застосування при випаленні глинозему спеціальних добавок, наприклад, борної кислоти, помітно підвищує вміст α -глинозему.

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

Таке поєднання властивостей багато в чому 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 випалення. В результаті вдається отримати щільну кераміку при невисоких температурах спікання (1360–1370°C).

Як установний матеріал великого поширення набув ультрафарфор УФ-46, що відрізняється простотою технології і високою пластичністю маси.

Матеріал УФ-53 при достатньо хорошій пластичності володіє вищими порівняно з УФ-46 електричними властивостями (рис. 3.12) і механічною міцністю і призначається для установних деталей і конденсаторів, до яких пред'являються підвищені вимоги.

Подальшим удосконаленням радіофарфору є ультрафарфор, що відноситься до групи матеріалів з високим вмістом глинозему (більше 80%).

Глинозем, або оксид алюмінію, існує у вигляді низькотемпературної γ - або високотемпературної α -модифікації. Кращими електричними властивостями володіє α - Al_2O_3 (корунд).

Глинозем, що використовується у виробництві радіокераміки, містить обидві модифікації, тому проводять попередню його обробку. Ця обробка зводиться до випалення його при температурі 1380–1420°C, коли γ -модифікація переходить в α -модифікацію з об'ємним стисненням до 14%. Попереднє

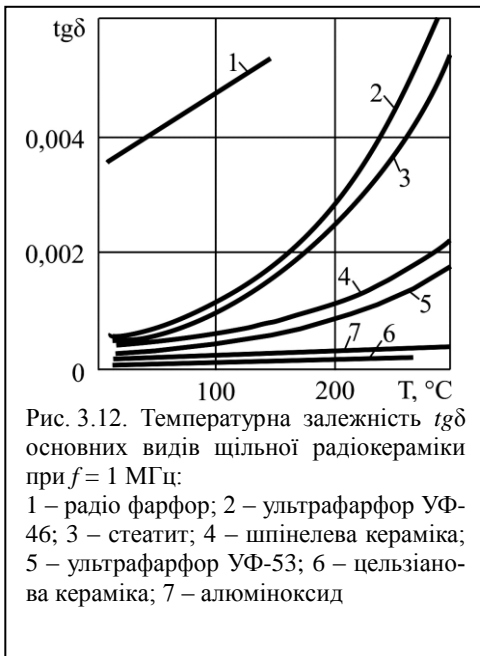


Рис. 3.12. Температурна залежність $tg\delta$ основних видів щільної радіокераміки при $f = 1$ МГц:

1 – радіо фарфор; 2 – ультрафарфор УФ-46; 3 – стеатит; 4 – шпінелева кераміка; 5 – ультрафарфор УФ-53; 6 – цельзіанова кераміка; 7 – алюмініксид

Корундова кераміка із вмістом глинозему 95–99% отримала назву алюмініксіду. Цей матеріал відрізняється низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот і при вищих температурах, володіє досить високою нагрівостійкістю (до 1600°C), а також великою механічною міцністю і хорошою теплопровідністю. Питома теплопровідність алюмініксіду в 10–20 разів вища, ніж у ізоляторного фарфору. Проте він має несприятливі технологічні характеристики, володіє високою абразивністю, непластичний, відрізняється високою темпе-

ратурою спікання (до 1750°C).

Кераміка з алюмініксіду використовується в якості вакуумцильних ізоляторів в напівпровідникових приладах і підкладок інтегральних мікросхем. Різновидом алюмініксіду є полікор, що володіє особливо щільною структурою (його густина близька до рентгенівської густини Al_2O_3). На відміну від звичайної корундової кераміки, полікор прозорий, тому його застосовують для виготовлення колб деяких спеціальних джерел світла. Завдяки високій густині полікору можна забезпечити високу чистоту обробки поверхні. Тому полікор є цінним матеріалом для осадження пасивних елементів гібридних інтегральних мікросхем.

Істотною перевагою керамічних підкладок в порівнянні зі скляними і ситаловими є їх висока теплопровідність. Швидкість відведення теплоти від тонкоплівкових елементів багато в чому визначає допустимі значення розсіюваної в них електричної потужності. Серед неметалічних матеріалів найбільш високою теплопровідністю (200–250 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) володіє оксид берилію. Кераміка на основі оксиду берилію (95–99% BeO) отримала назву брокериту. Її теплопровідність в 200–250 разів перевищує теплопровідність скла і склокристалічних

матеріалів. До того ж вона має високі електричні параметри: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоті 1 МГц). Металізація виробів з брокериту забезпечує отримання вакуумних спаїв кераміки з міддю і ковалом.

Крім підкладок для інтегральних мікросхем брокеритову кераміку застосовують в особливо потужних приладах НВЧ. Недоліком цього матеріалу є токсичність порошкоподібного BeO , що вимагає дотримання строгих заходів техніки безпеки на всіх етапах технологічного циклу виготовлення керамічних виробів.

Низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот володіє також цельзіанова, стеатитова і форстеритова кераміка. До складу цельзіанової кераміки входять заздалегідь синтезована сполука $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, названа цельзіаном, вуглекислий барій BaCO_3 і каолін ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), які при випаленні виробів утворюють додатково кристалічну фазу цельзіану і високобарієвого алюмініосилікатного скла.

Характерними особливостями цельзіанової кераміки є дуже низький температурний коефіцієнт лінійного розширення ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності ($6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) і підвищена в порівнянні з іншими керамічними матеріалами електрична міцність (до 45 МВ/м). У нормальних умовах переважає електронна електропровідність; йонна складова електропровідності стає значною лише при температурах понад 600°C .

Цельзіанову кераміку використовують для виготовлення каркасів високостабільних індуктивних котушок, ізоляторів і високочастотних конденсаторів великої реактивної потужності.

Технологічні характеристики цельзіанової кераміки достатньо сприятливі, маса пластична, температура її спікання невисока. Недоліком цельзіанової кераміки є порівняно невелика механічна міцність.

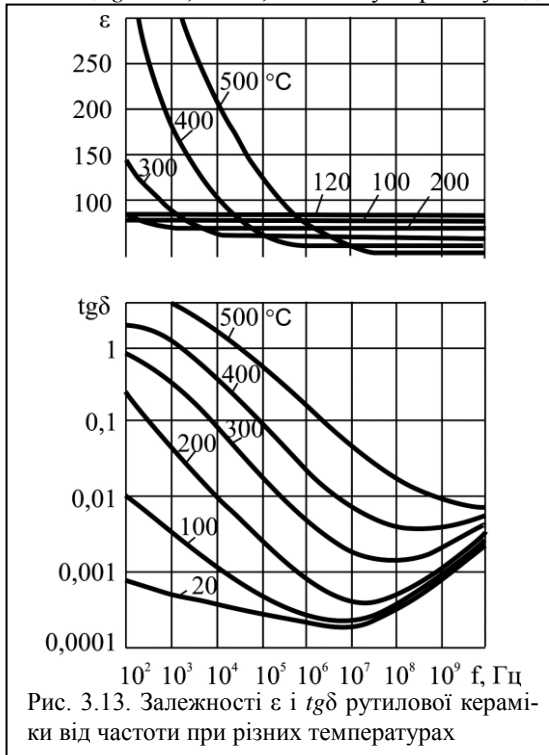
Стеатитову кераміку отримують на основі природного мінералу – тальку ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), який відрізняється високою пластичністю. Основною кристалічною фазою, що утворюється при випаленні заготовок, є клиноенстатит ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Перевагами стеатитової кераміки є мала і незначна усадка при випаленні (1,0–1,5%). Тому з неї можна виготовляти дрібні деталі з підвищеною точністю в розмірах. Стеатит застосовують в якості високочастотних ізоляторів, опорних плат, деталей корпусів напівпровідникових приладів, а також у вигляді пористої вакуумної кераміки для внутрілампових ізоляторів.

Недоліком стеатиту є невисока стійкість до різних змін температури і дуже вузький температурний інтервал спікання ($1330\text{--}1350^\circ\text{C}$). При низькій температурі випалення виріб виходить пористим із зни-

женою механічною міцністю. При перевищенні температури спостерігається різке зростання кількості рідкої фази, що супроводжується зниженням в'язкості. В результаті, вироби легко деформуються при випаленні.

Форстеритову кераміку ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) застосовують для виготовлення ізоляторів вакуумних і напівпровідникових приладів, коли потрібний вакуумщільний узгоджений спай з металом, що має високий температурний коефіцієнт лінійного розширення, наприклад з міддю.

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



Конденсаторну кераміку використовують відповідно для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів низької і високої напруги. Бажано, щоб всі конденсаторні матеріали мали можливо менше значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності.

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

Деякі властивості рутилової кераміки ілюструє рис. 3.13. З рисунка видно, що частотні залежності діелектричної проникності при різних температурах для рутилової

кераміки перетинаються і α_ϵ змінює знак. В області низьких частот і підвищених температур переважаючий вплив має йонно-релаксаційна поляризація з декількома видами релаксаторів; значення ϵ виявляється високим, а знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності – позитивним. При високих частотах головну роль відіграють електронна та йонна поляризації; при цьому знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності негативний. Те ж можна відзначити і для області низьких частот при невисоких температурах. З рис. 3.13 видно також, що значення $tg\delta$, незначні, при кімнатній температурі, істотно зростають при її збільшенні. При високих частотах температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат виражена слабо. Кераміка з великим вмістом рутилу або титанатів кальцію і стронцію характеризується зниженою електричною міцністю (8–12 МВ/м). Крім того, титанатова кераміка схильна до електрохімічного старіння при тривалій витримці під постійною напругою. Унаслідок високого негативною значення α_ϵ (від $-1500 \cdot 10^{-6}$ до $-3000 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ці матеріали використовуються для виготовлення лише таких конденсаторів, до яких не пред'являються вимоги температурної стабільності ємності.

Підвищення температурної стабільності властивостей матеріалів добиваються за рахунок зниження діелектричної проникності шляхом

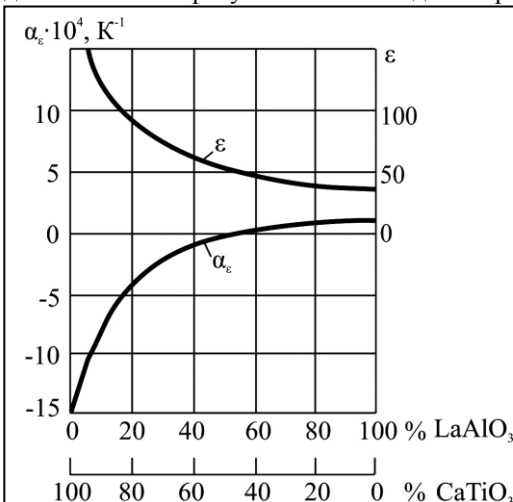


Рис. 3.14. Залежність діелектричної проникності і її температурного коефіцієнта від складу твердої розчину системи CaTiO_3 – LaAlO_3

введення до складу кераміки кристалотворюючого компонента з позитивним α_ϵ . Такі «титанатові» керамічні діелектрики іноді називають термокомпенсованими.

До цієї групи матеріалів відносяться титано-цирконієва кераміка (тверді розчини TiO_2 – ZrO_2 ; CaTiO_3 – CaZrO_3), лантанова кераміка системи LaAlO_3 – CaTiO_3 , станатна кераміка, в якій кристалічною фазою служать тверді розчини станату кальцію CaSnO_3 ; титанату ка-

льцію CaTiO_3 і цирконату кальцію CaZrO_3 . Змінюючи склад твердих розчинів, можна отримати дуже незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності як з позитивним, так і з негативним знаком (рис. 3.14). Кераміка на основі вказаних твердих розчинів використовується для виготовлення високочастотних термостабільних конденсаторів.

Слід зазначити, що у ряді випадків як конденсаторні матеріали застосовують і деякі інші види кераміки: ультрафарфор, стеатит, цельзіанову кераміку.

Основу низькочастотної конденсаторної кераміки складають титанат барію BaTiO_3 і тверді розчини з сегнетоелектричними властивостями. Завдяки властивій сегнетоелектрикам доменній поляризації конденсаторна сегнетокераміка володіє досить високою діелектричною проникністю ($\epsilon = 900 \div 8000$), яка, проте, не відрізняється температурною стабільністю і залежить також від частоти і напруженості електричного поля.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Поплавка Ю. М. Физика диэлектриков. – Киев, 1980.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Яким чином можна класифікувати діелектрики за їхніми властивостями і технічним призначенням?
2. Чим відрізняється реакція полімеризації від реакції поліконденсації?
3. Чим відрізняються властивості лінійних і просторових полімерів?
4. Які полімери використовуються як високочастотні діелектрики і чому?
5. Як і з якою метою виготовляють вироби із композиційних пластмас?

6. Які основні переваги епоксидних компаундів? Який механізм їх тверднення?
7. Які види стекел знайшли найбільш широке застосування в електронній техніці і для яких цілей?
8. В чому подібність і різниця між ситалом і склом? Яка технологія виготовлення ситалів і для яких цілей вони застосовуються?
9. Які операції технологічного циклу при виготовленні керамічних виробів? В чому переваги керамічного виробництва?
10. Наведіть приклади установних високочастотних керамічних діелектриків. Які найбільш характерні області їх застосування?
11. На яких принципах ґрунтується створення термостабільної конденсаторної кераміки?

**Тестові завдання до теми № 7
„ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”**

- 7.1. Поліетилен є твердим діелектриком при n більшим за:
 - 1) 1150;
 - 2) 1250;
 - 3) 1350;
 - 4) 1450.
- 7.2. Які з перелічених властивостей характерні для лінійних полімерів?
 - 1) гнучкі;
 - 2) еластичні;
 - 3) жорсткі;
 - 4) легко розм'якшуються.
- 7.3. Які з перелічених властивостей характерні для просторових полімерів?
 - 1) гнучкі;
 - 2) еластичні;
 - 3) жорсткі;
 - 4) легко розм'якшуються.
- 7.4. Електроізоляційні матеріали повинні мати такі властивості:
 - 1) високе значення діелектричної проникності ϵ ;
 - 2) невисоке значення діелектричної проникності ϵ ;
 - 3) великий питомий опір;
 - 4) невеликий питомий опір.
- 7.5. Діелектрик конденсатора повинен мати
 - 1) високе значення відносної діелектричної проникності ϵ ;
 - 2) невисоке значення відносної діелектричної проникності ϵ ;
 - 3) великий питомий опір;

- 4) мале значення $t\delta$.
- 7.6.** Молекулярна маса полімера досягає значення:
- 1) 10^3 ;
 - 2) 10^4 ;
 - 3) 10^5 ;
 - 4) 10^6 .
- 7.7.** Утворення первинних радикалів та йонів може відбуватися під дією:
- 1) теплоти;
 - 2) світла;
 - 3) йонізуючого випромінювання;
 - 4) спеціальних каталізаторів.
- 7.8.** Молекула полістиролу має довжину біля:
- 1) $1,5 \cdot 10^{-3}$ м;
 - 2) $1,5 \cdot 10^{-4}$ м;
 - 3) $1,5 \cdot 10^{-5}$ м;
 - 4) $1,5 \cdot 10^{-6}$ м.
- 7.9.** В поліетилені нормальний тетраедричний кут між зв'язками дорівнює:
- 1) $106^\circ 28'$;
 - 2) $107^\circ 28'$;
 - 3) $108^\circ 28'$;
 - 4) $109^\circ 28'$.
- 7.10.** В поліетилені довжина зв'язків між сусідніми атомами вуглецю становить:
- 1) 0,114 нм;
 - 2) 0,134 нм;
 - 3) 0,154 нм;
 - 4) 0,174 нм.
- 7.11.** В яких фізичних станах можуть знаходитися аморфні полімери залежно від температури?
- 1) склоподібному;
 - 2) високоеластичному;
 - 3) в'язкотекучому;
 - 4) кристалічному.
- 7.12.** Речовини, що уповільнюють реакцію полімеризації називають:
- 1) каталізаторами;
 - 2) тоталізаторами;
 - 3) трансцендентами;
 - 4) інгібіторами.
- 7.13.** При полімеризації отримують поліетилен:

- 1) високого тиску;
 - 2) середнього тиску;
 - 3) низького тиску;
 - 4) нормального тиску.
- 7.14.** Межа міцності при розтягуванні поліетилену високого тиску в середньому дорівнює:
- 1) 14 МПА;
 - 2) 20 МПА;
 - 3) 24 МПА;
 - 4) 30 МПА.
- 7.15.** Відносне видовження поліетилену високого тиску при розриві дорівнює:
- 1) 300%;
 - 2) 400%;
 - 3) 500%;
 - 4) 600%.
- 7.16.** Для полістиролу середнє значення n може доходити до
- 1) 2000;
 - 2) 4000;
 - 3) 6000;
 - 4) 8000.
- 7.17.** ПТФЕ стійкий при нагріванні до температури:
- 1) 200°C;
 - 2) 300°C;
 - 3) 400°C;
 - 4) 500°C.
- 7.18.** Які з перелічених властивостей характерні для ПТФЕ:
- 1) негорючий;
 - 2) гігроскопічний;
 - 3) не розчиняється ні в одному з відомих розчинників;
 - 4) стійкий до дії хімічних реагентів.
- 7.19.** При нагріванні до температури 415°C ПТФЕ розкладається з виділенням газу
- 1) H_2 ;
 - 2) H_2S ;
 - 3) F_2 ;
 - 4) Cl_2 .
- 7.20.** Значення діелектричної проникності неполярних полімерів ϵ
- 1) збільшується із зростанням частоти і температури;
 - 2) зменшується із зростанням частоти і температури;

- 3) не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури;
 - 4) не залежить від частоти і слабо збільшується з підвищенням температури.
- 7.21.** Температурний коефіцієнт діелектричної проникності неполярних полімерів більший за коефіцієнт лінійного розширення приблизно у:
- 1) 2 рази;
 - 2) 3 рази;
 - 3) 4 рази;
 - 4) 5 раз.
- 7.22.** Які з властивостей характерні для неполярних полімерів?
- 1) невелика діелектрична проникливість;
 - 2) малі електричні втрати в діапазоні радіочастот;
 - 3) висока електрична міцність;
 - 4) низький питомий опір;
 - 5) високий питомий опір.
- 7.23.** За призначенням розрізняють дві основні групи компаундів:
- 1) просочувальні;
 - 2) термопружні;
 - 3) термоактивні;
 - 4) заливні.
- 7.24.** За властивостями компаунди поділяють на:
- 1) термопластичні;
 - 2) термопружні;
 - 3) термоактивні;
 - 4) термореактивні.
- 7.25.** Якими з перелічених властивостей володіють епоксидні компаунди?
- 1) малою усадкою при твердненні;
 - 2) значною усадкою при твердненні;
 - 3) малою міцністю;
 - 4) високою міцністю;
 - 5) високими вологозахисними властивостями.
- 7.26.** Які з видів неорганічних стекел проявляють властивості діелектриків:
- 1) елементарні;
 - 2) халькогенідні;
 - 3) оксидні.
- 7.27.** Які з перелічених матеріалів служать сировиною для виготовлення скла?

- 1) $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$;
 - 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{H}_3\text{BO}_3$;
 - 3) $\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}_2$;
 - 4) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.
- 7.28.** Для одержання склоподібного стану матеріалу процес охолодження скломаси потрібно проводити:
- 1) повільно;
 - 2) швидко;
 - 3) швидкість процесу не впливає на якість матеріалу.
- 7.29.** В'язкість різного скла при температурі текучості T_T приблизно однакова і рівна:
- 1) 10^6 Па·с;
 - 2) 10^8 Па·с;
 - 3) 10^{10} Па·с;
 - 4) 10^{12} Па·с.
- 7.30.** Температурі оскляніння T_C , нижче за яку виявляється крихкість скла, відповідає в'язкість порядку
- 1) 10^6 Па·с;
 - 2) 10^8 Па·с;
 - 3) 10^{10} Па·с;
 - 4) 10^{12} Па·с.
- 7.31.** До дії яких з перелічених кислот стійке силікатне скло?
- 1) HNO_3 ;
 - 2) H_2SO_4 ;
 - 3) HF ;
 - 4) HCl .
- 7.32.** Кварцове скло має:
- 1) найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення α_l зі всіх відомих речовин взагалі;
 - 2) найбільше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення α_l зі всіх відомих речовин взагалі;
 - 3) дуже високу межу міцності на стиснення;
 - 4) дуже низьку межу міцності на стиснення.
- 7.33.** В якій області спектра кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання?
- 1) ультрафіолетовій;
 - 2) видимій;
 - 3) інфрачервоній до довжини хвилі близько 4 мкм;
 - 4) інфрачервоній до довжини хвилі близько 8 мкм.
- 7.34.** Якими з перелічених електричних властивостей володіє кварцове скло:

- 1) $\varepsilon = 3,8$;
 - 2) $\rho \geq 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
 - 3) $\rho \geq 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
 - 4) $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ – на частоті 10^6 Гц .
- 7.35.** Як змінюються технологічні характеристики скла при введенні в нього оксидів лужних металів?
- 1) знижується температури варки;
 - 2) підвищується температури варки;
 - 3) розширюється інтервал розм'якшення;
 - 4) звужується інтервал розм'якшення.
- 7.36.** Як змінюються електричні характеристики скла при введенні в нього оксидів лужних металів?
- 1) зростає питомий опір;
 - 2) знижується питомий опір;
 - 3) зростають діелектричні втрати;
 - 4) знижуються діелектричні втрати.
- 7.37.** У позначенні марки електровакуумного скла після букви С вказують:
- 1) рік виготовлення і серію розробки;
 - 2) межу міцності на стиснення і питомий опір;
 - 3) межу міцності при розтягуванні і діелектричну проникність;
 - 4) значення температурного коефіцієнта лінійного розширення і серію розробки.
- 7.38.** Які з добавок надають склу відповідного забарвлення?
- 1) CaO – зеленого;
 - 2) Cr_2O_3 – синього;
 - 3) UO_3 – жовтого;
 - 4) MnO_2 – фіолетового і коричневого.
- 7.39.** Для передачі зображення використовують волокна діаметром:
- 1) 5–15 нм;
 - 2) 5–15 мкм;
 - 3) 5–15 мм;
 - 4) 15–25 мм.
- 7.40.** Розміри оптимально розвинених кристалів у ситалів складають:
- 1) 0,05–1 нм;
 - 2) 0,05–1 мкм;
 - 3) 0,05–1 мм;
 - 4) 0,05–1 см.
- 7.41.** За технологією ситали поділяють на:
- 1) термоситали;

- 2) кріоситали;
 - 3) акваситали;
 - 4) фотоситали.
- 7.42.** До дії яких з перелічених речовин стійкі сітали?
- 1) NaOH;
 - 2) H₂SO₄;
 - 3) HF;
 - 4) HCl.
- 7.43.** Сітали відзначаються:
- 1) низькою теплопровідністю;
 - 2) високою теплопровідністю;
 - 3) низькою механічною міцністю;
 - 4) високою механічною міцністю;
 - 5) задовільними електричними характеристиками.
- 7.44.** Які з перелічених властивостей притаманні керамічним діелектрикам:
- 1) низька нагрівостійкість;
 - 2) достатня механічна міцність;
 - 3) хороші електричні характеристики;
 - 4) стабільність характеристик і надійність;
 - 5) стійкість до дії випромінювання високої енергії.
- 7.45.** За електричними властивостями керамічні матеріали поділяють на:
- 1) низькоомні;
 - 2) високоомні;
 - 3) низькочастотні;
 - 4) високочастотні.
- 7.46.** До високочастотних діелектриків відносять:
- 1) ізоляторний фарфор;
 - 2) радіофарфор;
 - 3) ультрафарфор.
- 7.47.** Як співвідносяться питомий опір ізоляторного фарфору і радіофарфору?
- 1) питомий опір ізоляторного фарфору на два порядки вищий питомого опору радіофарфору;
 - 2) питомий опір ізоляторного фарфору на порядок вищий питомого опору радіофарфору;
 - 3) питомий опір ізоляторного фарфору на два порядки менший питомого опору радіофарфору;
 - 4) питомий опір ізоляторного фарфору на порядок менший питомого опору радіофарфору;

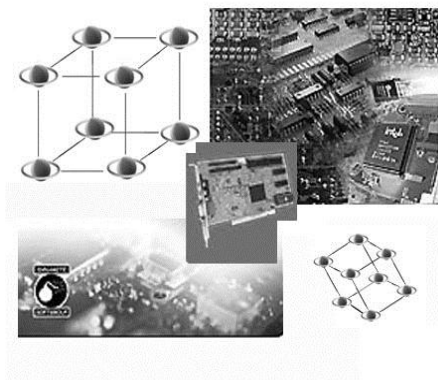
- 7.48.** Теплопровідність брокериту перевищує теплопровідність скла і склокристалічних матеріалів в
- 1) 10–50 раз;
 - 2) 50–100 разів;
 - 3) 100–150 разів;
 - 4) 200–250 разів.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 7
„ ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ ”**

- 7.1.** 1250;
- 7.2.** гнучкі;
еластичні;
легко розм'якшується;
- 7.3.** жорсткі;
- 7.4.** невисоке значення діелектричної проникності ϵ ;
великий питомий опір.
- 7.5.** високе значення діелектричної проникності ϵ ;
великий питомий опір;
мале значення $tg\delta$;
- 7.6.** 10^6 ;
- 7.7.** теплоти;
світла;
йонізуючого випромінювання;
спеціальних каталізаторів.
- 7.8.** $1,5 \cdot 10^{-6}$ м;
- 7.9.** $109^\circ 28'$;
- 7.10.** 0,154 нм;
- 7.11.** склоподібному;
високоеластичному;
вязкотекучому;
- 7.12.** інгібіторами;
- 7.13.** високого тиску;
середнього тиску;
низького тиску;
- 7.14.** 14 МПа;
- 7.15.** 600%;
- 7.16.** 6000;
- 7.17.** 300°C ;
- 7.18.** негорючий;
не розчиняється ні в одному з відомих розчинників;
стійкий до дії хімічних реагентів;

- 7.19. F_2 ;
- 7.20. не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури;
- 7.21. 2 рази;
- 7.22. невелика діелектрична проникливість;
малі електричні втрати в діапазоні радіочастот;
висока електрична міцність;
високий питомий опір.
- 7.23. просочувальні;
залівні.
- 7.24. термопластичні;
термореактивні.
- 7.25. малою усадкою при твердненні;
високою міцністю;
високими вологозахисними властивостями;
- 7.26. оксидні;
- 7.27. SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 ;
 Na_2SO_4 , $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3 ;
 Pb_3O_4 , $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O_2$;
 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$;
- 7.28. швидко;
- 7.29. 10^8 Па·с;
- 7.30. 10^{12} Па·с;
- 7.31. HNO_3 ;
 H_2SO_4 ;
 HCl .
- 7.32. найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення α_t зі всіх відомих речовин взагалі;
дуже високу межу міцності на стиснення;
- 7.33. ультрафіолетовій;
видимій;
інфрачервоній до довжини хвилі близько 4 мкм;
- 7.34. $\epsilon = 3,8$;
 $\rho \geq 10^{16}$ Ом·м;
 $tg\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ – на частоті 10^6 Гц;
- 7.35. знижується температури варки;
розширюється інтервал розм'якшення;
- 7.36. знижується питомий опір;
зростають діелектричні втрати;
- 7.37. значення температурного коефіцієнта лінійного розширення і серію розробки;

- 7.38. UO_3 – жовтого;
 MnO_2 – фіолетового і коричневого;
- 7.39. 5–15 мкм;
- 7.40. 0,05–1 мкм;
- 7.41. термосітали;
фотосітали
- 7.42. H_2SO_4 ;
 HCl ;
- 7.43. підвищеною механічною міцністю;
високою теплопровідністю;
задовільними електричними характеристиками;
- 7.44. достатня механічна міцність;
хороші електричні характеристики;
стабільність характеристик і надійність;
стійкість до дії випромінювання високої енергії;
- 7.45. низькочастотні;
високочастотні;
- 7.46. ультрафарфор;
- 7.47. питомий опір ізоляторного фарфору на два порядки вищий питомого опору радіофарфору;
- 7.48. 200–250 разів;

**ТЕМА № 8****АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ**

- 8.1. Класифікація активних діелектриків
- 8.2. Сегнетоелектрики
 - 8.2.1. Основні властивості
 - 8.2.2. Класифікація сегнетоелектриків
 - 8.2.3. Мікроскопічний механізм спонтанної поляризації
 - 8.2.4. Застосування сегнетоелектриків
- 8.3. П'єзоелектрики
- 8.4. Піроелектрики
- 8.5. Електрети
- 8.6. Рідкі кристали
- 8.7. Матеріали для твердотільних лазерів

8.1. Класифікація активних діелектриків

Активними називають діелектрики, властивостями яких можна управляти за допомогою зовнішніх енергетичних впливів і використовувати ці матеріали для створення функціональних елементів електроніки. Активні діелектрики дозволяють здійснити генерацію, підсилення, модуляцію електричних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації. У міру нарощування складності електронної апаратури і переходу до функціональної електроніки роль і значення активних матеріалів при вирішенні найважливіших наукових і технічних задач безперервно зростають.

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

Властивостями активних діелектриків можуть володіти не тільки тверді, але також 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 виявляє свою активність лише завдяки наявності в них спонтанної або стійкої залишкової поляризації. Однак поляризований початковий стан не є обов'язковою умовою прояву активності матеріалу при зовнішніх впливах. Строго класифікувати активні діелектрики досить важко. До того ж різкої межі між активними і пасивними діелектриками не існує. Один і той же матеріал в різних умовах його експлуатації може виконувати або пасивні функції ізолятора або конденсатора, або активні функції управляючого або перетворюючого елемента.

Залежно від технічного призначення суттєво різні і вимоги до матеріалів. Так, одна з головних вимог, що пред'являються до пасивних діелектриків, полягає в збереженні стабільності властивостей при зовнішніх впливах. В той же час вимоги до активного матеріалу цілком протилежні: чим сильніше змінюються його властивості при зовнішніх збуреннях, тим краще може виконувати активний елемент функції управління або перетворення інформації, що поступає.

В більшості випадків активні діелектрики класифікують по роду фізичних ефектів, які можна використовувати для управління властивостями матеріалів. Однак така класифікація, хоч і є цілком логічною і обґрунтованою, все ж таки не дозволяє чітко відокремити одну групу матеріалів від іншої. Це пов'язано з тим, що багато матеріалів прояв-

ляють високу чутливість по відношенню до декількох видів енергетичних впливів. Найбільшою універсальністю у цьому плані характеризуються сегнетоелектрики, які поєднують у собі властивості п'єзо- і піроелектриків, електрооптичних і нелінійно-оптичних матеріалів. Вони можуть виступати і як електрети. Разом з тим, сегнетоелектрики володіють рядом специфічних властивостей. Найважливішою з них є нелінійна зміна поляризованості при дії електричного поля. Ця обставина дозволяє виділити сегнетоелектрики в самостійну групу активних діелектриків. Те ж саме можна сказати і про рідкі кристали, специфікою яких є анізотропія властивостей і висока структурна рухливість молекул, що виявляється в багатьох оптичних ефектах, невластивих іншим речовинам.

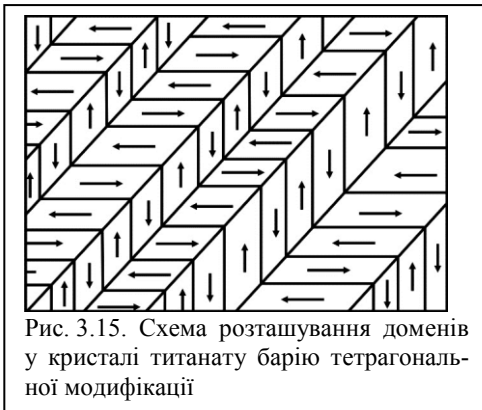
Зі всього різноманіття активних діелектриків будемо розглядати лише ті, які знайшли найбільш широке практичне застосування.

8.2. Сегнетоелектрики

8.2.1. Основні властивості

Сегнетоелектриками називають речовини, що володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля.

При відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру. Доменні – це макроскопічні області, що володіють спонтанною (мимовільною) поляризацією, яка виникає під впливом внутрішніх процесів в діелектрику. Напрями електричних моментів у різних доменів різні. Тому сумарна поляризованість зразка загалом може бути рівна нулю. В принципі, якщо кристал має малі розміри, то він може складатися всього лише з одного домена. Проте великі зразки завжди розбиваються на безліч доменів, оскільки односторонній стан енергетично невигідний. Розбиття на домени зменшує електростатичну енергію сегнетоелектрика.



У монокристалі відносна орієнтації електричних моментів доменів визначається симетрією кристалічної ґратки. Наприклад, в тет-

рагональній модифікації титанату барію (BaTiO_3) можливі шість напрямів спонтанної поляризованості: антипаралельних або перпендикулярних один одному. Відповідно для цього випадку розрізняють 180-градусні і 90-градусні доменні границі. Типова доменна структура для сегнетоелектриків такого типу показана на рис. 3.15. Енергетично найбільш вигідною є така структура, при якій забезпечується електрична нейтральність доменних границь, тобто проекція вектора поляризації на границю з боку одного домена повинна бути рівна по довжині і протилежна по напрямку проекції вектора поляризації з боку сусіднього домена. З цієї причини електричні моменти доменів орієнтуються за принципом «голова до хвоста». Встановлено, що лінійні розміри доменів складають від 10^{-4} до 10^{-1} см.

Зовнішнє електричне поле змінює напрями електричних моментів доменів, що створює ефект дуже сильної поляризації. Цим пояснюються властиві сегнетоелектрикам надвисокі значенні діелектричної проникності (до сотень тисяч). Доменна поляризація пов'язана з процесами зародження і росту нових доменів за рахунок зміщення доменних границь, які у результаті спричиняють переорієнтацію вектора спонтанної поляризованості у напрямі зовнішнього електричного поля.

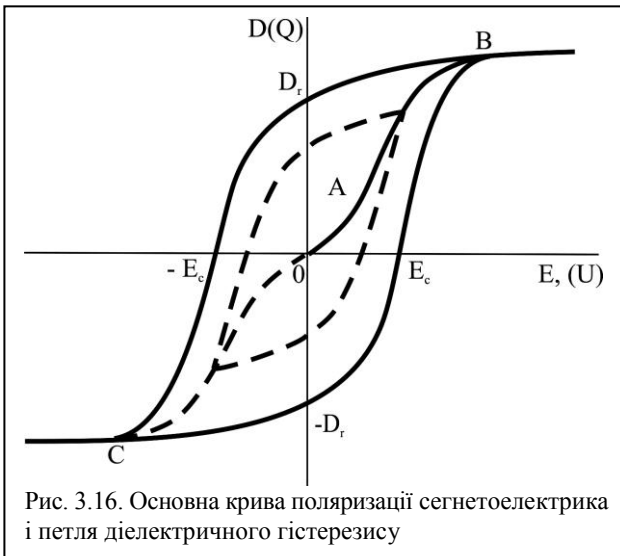


Рис. 3.16. Основна крива поляризації сегнетоелектрика і петля діелектричного гістерезису

Наслідком доменної будови сегнетоелектриків є нелінійна залежність їх електричної індукції від напруженості електричного поля, яка показана на рис. 3.16. При дії слабого електричного поля зв'язок між D і E носить приблизно лінійний характер (ділянка OA). На цій

ділянци переважають процеси оборотного зміщення (флуктуації) доменних границь. В області сильніших полів (область А В) зміщення доменних границь носить незворотний характер. При цьому розростаються домени з переважаючою орієнтацією, в яких вектор спонтанної поляризації утворює найменший кут із напрямом поля. При деякій напруженості поля, що відповідає точці В, всі домени виявляються орієнтованими в напрямку поля. Наступає стан технічного насичення. У монокристалах стан технічного насичення відповідає однодоменному стану. Деяке зростання індукції в сегнетоелектрику на ділянці технічного насичення обумовлене процесами індукованої поляризації. Її роль посилюється із підвищенням температури. Криву ОАВ називають основною кривою поляризації сегнетоелектрика (крива заряду сегнетоелектричного конденсатора).

Якщо в поляризованому до насичення зразку зменшити напруженість поля до нуля, то індукція не буде дорівнювати нулю, а прийме деяке залишкове значення D_r . При дії поля протилежної полярності індукція швидко зменшується і при деякій напруженості поля змінює свій напрям. Подальше збільшення напруженості поля знову переводить зразок в стан технічного насичення (точка С). Звідси випливає, що переполіаризація сегнетоелектрика в змінних полях супроводжується діелектричним гістерезисом. Напруженість поля E_c , при якій індукція проходить через нуль, називається коерцитивною силою.

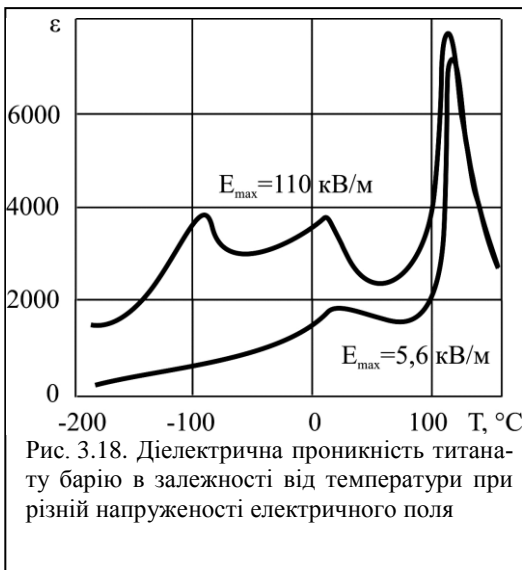
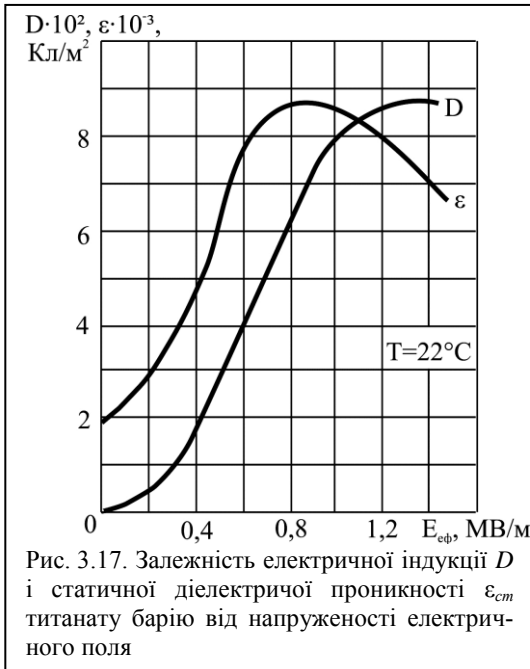
Діелектричний гістерезис обумовлений необоротним зміщенням доменних границь під дією поля і свідчить про додатковий механізм діелектричних втрат, пов'язаних з затратами енергії на орієнтацію доменів. Площа петлі гістерезису пропорційна енергії, що розсіюється в діелектрику за один період. Унаслідок втрат на гістерезис сегнетоелектрики характеризуються дуже великим тангенсом кута діелектричних втрат, який в типових випадках приймає значення близько 0,1.

Сукупність вершин петель гістерезису, отриманих при різних значеннях амплітуди змінного поля, утворює основну криву поляризації сегнетоелектрика (рис. 3.16).

Нелінійність поляризації по відношенню до поля і наявність гістерезису обумовлюють залежність діелектричної проникності і ємності сегнетоелектричного конденсатора від режиму роботи. Для характеристики властивостей матеріалу в різних умовах роботи нелінійного елемента використовують поняття статичної, реверсивної, ефективної та інших діелектричних проникностей.

Статична діелектрична проникність ϵ_{cm} визначається по основній кривій поляризації сегнетоелектрика:

$$\epsilon_{cm} = D/(\epsilon_0 E) = 1 + P/(\epsilon_0 E) \approx P/(\epsilon_0 E).$$



Реверсивна діелектрична проникність ϵ_p характеризує зміну поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасній дії постійного поля.

Ефективну діелектричну проникність $\epsilon_{эф}$, як і ефективну ємність конденсатора, визначають за діючим значенням струму I (несинусоїдального), що проходить в колі з нелінійним елементом при заданій напрузі U з кутовою частотою ω :

$$\epsilon_{эф} \approx C_{эф} = I/\omega U.$$

Діелектричну проникність, яку вимірюють в дуже слабких електричних полях, називають початковою.

На рис. 3.17 показана типова для сегнетоелектриків залежність статичної діелектричної проникності від напруженості поля.

Специфічні властивості сегнетоелектриків виявляються лише в певному діапазоні температур. В процесі нагрівання вище деякої температури відбувається роз-

пад доменної структури, і сегнетоелектрик переходить в параелектричний стан. Температура T_K такого фазового переходу отримала назву сегнетоелектричної точки Кюрі. У точці Кюрі спонтанна поляризованість зникає, а діелектрична проникність досягає свого максимального значення.

На рис. 3.18 наведена залежність ϵ титанату барію від температури. З рисунка видно, що при температурі порядку 120°C наявна ясно виражена точка Кюрі, нижче якої матеріал володіє сегнетоелектричними властивостями, хоча в ньому і спостерігаються додаткові структурні зміни (вторинні максимуми на кривих).

Перехід сегнетоелектрика в параелектричний стан супроводжується різким зменшенням $t\delta$, оскільки зникають втрати на гістерезис.

8.2.2. Класифікація сегнетоелектриків

В даний час відомо декілька сотень сполук, що володіють властивостями сегнетоелектриків. Групу сегнетоелектричних матеріалів суттєво доповнюють і розширюють тверді розчини на основі різних сполук. Таким чином, сегнетоелектричність є широко поширеним явищем в діелектриках. При цьому сегнетоелектричні кристали характеризуються різноманіттям структурних типів, що свідчить про відмінність молекулярних механізмів виникнення спонтанної поляризації. Температура переходу в спонтанно поляризований стан (точка Кюрі) в різних сегнетоелектриків складає від декількох кельвінів (наприклад, у $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ $T_K = 15$ K) до півтори тисячі кельвінів (наприклад, у LiNbO_3 $T_K = 1483$ K), а спонтанна поляризованість – від 10^{-3} до 3 Кл/м².

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

У сполуках першої групи характерним структурним елементом кристалічної решітки є кисневий октаедр, завдяки чому ці матеріали отримали назву сегнетоелектриків киснево-октаедричного типу. До йонних сегнетоелектриків відносяться титанат барію (BaTiO_3), титанат свинцю (PbTiO_3), ніобат калію (KNbO_3), ніобат літію (LiNbO_3), танталат літію (LiTaO_3), йодат калію (KIO_3), барій-натрієвий ніобат ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$), скорочено – БАНАН та ін.

У кристалах сегнетоелектриків другої групи наявні готові полярні групи атомів, здатні займати різні положення рівноваги. До дипольних сегнетоелектриків відносяться сегнетова сіль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), тригліцинусульфат ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), дигідрофосфат калію (KH_2PO_4), нітрит натрію (NaNNO_2) та ін. Саме у кристалах сегнетової солі вперше були виявлені особливості в поведінці

діелектриків, обумовлені спонтанною поляризацією. Звідси і походить назва всієї групи матеріалів із специфічними властивостями – сегнетоелектрики.

Йонні і дипольні сегнетоелектрики суттєво відрізняються за властивостями. Так, всі сполуки киснево-октаедричного типу нерозчинні у воді, володіють значною механічною міцністю, їх легко одержати у вигляді полікристалів за керамічною технологією. Навпаки, дипольні сегнетоелектрики володіють високою розчинністю у воді і малою механічною міцністю. Наприклад, розчинність сегнетової солі у воді настільки велика, що її кристали можна розпилити за допомогою вологої нитки. Завдяки високій розчинності у воді можна легко виростити великі монокристали цих сполук з водних розчинів.

Переважає більшість сегнетоелектриків першої групи мають значно вищу температуру Кюрі і більше значення спонтанної поляризованості, ніж сегнетоелектрики другої групи. В значній частини дипольних сегнетоелектриків точка Кюрі лежить набагато нижче кімнатної температури.

8.2.3. Мікроскопічний механізм спонтанної поляризації

Для розуміння причин і природи спонтанної поляризації необхідне знання атомної структури і її змін при фазових переходах. Розглянемо як приклад виникнення спонтанної поляризації в титанаті барію (BaTiO_3), який по своїй науковій значущості і технічному застосуванню займає провідне місце серед сегнетоелектриків.

При температурі вище 120°C (точка Кюрі) титанат барію володіє кристалічною структурою типу перовскит, що показана на рис. 3.19, а. До складу елементарної комірки, що має форму куба, входить одна формульна одиниця типу ABO_3 . Основу структури складають кисневі октаедри, в центрі яких розташовані йони титану. У свою чергу йони кисню центрують грані кубу, складені з йонів барію.

Розміри елементарної комірки більші подвоєної суми йонних радіусів титану і кисню. Тому йон титану має деяку свободу переміщення в межах кисневого октаедра.

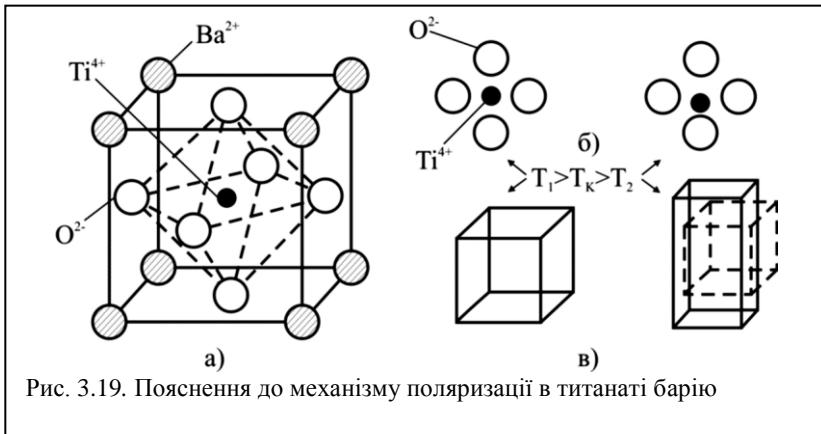
При високій температурі внаслідок інтенсивного теплового руху йон титану безперервно коливається від одного кисневого йону до іншого, так що усереднене в часі його положення співпадає з центром елементарної комірки. Завдяки центральній симетрії така комірка не володіє електричним моментом (рис. 3.19, б, ліворуч).

При температурі нижче $T_K = 120^\circ\text{C}$, як показує досвід, енергія теплового руху недостатня для перекидання йона титану із одного рівноважного положення в інше, і він локалізується поблизу одного з ки-

сневих йонів, що його оточують. В результаті порушується кубічна симетрія в розташуванні заряджених частинок, і елементарна комірка дістає електричний момент (рис. 3.19, б, справа). Одночасно з цим спотворюється форма комірки – вона витягується в напрямку осі, що проходить через центри йонів кисню і титану, що зближуються між собою, приймаючи тетрагональну симетрію.

Взаємодія між зарядженими частинками сусідніх комірок призводить до того, що зміщення йонів титану відбувається в них узгоджено, в одному напрямі, а це, у свою чергу, призводить до утворення доменів.

Розглянута схема утворення спонтанної поляризації BaTiO_3 носить якісний характер. Ретельні дослідження, виконані за допомогою дифракції нейтронів, показують, що насправді фазовий перехід в сег-



нетоелектричну фазу обумовлений зміщенням із симетричних положень не тільки йонів титану; істотний внесок в електричний момент кожної комірки вносить зміщення кисневих йонів.

При зародженні нової (сегнетоелектричної) фази зміщення йонів може відбуватися у напрямі будь-якого з ребер кубічної елементарної комірки. Тому в тетрагональній модифікації BaTiO_3 можливі шість напрямів спонтанної поляризованості. Подібного роду фазові переходи, спостережувані в йонних сегнетоелектриках, отримали назву переходів типу зміщення. Проте поява спонтанної поляризації може відбуватися не тільки при зміщенні йонів, але і за рахунок впорядкування в розташуванні дипольних груп, що займають в симетричній (параелектричній) фазі з рівною ймовірністю декілька різних положень рівноваги. Такий механізм утворення сегнетоелектричного стану характерніший для дипольних кристалів. Як типові приклади можна вказа-

ти кристали сегнетової солі, нітриту натрію, тригліцинусульфату, дигідрофосфату калію та ін. Фазові переходи, пов'язані із спонтанним впорядкуванням дипольних моментів, називають переходами типу «порядок – безпорядок».

У деяких кристалах електричні моменти сусідніх елементарних комірок за рахунок відповідного зміщення йонів або впорядкування дипольних моментів виявляються орієнтованими у взаємно протилежних напрямках. Такі речовини з антипаралельними електричними моментами називають антисегнетоелектриками. Вони також мають доменну будову, проте спонтанна поляризація кожного домена рівна нулю. У параелектричній фазі (тобто вище за температуру Кюрі) антисегнетоелектрики можуть володіти високою діелектричною проникністю. Прикладами антисегнетоелектриків є цирконат свинцю (PbZrO_3), ніобат натрію (NaNbO_3), дигідрофосфат амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) та ін.

8.2.4. Застосування сегнетоелектриків

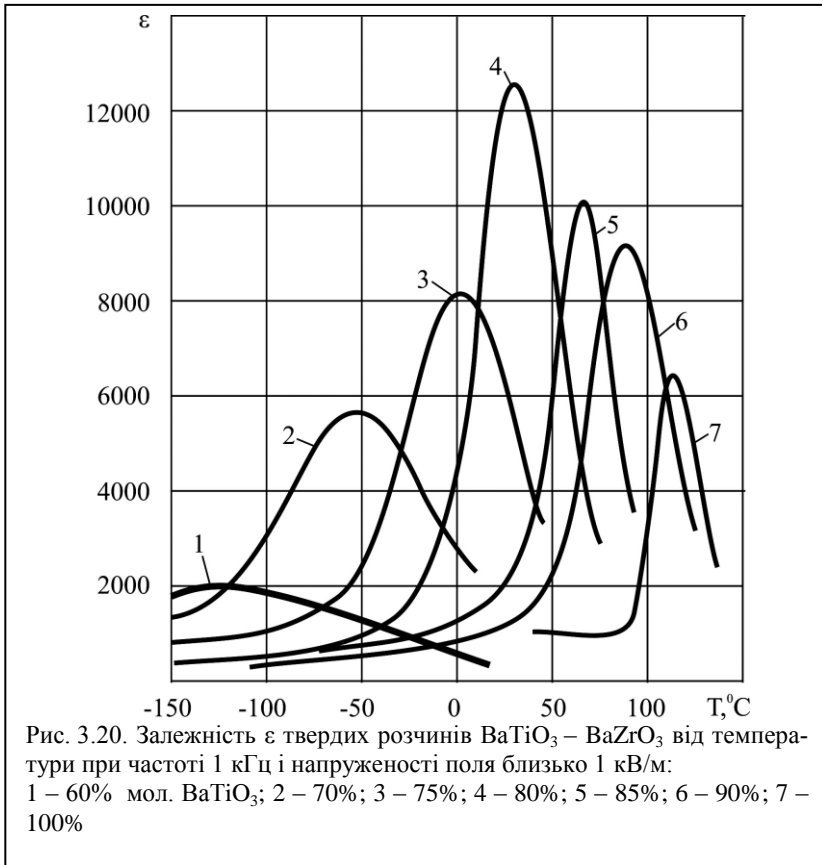
У технічному застосуванні сегнетоелектриків найважливішими напрямками слід вважати:

- 1) виготовлення малогабаритних низькочастотних конденсаторів із великою питомою ємністю;
- 2) використання матеріалів із великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів і інших керованих пристроїв;
- 3) використання сегнетоелементів в електронно-обчислювальній техніці як елементи пам'яті;
- 4) використання кристалів сегнето- і антисегнетоелектриків для модуляції і перетворення лазерного випромінювання;
- 5) виготовлення п'єзоелектричних і піроелектричних перетворювачів.

Конденсаторна сегнетокераміка, як і будь-який діелектрик для виробництва звичайних конденсаторів, повинна мати найбільшу величину діелектричної проникності з малою залежністю від температури, незначні втрати, найменшу залежність ϵ і $\text{tg}\delta$ від напруженості електричного поля (малу нелінійність), високі значення питомого об'ємного і поверхневого опорів і високу електричну міцність.

Одним з найважливіших методів одержання оптимальних властивостей в заданому температурному інтервалі є використання твердих розчинів. Зміною концентрації компонентів в твердому розчині можна регулювати значення діелектричної проникності, зміщувати температуру Кюрі (рис. 3.20), змінювати нелінійність поляризації і т.д. В твердих розчинах, в порівнянні з простими речовинами, можна

отримати більш згладжені температурні залежності ϵ , що має важливе значення для виробництва конденсаторів. Проте в більшості випадків



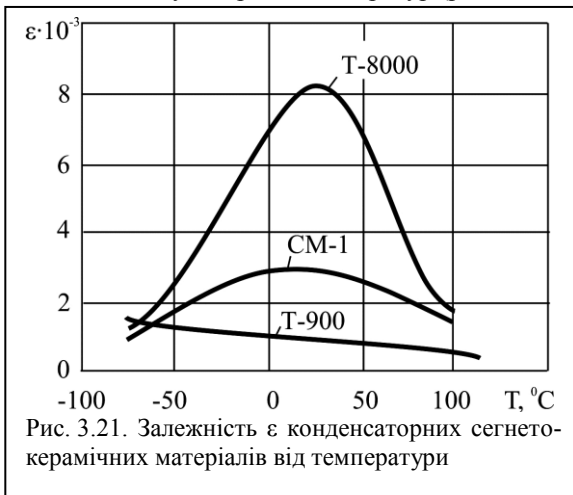
використання однофазних матеріалів, які навіть є твердими розчинами, не може забезпечити достатньо слабку температурну залежність ϵ . Для зменшення температурних залежностей параметрів конденсаторів до складу сегнетокераміки вводять різні домішки, які «розмивають» сегнетоелектричний фазовий перехід. В більшості випадків конденсаторні сегнетокерамічні матеріали містять декілька кристалічних фаз. При «розмитому» фазовому переході порівняно слабо виражені і нелінійні властивості діелектриків.

У промисловості використовують декілька сегнетокерамічних матеріалів, кожен з яких застосовують для певних типів конденсато-

рів, оскільки жоден матеріал не відповідає сукупності всіх перерахованих вимог.

Серед існуючої конденсаторної сегнетокераміки можна виділити:

- 1) матеріали із слабо вираженою температурною залежністю діелектричної проникності;
- 2) матеріали із згладженою залежністю діелектричної проникності від температури;
- 3) матеріали з максимальним значенням діелектричної проникності в певному інтервалі температур (рис. 3.21).



У матеріалі Т-900 кристалічна фаза є твердим розчином титанатів стронцію (SrTiO_3) і вісмуту ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Максимум ϵ відповідає точці Кюрі $T_K = -140^\circ\text{C}$. Робочий діапазон температур розташований значно правіше T_K , тому температурна залежність злегка падаюча.

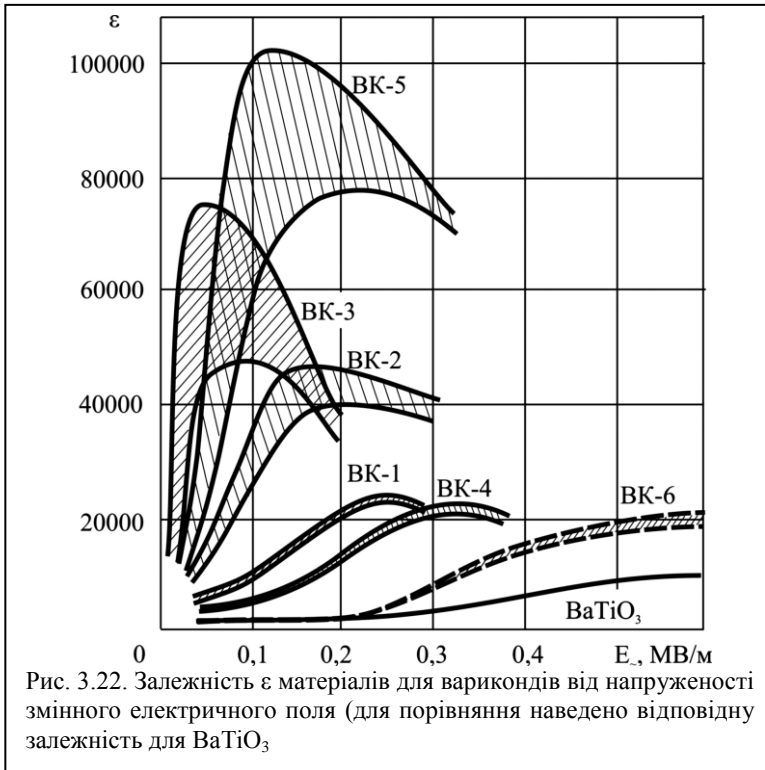
Матеріал CM-1 виготовляють на основі титанату барію з добавкою оксидів цирконію і вісмуту. Його застосовують для виробництва малогабаритних конденсаторів на низьку напругу.

Матеріал Т-8000 має кристалічну фазу, що є твердим розчином $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$. Точка Кюрі цього матеріалу знаходиться в області кімнатної температури, тому поблизу неї діелектрична проникність має максимальне значення. Даний матеріал використовують для виготовлення конденсаторів, що працюють при кімнатній температурі (у неширокому інтервалі температур), у тому числі і високовольних.

Поширені і інші сегнетокерамічні матеріали для конденсаторів, що відрізняються більшою діелектричною проникністю і більш згладженою залежністю її від температури.

Матеріали для варикондів мають різко виражені нелінійні властивості; застосовуються для виготовлення нелінійних конденса-

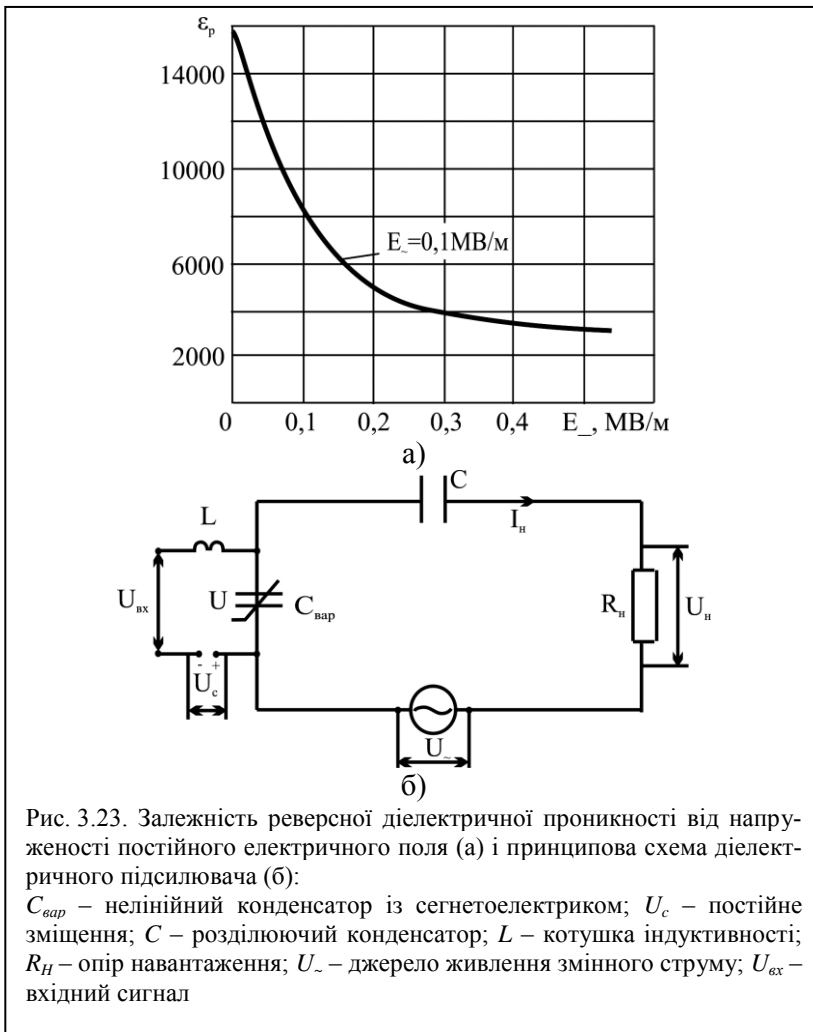
торів – варикондів.



Одна з основних характеристик варикондів – коефіцієнт нелінійності K , який визначається як відношення максимального значення діелектричної проникності (рис. 3.22) при деякій, максимальній для даного матеріалу, напруженості електричного поля до початкового значення діелектричної проникності. Чисельне значення коефіцієнта нелінійності для різних марок варикондів може змінюватися від 4 до 50 (у змінному полі). Основною кристалічною фазою в таких матеріалах є тверді розчини системи $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ або $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$.

Вариконди призначені для управління параметрами електричних кіл за рахунок зміни їх ємності при дії як постійної або змінної напруги так і декількох напруг, прикладених одночасно і що розрізняються по значенні і частоті. У найпростішому випадку їм доводиться працювати при одночасній дії змінного (синусоїдального) і постійного електричних полів, причому $E_- \gg E_+$. Як наголошувалося, зміна по-

ляризації сегнетоелектрика в цих умовах визначається реверсивною діелектричною проникністю ϵ_p . Вона характеризує ступінь орієнтованості електричних моментів доменів змінним полем за наявності переважної спрямованості їх дією постійного поля. Чим сильніше прикладене до сегнетоелектрика постійне поле, тобто чим більша спрямованість електричних моментів доменів, тим менший вплив на сумарну електричну індукцію в сегнетоелектрику чинить змінне поле. Отже, при заданій амплітуді змінного поля E_m реверсивна діелектрична проникність ϵ_p із зростанням E_- зменшується (рис. 3.23, а).



Нелінійні діелектричні елементи, зазвичай в тонкоплівковому виконанні, є основою різноманітних радіотехнічних пристроїв – параметричних підсилювачів, низькочастотних підсилювачів потужності, помножувачів частоти, модуляторів, стабілізаторів напруги, керованих фільтрів і ін.

Як приклад використання варикондів на рис. 3.23 наведено принципову схему діелектричного підсилювача, робота якого базується на зміні ємності нелінійного конденсатора $C_{вар}$ під впливом поля вхідного сигналу $U_{вх}$, що зумовлює зміну струму в навантаженні.

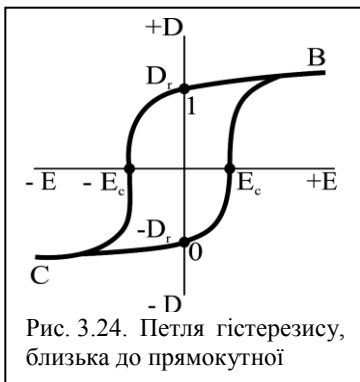


Рис. 3.24. Петля гістерезису, близька до прямокутної

Сегнетоелектрики з ППГ.

Завдяки діелектричному гістерезису сегнетоелектрики можна застосовувати в запам'ятовуючих пристроях ЕОМ. Для цих цілей необхідний матеріал з прямокутною петлею гістерезису (ППГ), що характерно для монокристалів (наприклад, тригліцинусульфат). При відсутності зовнішнього поля сегнетоелектрик з ППГ має два стійких стани, що відповідають різним напрямкам залишкової електричної індукції (рис. 3.24). Один з цих станів запам'ятовуючої комірки

означає зберігання одиниці, а інший – зберігання нуля. Подаючи зовнішню напругу різної полярності, сегнетоелектрик можна переводити з одного стану в інший. На цьому засновані запис, зчитування і стирання інформації. Зчитування інформації можна здійснити без її руйнування, наприклад, оптичним методом або зміною опору тонкої напівпровідникової плівки, нанесеної на поверхні сегнетоелектрика.

Час перемикання комірки пропорційний товщині кристала і при товщині в декілька десятих долей міліметра складає декілька мікросекунд. У сегнетокераміці процес реполяризації в окремих зернах відбувається незалежно, і час проростання доменів визначається розмірами зерен, які можна зменшити до декількох мікрометрів. В цьому випадку досягається вища швидкодія, ніж в монокристалах, хоча погіршується прямокутність петлі гістерезису.

Електрооптичні кристали. Кристали ряду сегнето- і антисегнетоелектриків володіють сильно вираженим електрооптичним ефектом, під яким розуміють зміну показника заломлення середовища, викликану зовнішнім статичним електричним полем. Якщо зміна показника заломлення пропорційна першому степеню напруженості, то еле-

ктрооптичний ефект називають лінійним (або ефектом Поккельса). Якщо ж спостерігається квадратична залежність від напруженості поля, то електрооптичний ефект називають квадратичним (або ефектом Керра).

Електрооптичні властивості сегнетоелектричних кристалів використовуються для модуляції лазерного випромінювання. Модуляція світлового потоку найпростіше здійснюється електричним полем, прикладеним до кристала, що знаходиться між двома схрещеними поляроїдами. Дія такого модулятора заснована на залежності площини поляризації світлового променя, що проходить через кристал, від напруженості електричного поля.

Різноманітні конструкції електрооптичних модулаторів світла створені на базі кристалів ніобату літію (LiNbO_3), дигідрофосфату калію (KN_2PO_4) і його аналогу дидейтерофосфату калію (KD_2PO_4).

У сегнетоелектриках електрооптичний ефект підсилюватися з наближенням до точки фазового переходу (точка Кюрі). Таким чином, є можливість отримання ефективної модуляції світла невеликою напругою, якщо підтримувати температуру кристала поблизу точки Кюрі.

Матеріали нелінійної оптики. При дії потужних світлових пучків, що створюються за допомогою лазерів, в багатьох сегнето- і антисегнетоелектриках виявляються нелінійні оптичні ефекти, в основі яких лежить нелінійна поляризації середовища, тобто залежність показника заломлення від напруженості поля самої світлової хвилі. Нелінійність оптичних властивостей сегнетоелектричних кристалів дозволяє здійснити генерацію гармонік лазерного випромінювання, зміщення і перетворення частот оптичних сигналів. Великий практичний інтерес представляє перетворення ІЧ-випромінювання лазерів (з $\lambda = 1,06$ мкм) у видиме світло. Високу ефективність такого перетворення забезпечують кристали KN_2PO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 (йодат літію), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ та ін.

8.3. П'єзоелектрики

До п'єзоелектриків відносять діелектрики, які володіють сильно вираженим п'єзоелектричним ефектом.

Прямим п'єзоелектричним ефектом називають явище поляризації діелектрика під дією механічної напруги.

Це явище було відкрито братами Кюрі в 1880 р. Електричний заряд, що виникає на кожній з поверхонь діелектрика, змінюється за лінійним законом залежно від механічних зусиль (рис. 3.25, а):

$$Q = dF; \quad Q/S = dF/S = q_s = P = d\sigma, \quad (8.1)$$

де Q – заряд; d – п'єзомодуль; F – сила; S – площа; q_S – заряд на одиницю площі; P – поляризованість; σ – механічна напруга в перерізі діелектрика.

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

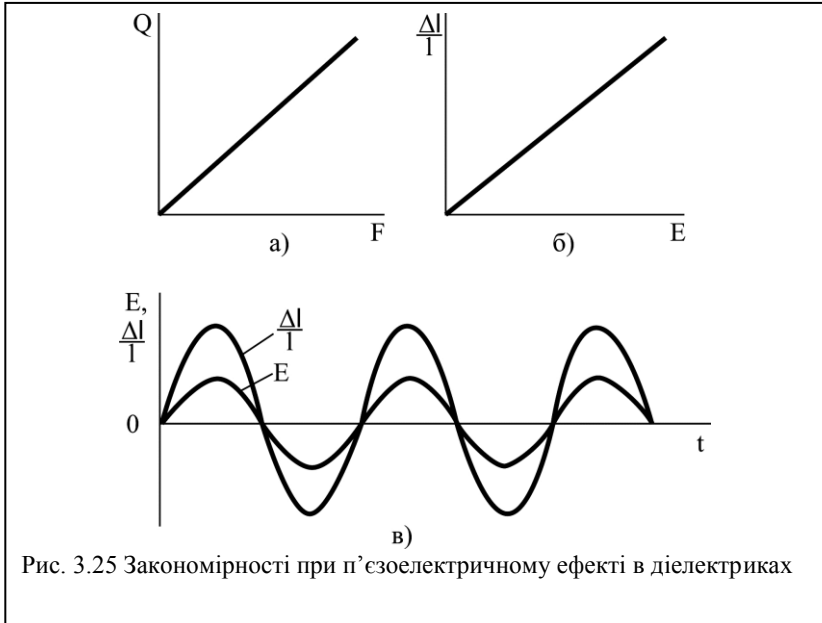


Рис. 3.25 Закономірності при п'єзоелектричному ефекті в діелектриках

Значення п'єзомодуля п'єзоелектриків, що використовуються в практиці складає біля 10^{-10} Кл/Н.

П'єзоелектричний ефект оборотний. При зворотному п'єзоелектричному ефекті відбувається зміна розмірів діелектрика $\Delta l/l$ залежно від напруженості електричного поля E за лінійним законом (рис. 3.25, б):

$$\Delta l/l = \delta = dE \quad (8.2)$$

де δ – відносна деформація.

У термодинаміці доводиться, що п'єзомодулі d прямого і зворотного п'єзоелектричних ефектів для одного і того ж матеріалу рівні між собою.

Деформація п'єзоелектрика залежить від напрямку електричного поля і змінює знак при зміні напрямку останнього. На рис. 3.25, в показано, що при прикладанні до п'єзоелектрика синусоїдальної електричної напруги у ньому виникають синусоїдальні деформації тієї ж частоти. Розрізняють також поздовжній і поперечний п'єзоелектричні ефекти.

ти. Під першим розуміють такий ефект, коли виникнення зарядів на протилежних гранях пластинки визначають в тому ж напрямі, в якому були прикладені механічні зусилля, а при зворотному п'єзоелектричному ефекті деформацію вимірюють у напрямі прикладеного електричного поля. При поперечному п'єзоелектричному ефекті виникаючі заряди або деформації вимірюють в напрямі, перпендикулярному напрямку механічних зусиль або електричного поля відповідно.

Слід мати на увазі, що рівняння (8.1) і (8.2) носять лише якісний характер. Реальний опис п'єзоелектричного ефекту виявляється набагато складнішим. Це обумовлено тим, що механічна напруга є тензорною величиною, яка містить в загальному випадку шість незалежних компонентів. Принципова відмінність тензора напруги від векторних характеристик полягає в тому, що на протилежних гранях будь-якого елементарного об'єму компоненти тензора мають протилежний напрям, тоді як складові (проекції) будь-якого вектора в усіх точках елементарного об'єму направлені однаково. П'єзомодуль, що встановлює зв'язок між вектором поляризації і механічною напругою, в порівнянні з останнім є тензором вищого (третього) рангу. Він має 18 незалежних компонентів.

Рівняння прямого і зворотного п'єзо ефектів в тензорній формі приймають наступний вигляд:

$$P_i = d_{ij}\sigma_j, \quad \delta_j = d_{ij}E_i,$$

де $i = 1, 2, 3$ – компоненти вектора поляризованості; $j = 1, 2 \dots 6$ – компоненти тензора механічної напруги або деформації.

Симетрія кристала накладає суттєві обмеження на кількість компонентів тензора п'єзомодуля d_{ij} , які відмінні від нуля.

П'єзо ефект спостерігається лише в речовинах з гетерополярним хімічним зв'язком, тобто п'єзоелектриками можуть бути або йонні, або сильнополярні діелектрики. Другою необхідною умовою існування п'єзо ефекту є відсутність центра симетрії в структурі діелектрика. Інакше деформація спричиняє симетричне зміщення позитивних і негативних зарядів, і електричний момент не виникає. П'єзоелектриками можуть бути лише речовини з високим питомим опором. В достатньо провідних середовищах п'єзоелектрична поляризація швидко компенсується вільними носіями заряду. Оскільки будь-який діелектрик володіє деяким струмом витоку, всі застосування п'єзо ефекту пов'язані із швидкоплинними процесами.

Відомо більше тисячі речовин, що володіють п'єзоелектричними властивостями, зокрема – всі сегнетоелектрики. Проте практичне застосування в п'єзотехніці знаходить обмежене коло

матеріалів. Серед них одне з важливих місць займає монокристалічний кварц. Це одна з модифікацій двооксиду кремнію. П'єзовластивості існують лише в β -кварцу, стійкого до температури 573°C . Вище за цю

температуру змінюється тип структури, і п'єзовластивості зникають.

Великі природні прозорі кристали кварцу одержали назву гірського кришталю. Зазвичай природні кристали мають форму шестигранної призми (рис. 3.26, а), що відображає симетрію внутрішньої будови. У структурі кварцу атоми кремнію розташовуються по гвинтовій лінії, паралельній осі симетрії третього порядку (вісь Z). Гвинтова будова призводить до існування лівих і правих форм, які відрізняються і по зовнішній огранці кристалів (рис. 3.26, а). У кристалах кварцу прийнято розрізняти три головні осі, що утворюють прямокутну систему координат (рис. 3.26, б): X – електричну вісь, що

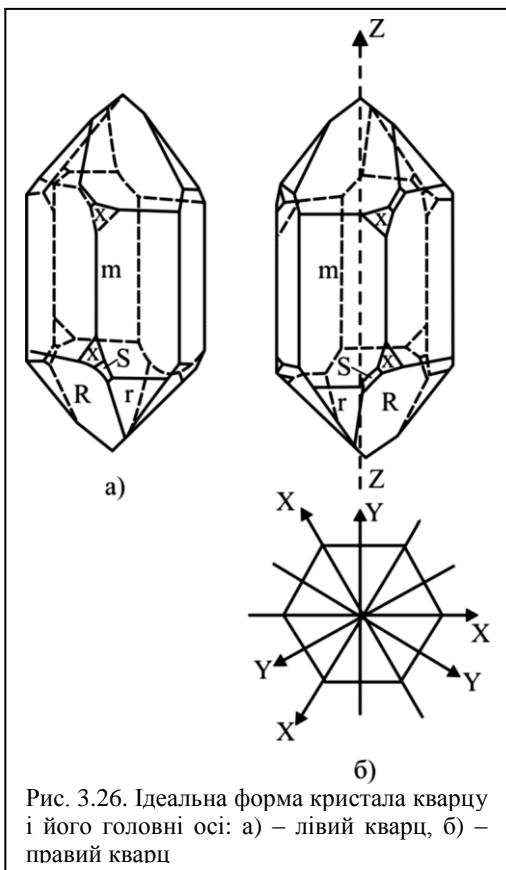


Рис. 3.26. Ідеальна форма кристала кварцу і його головні осі: а) – лівий кварц, б) – правий кварц

проходить через вершини шестикутника поперечного перетину (таких осей є три); Y – механічну вісь, перпендикулярну сторонам шестикутника поперечного перетину кристала (таких осей також три); Z – оптичну вісь, що проходить через вершини кристала.

Пластинки, вирізані перпендикулярно оптичній осі Z не володіють п'єзо ефектом. Найбільший заряд створюється в тому випадку, коли пластинка вирізана перпендикулярно до електричної осі X . Якщо заряди на великих гранях пластинки утворюються при дії сили по осі

X , то п'єзоэффект називають подовжнім; при цьому п'єзомодуль кварцу $d_{11} = 2,3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Якщо заряди на тих же гранях виникають внаслідок дії зусиль на бічні грані пластинки, то п'єзоэффект називають поперечним. При зміні сил (що стискають або розтягують) знаки електричних зарядів на гранях змінюються.

Плоскопаралельна полірована кварцова пластинка з електродами і тримач є п'єзоелектричним резонатором, тобто є коливальним контуром з певною резонансною частотою коливань. Остання залежить від товщини пластини і напряму кристалографічного зрізу. Перевагами кварцових резонаторів є малий $tg\delta$ і висока механічна добротність (тобто дуже малі механічні втрати). У кращих кристалах кварцу механічна добротність може складати 10^6 – 10^7 . Це забезпечує високу частотну вибірковість кварцових резонаторів. Якщо в такому резонаторі збудити коливання на резонансній частоті, то їх загасання відбуватиметься протягом тривалого часу. Кварцовий п'єзоелемент, поставлений у вхідне коло електричного генератора, нав'язує йому власну резонансну частоту. Завдяки високій добротності кварцові резонатори використовуються як фільтри з високою вибірковою здатністю, а також для стабілізації і еталонування частоти генераторів (наприклад, в радіолокаційних станціях, в електронних годинниках і т. п.). Одна з головних вимог до таких п'єзоелементів полягає в мінімальній зміні резонансної частоти при зміні температури. Цій вимозі краще всього задовольняють пластинки спеціальних косих зрізів по відношенню до головних осей.

Внаслідок обмежених запасів природного кварцу основні потреби п'єзотехніки задовольняються штучно вирощуваними кристалами. Їх отримують гідротермальним методом. Кристалізація проходить з водно-лужних розчинів в сталевих автоклавах великої місткості при температурі 350–400°C і тиску порядку 10^8 Па. Із-за малої розчинності кремнезему у водних розчинах тривалість одного циклу вирощування складає декілька місяців.

Крім кварцу в різних п'єзоперетворювачах застосовують кристали сульфату літію $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, сегнетової солі, дигідрофосфату амонію, а також ніобат і танталат літію. Останні складають значну конкуренцію кварцу, перевершуючи його по добротності в діапазоні високих і надвисоких частот. Для надання п'єзоелектричних властивостей сегнетоелектричні кристали $LiNbO_3$ і $LiTaO_3$ переводять в монодомений стан шляхом відпалу в сильному електричному полі при температурі, дещо нижчій за точку Кюрі.

Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал знаходить сегнетоелектрична кераміка. У звичайному стані сегнетоке-

раміка не проявляє п'єзоактивності, оскільки є ізотропним середовищем унаслідок хаотичного розташування окремих кристалічних зерен і поділу їх на домени з різним напрямом спонтанної поляризації. Проте, якщо піддати сегнетокераміку дії сильного електричного поля, то поляризованість доменів отримує переважну орієнтацію в одному напрямі. Після зняття поля зберігається стійка залишкова поляризованість, матеріал стає текстурованим. За своїми властивостями поляризований сегнетокерамічний зразок близький до однодоменного кристала, тобто володіє високою п'єзоактивністю.

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

П'єзокераміка має перед монокристалами ту перевагу, що з неї можна виготовити активний елемент практично будь-якого розміру і будь-якої форми (наприклад, порожнистий циліндр, що є частиною гідролокатора). Застосування чистого титанату барію обмежується небажаним фазовим переходом при температурі, близькій до кімнатної. У точці фазового переходу відбувається часткова деполіаризація кераміки, що істотно знижує п'єзочутливість елементів.

Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є тверді розчини $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ (цирконат-титанат свинцю, або скорочено ЦТС). Ця кераміка широко використовується для створення потужних ультразвукових випромінювачів в широкому діапазоні частот для цілей гідроакустики, дефектоскопії, механічної обробки матеріалів. Такі ультразвукові генератори застосовуються також в хімічній промисловості для прискорення різних процесів (емульсифікатори, полімеризатори, стерилізатори та інші) і в напівпровідниковій технології для ефективного відмивання та знежирення напівпровідникових пластин за допомогою ультразвукової ванни. З п'єзокераміки роблять малогабаритні мікрофони, телефони, гучномовці (високочастотні), слухові апарати, детонатори (для зброї), різні пристрої запалювання в газових системах. П'єзокерамічні елементи можна використовувати як датчики тиску, деформацій, прискорень і вібрацій. Подвійне перетворення енергії (електричної в механічну і навпаки) покладене в основу роботи п'єзорезонансних фільтрів, ліній затримки і п'єзотрансформаторів.

П'єзотрансформатори призначені для отримання високої напруги. Їх звичайно виконують у вигляді пластини або бруска, одна половина якого (збудник коливань) поляризується по товщині, а інша (генератор) – по довжині бруска (рис. 3.27). Змінне електричне поле, що підводиться до затискачів збудника, викликає резонансні механічні коливання по довжині бруска. У свою чергу, механічні коливання, що

виникають в генераторній частині, призводять до появи вихідної електричної напруги. Трансформатори можуть бути сконструйовані для



Рис. 3.27. Схема високовольтного п'єзокерамічного трансформатора (стрілки показують напрям залишкової поляризованості)

роботи в діапазоні частот 10–500 кГц. На вищих частотах їх розміри виявляються занадто мініатюрними, а на більш низьких – великими. Коефіцієнт трансформації напруги, пропорційний відношенню $2l/h$, може досягати значень 50 і більше.

П'єзокерамічні трансформатори призначені для газорозрядних приладів, лічильників Гейгера і для генерування високовольтних імпульсів. Перевагами таких джерел живлення є відсутність магнітного поля, простота і надійність конструкції, малі маса і габаритні розміри.

Окрім кераміки ЦТС, для виготовлення різних п'єзоелектричних перетворювачів застосовують керамічні матеріали на основі твердих розчинів $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{--PbNb}_2\text{O}_6$ і $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$. Останні розроблені спеціально для високочастотних перетворювачів (10–40 МГц).

8.4. Піроелектрики

До піроелектриків відносять діелектрики, які володіють сильно вираженим піроелектричним ефектом.

Піроелектричним ефектом називають зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури.

Рівняння піроелектричного ефекту записують у вигляді:

$$-dP_{cn} = p dT, \quad (8.3)$$

де P_{cn} – спонтанна поляризованість діелектрика; p – піроелектричний коефіцієнт.

При незмінній температурі спонтанний електричний момент діелектрика компенсується вільними зарядами протилежного знаку за рахунок процесів електропровідності або адсорбції заряджених частинок з навколишньої атмосфери. Зміна спонтанної поляризованості су-

проводжується звільненням деякого заряду на поверхні діелектрика, завдяки чому в замкнутому колі виникає електричний струм:

$$i = -S dP_{cn} / dt = S p dT / dt, \quad (8.4)$$

де S – поверхня піроелектрика; dT/dt – швидкість зміни температури.

Температурна зміна спонтанної поляризації обумовлена двома основними причинами. З одного боку, підвищення температури порушує впорядкованість в розташуванні елементарних дипольних моментів (первинний або дійсний піроефект), а з іншого боку, нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика і п'єзоелектричну поляризацію, обумовлену деформацією (вторинний піроефект). Піроелектричний коефіцієнт p враховує обидва ці фактори.

Якість піроелектричного матеріалу прийнято характеризувати приведеним фізичним параметром:

$$R_B = p / (\varepsilon c),$$

де ε – діелектрична проникність; c – питома об'ємна теплоємність.

Чим більше значення R_B , тим більшу різницю потенціалів можна отримати на зразку при одній і тій же потужності, що поглинається.

Піроелектричними властивостями володіють деякі лінійні діелектрики (наприклад, турмалін, сульфат літію) і всі сегнетоелектричні матеріали. Особливість лінійних піроелектриків полягає в тому, що в них, на відміну від сегнетоелектриків, напрям спонтанної поляризації не може змінюватися за допомогою зовнішнього електричного поля.

Сегнетоелектрики проявляють піроелектричні властивості лише в монодоменованому стані, для якого характерна однакова орієнтація спонтанної поляризованості всіх доменів. В полідоменовому зразку сумарна поляризованість дорівнює нулю, і тому піроефект відсутній. Монодоменовізація сегнетоелектрика здійснюється шляхом витримки його в постійному електричному полі при температурі дещо нижчій за точку Кюрі. Створення і закріплення монодоменованого стану в сегнетоелектричних кристалах є однією з найважливіших проблем при використанні їх як піроелектриків.

З термодинамічної теорії сегнетоелектрики витікає наступна залежність спонтанної поляризованості від температури:

$$P_{cn} = A \sqrt{T_K - T}, \quad (8.5)$$

де A – деяка константа для даного матеріалу.

Звідси випливає, що піроелектричний коефіцієнт зростає у міру наближення до температури фазового переходу T_K :

$$p = \frac{dP_{cn}}{dT} = \frac{A}{2\sqrt{T_K - T}}$$

Відмічені закономірності і зміну піроелектричних властивостей ілюструє рис. 3.28. При кімнатній температурі піроелектричний коефіцієнт в кристалах тригліцинсульфату (ТГС) складає $360 \text{ мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Наочне уявлення про цей параметр можна отримати з такого прикладу. Пластика ТГС, вирізана перпендикулярно до напрямку спонтанної поляризованості, що має товщину 1 мм, при рівномірному нагріві на 1°C набуває електричного заряду $360 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2}$, що відповідає різниці потенціалів між її поверхнями близько 1600 В ($U = P\Delta T h / (\epsilon_0 \epsilon)$;

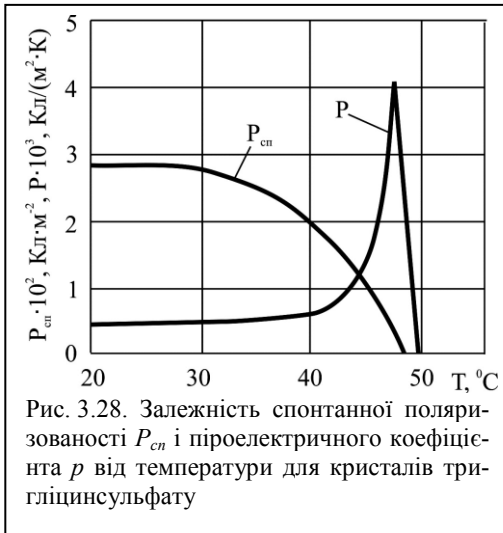


Рис. 3.28. Залежність спонтанної поляризованості $P_{сп}$ і піроелектричного коефіцієнта p від температури для кристалів тригліцинсульфату

$\epsilon = 25$).

Значний піроелектричний ефект в сегнетоелектриках використовується для створення теплових датчиків і приймачів променевої енергії, зокрема для ресстрації інфрачервоного НВЧ-випромінювання.

8.5. Електрети

Електретом називають тіло з діелектрика, що тривалий час зберігає поляризацію і створює в просторі, що його оточує, електричне поле, тобто електрет є формальним аналогом постійного магніту.

Термін електрет був запропонований англійським фізиком Хевісайдом в 1896 р, а зразки електретів були вперше виготовлені японським дослідником Єгучі в 1922 р. з охолодженого в сильному електричному полі розплаву полярних діелектриків: пальмового воску і каніфолі. Для уточнення технології отримання такі електрети називають термоелектретами. Термоелектрети здатні створювати електричне поле в навколишньому просторі протягом багатьох місяців і навіть років. Великий інтерес представляють фотоелектрети, що виготовляються з матеріалів, що володіють фотоелектропровідністю (сірка, сульфід кадмію і ін.). При одночасній дії світла і електричного поля фотоелектрети можуть тривалий час зберігати заряди в темноті і швидко розряджаються при освітленні.

Існують й інші способи отримання електретного стану в діелектриках. Наприклад, електроелектрети утворюються при дії на діелектрик тільки електричного поля без нагріву або опромінювання. Поле вибирають настільки великим, що над поверхнею діелектрика виникає газовий розряд (електрична міцність газу нижча, ніж у твердого діелектрика); йони, прискорені полем, бомбардують поверхню діелектрика, створюючи структурні дефекти і утворюючи поверхневий заряд. Електризація діелектрика полегшується при зниженому тиску газу в корон-

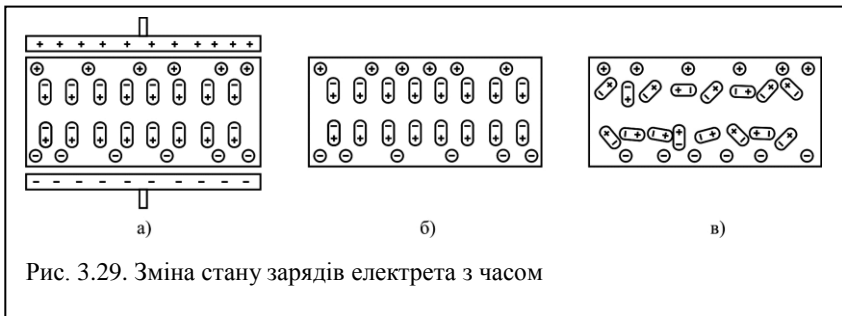


Рис. 3.29. Зміна стану зарядів електрета з часом

ному розряді. Такі електрети називають короноелектретами.

Утворення електретного стану в діелектрику пояснює рис. 3.29. З рис. 3.29, а видно, що на кожній з поверхонь електрета, що знаходиться під поляризуючими електродами, утворюються електричні заряди обох знаків.

Заряди, що перейшли з поляризуючого електроду або з повітряного зазору на поверхневі пастки твердого діелектрика і мають той же знак заряду, що і на електроді, називають гомозарядами.

Заряди з протилежним знаком полярності електродів, що виникають в електреті за рахунок різних релаксаційних механізмів поляризації, називають гетерозарядами. Різниця гетеро- і гомозарядів визначає результуючий заряд електрета. Переважанням того або іншого заряду пояснюється інверсія його знаку на поверхні електрета з часом.

З рис. 3.29, б видно, що відразу після закінчення поляризації переважає гетерозаряд, а через деякий час, коли тепловий рух дезорієнтує диполі (рис. 3.29, в), переважаючим виявляється гомозаряд. Це явище характеризується кривими (рис. 3.30).

Досліди показують, що гомозаряди зберігаються протягом тривалішого часу в порівнянні з гетерозарядами. Поверхнева густина зарядів, що спостерігається в різних електретів, може складати 10^{-6} – 10^{-4} Кл/м². При напруженості поляризуючого поля $E_{II} < 0,5$ МВ/м, як правило, виявляється тільки гетерозаряд, при $E_{II} > 1$ МВ/м – гомозаряд.

В органічних полярних електретів переважають гетерозаряди, у неорганічних (керамічних) матеріалів і органічних неполярних діелектриків – гомозаряди. У такого відомого неполярного діелектрика, як плівковий фторопласт, існує дуже міцно утримуваний і значний по величині гомозаряд. Гомозаряд локалізований тільки в поверхневих шарах електрета, тоді як гетерозаряд розподілений по всьому об'єму електрета, що і підтверджує фізичну природу цих зарядів.



Час життя електретів в нормальних умовах може досягати десятків років. Він швидко зменшується з підвищенням температури і вологості навколишнього середовища. При нагріванні відбувається звільнення носіїв заряду, захоплених пастками, а також нейтралізація об'ємних зарядів за рахунок електропровідності діелектрика. В матеріалах з дуже

високим питомим опором релаксація заряду, локалізованого на глибоких пастках, відбувається дуже поволі.

В даний час найбільше практичне застосування знаходять електрети на основі полімерних плівок. В умовах підвищеної вологості найбільш стабільні електрети з політетрафторетилену.

Зазвичай електрет має вид тонкої пластинки або плівки з різномісними зарядами однакової поверхневої густини на протилежних сторонах.

Якщо електрет помістити між металевими обкладками (рис. 3.31), то індукований заряд на них

$$Q_{ind} = \frac{Q}{\varepsilon h_1/h_2 + 1},$$

де Q – заряд на поверхні електрета; h_1 – зазор між однією з поверхонь електрета і електродом (приймаємо, що зазор між іншою поверхнею і електродом нескінченно малий); h_2 – товщина електрета; ϵ – діелектрична проникність матеріалу електрета.

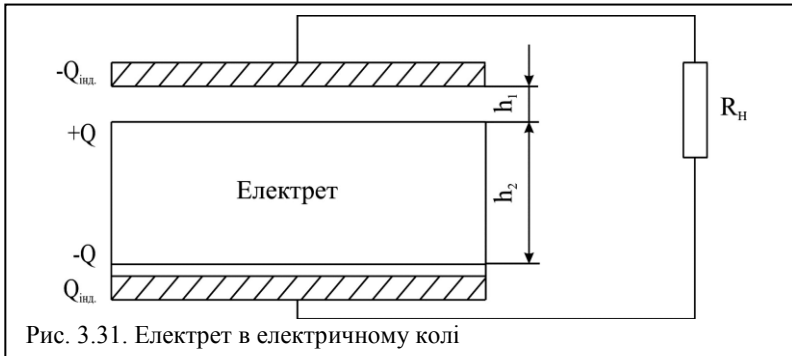


Рис. 3.31. Електрет в електричному колі

При зміні зазору h_1 , індукований заряд також змінюється. При періодичній зміні зазору в колі між електродами проходить змінний струм, частота якого рівна частоті зміни зазору. Оскільки внутрішній опір системи електрет – електроди при цьому великий (10^7 – 10^8 Ом), струм не залежить від зовнішнього навантаження, і виходить своєрідний генератор змінного струму

У перетворювачах зазвичай застосовують полімерні плівки товщиною 3–20 мкм, металізовані з одного боку.

Електрети можуть бути використані для виготовлення мікрофонів і телефонів, вимірювання механічних вібрацій, як пиловловлювачі, дозиметри радіації, вимірювачі атмосферного тиску і вологості, електрометри, в електрофотографії і в багатьох інших випадках.

8.6. Рідкі кристали

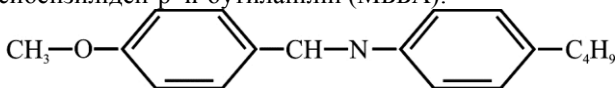
Рідкими кристалами називають такі речовини, які знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропною рідиною і твердим тілом. З одного боку, вони володіють текучістю, здатністю знаходитися в каплевидному стані, а з іншої – для них характерна анізотропія властивостей і, перш за все, оптична анізотропія.

Слабкі міжмолекулярні сили, що забезпечують упорядковану структуру рідкого кристала, є принциповою основою сильної залежності властивостей від зовнішніх факторів (температури, тиску, електричного поля і ін.). Ця залежність, у свою чергу, відкриває багаті можливості при розробці індикаторних пристроїв різного призначення.

Рідкі кристали були відкриті в 1888 р. австрійським ботаніком Ф. Рейнітцером. Проте широке практичне застосування ці речовини знайшли порівняно недавно. Специфіка рідких кристалів полягає в обмеженому температурному інтервалі існування мезофази (тобто рідкокристалічного стану). Послідовність фазових перетворень при нагріванні речовини можна представити наступною схемою:

тверде тіло → рідкий кристал → ізотропна рідина.

Рідкокристалічний стан утворюють в основному органічні сполуки з подовженою паличкоподібною формою молекул. Значну частину рідких кристалів складають сполуки ароматичного ряду, молекули яких містять бензольні кільця. Прикладом такої речовини служить р-метоксibenзиліден-р'-n-бутиланілін (МББА):



В даний час відомо більше 3000 органічних сполук, здатних існувати в мезоморфному стані. Серед них є і такі речовини, у яких температурний інтервал існування мезофази включає кімнатну температуру (у їх числі МББА).

За ознакою загальної симетрії всі рідкі кристали підрозділяються на три види: смектичні, нематичні і холестеричні.

Смектична фаза характеризується шаруватою будовою (рис. 3.32, а). Центри тяжіння видовжених молекул знаходяться в площинах рівновіддалених одна від одної. У кожному шарі молекули орієнтовані паралельно за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Текучість забезпечується лише взаємним ковзанням шарів, тому в'язкість середовища достатньо велика. Із-за високої в'язкості смектичні рідкі

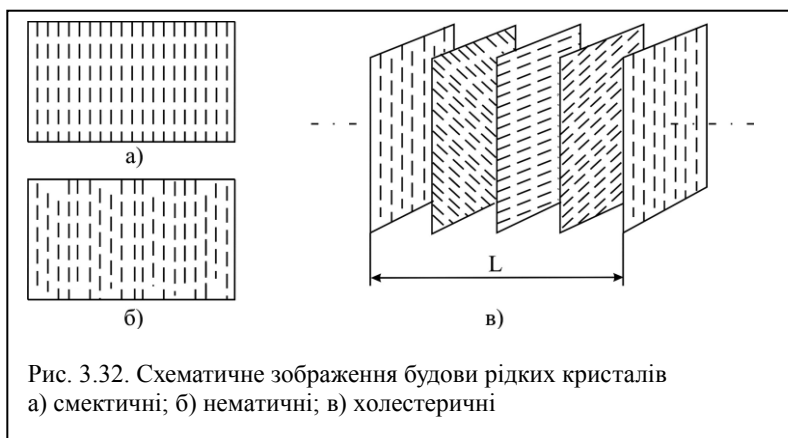


Рис. 3.32. Схематичне зображення будови рідких кристалів а) смектичні; б) нематичні; в) холестеричні

кристали не отримали широкого застосування в техніці.

В нематичній фазі довгі осі молекул орієнтовані уздовж одного загального напрямку, який називають нематичним директором. Проте центри тяжіння молекул розташовані безладно, так що виникає симетрія нижчого порядку, ніж у смектичних кристалів (рис. 3.32, б). При такій будові речовини можливе взаємне ковзання молекул вздовж нематичного директора.

Холестерична фаза на молекулярному рівні схожа на нематичну. Проте вся її структура додатково закручена навколо осі, що перпендикулярна молекулярним осям. В результаті виходить шарувата гвинтова структура з кроком спіралі L близько 300 нм (рис. 3.32, в). Така фаза поводить себе по відношенню до падаючого випромінювання подібно до інтерференційного фільтру, тобто світлові промені відбиваються селективно. Явище багато в чому аналогічне дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках твердих тіл. Проте масштаби тут зовсім інші: оскільки періоди холестеричної спіралі складають сотні нанометрів, довжини хвиль λ_0 , що задовольняють умову Вульфа-Брегга, відповідають видимій області спектра:

$$2L \sin \theta = m\lambda_0,$$

де θ – кут падіння променів; m – порядок дифракційного максимуму.

Якщо плоский шар холестеричного рідкого кристала освітлювати білим світлом, то у відбитому світлі він здаватиметься зафарбованим, причому забарвлення може змінюватися залежно від кута спостереження.

Крок гвинтової спіралі сильно залежить від зовнішніх впливів. При зміні температури змінюється відстань між молекулярними шарами, відповідно змінюється довжина хвилі λ_0 максимального розсіювання при заданому куті спостереження. В результаті виходить колірний термометр, який знайшов різні застосування. Зміну кольору текстури при зміні температури називають термохромним ефектом.

Якщо холестерична структура освітлюється монохроматичним світлом то при постійному куті спостереження змінюється інтенсивність розсіяного світла. На цьому принципі можливе створення дуже чутливих датчиків температури. Підбираючи різні по складу речовини, можна здійснити вимірювання температури в межах від -40 до 250°C . Температурний діапазон зміни кольору обмежений інтервалом існування мезофази, який можна регулювати, використовуючи багатокомпонентні суміші холестеричних рідких кристалів, в межах від декількох десятків градусів до $0,01^\circ\text{C}$. Таким чином, за допомогою рідкокристалічних індикаторів можна зареєструвати зміни температури в тисячні долі градуса. Колірні термоіндикатори з успіхом застосовуються

для цілей технічної і медичної діагностики. Вони дозволяють дуже просто отримати картину теплового поля у вигляді колірної діаграми. Цей же принцип використовується для візуалізації інфрачервоного випромінювання і поля НВЧ.

Для управління світловим променем і для візуального відображення інформації найбільший практичний інтерес представляють електрооптичні ефекти в нематичних рідких кристалах. Як і в сегнетоелектриках, весь об'єм нематричного рідкого кристала розбивається на невеликі області – домени, що розрізняються напрямом переважної орієнтації, внаслідок чого виникає оптична неоднорідність середовища і спостерігається сильне розсіювання світла. Такий рідкий кристал представляється каламутним як у відбитому, так і прямому світлі. Для практичного використання потрібні тонкі однорідно орієнтовані шари. При цьому розрізняють гомогенну (горизонтальну) і гомеотропну (вертикальну) орієнтації молекул щодо підкладок, які виготовляють зі скла. Потрібна орієнтація досягається спеціальною обробкою поверхні скляних підкладок (травлення, натирання, осадження органічних і неорганічних покриттів і ін.) або введенням поверхнево-активних речовин в мезофазу.

За електричними властивостями нематичні рідкі кристали відносяться до групи полярних діелектриків з невисоким питомим опором ($\rho = 10^6 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), значення якого можна легко регулювати розчиненням дисоціюючих йонних сполук. Важливими характеристиками нематичних рідких кристалів є оптична і діелектрична анізотропія. Мірою оптичної анізотропії служить різниця $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, де n_{\parallel} і n_{\perp} – показники заломлення для світлової хвилі, електричний вектор якої паралельний чи перпендикулярний напрямку переважної орієнтації молекул (відповідно, незвичайний і звичайний промінь).

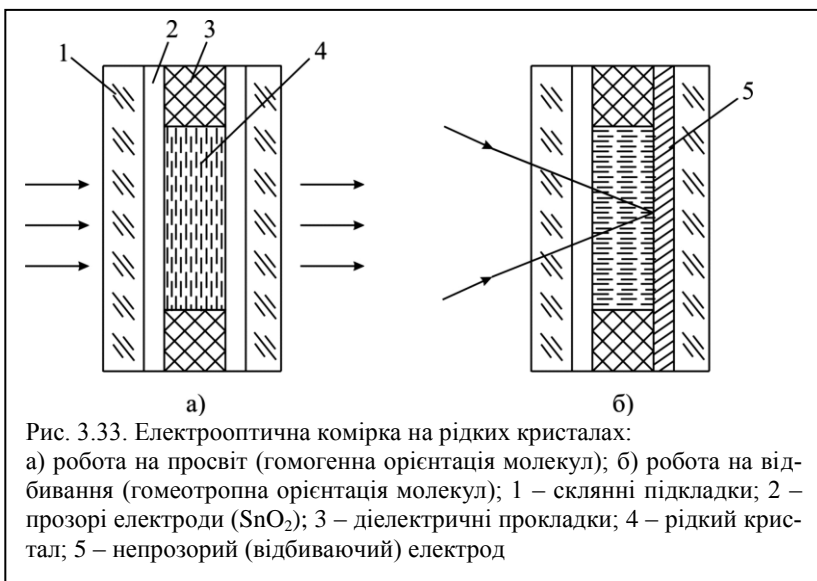
У типових випадках $\Delta n \approx 0,3$, тобто однорідно орієнтовані нематичні структури поведуться подібно до оптично позитивних одновісних кристалів.

Мірою діелектричної анізотропії служить величина

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp},$$

де ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} – діелектричні проникності, виміряні вздовж і впоперек напрямку переважної орієнтації молекул.

Відповідно до знаку $\Delta\epsilon$ розрізняють позитивну і негативну діелектричну анізотропію. Позитивна анізотропія проявляється в речовинах, молекули яких мають дипольні моменти, направлені уздовж молекулярних осей. Якщо ж дипольні моменти молекул перпендикулярні їх молекулярним осям, то рідкий кристал володіє негативною діелектричною анізотропією. У сильних електричних полях молекули нематиків з позитивною діелектричною анізотропією приймають гомеотропну орієнтацію, тобто у напрямі поля. У цих же умовах для нематика з негативною анізотропією характерна гомогенна орієнтація, тобто молекули своїми довгими осями розташовані перпендикулярно до напрямку поля.



Розглянуті властивості нематичних рідких кристалів використовуються в електрооптичних комірках для управління світловим потоком. Конструкція такої комірки схематично показана на рис. 3.33. Між двома скляними пластинами, розділеними діелектричними прокладками, знаходиться шар рідкого кристала завтовшки 5–30 мкм. На внутрішні поверхні підкладок наносяться управляючі електроди. Комірка може працювати як на просвіт (рис. 3.33, а), так і в відбиваючому режимі. В останньому випадку один з електродів роблять непрозорим (рис. 3.33, б).

При створенні пристроїв відображення інформації на рідких кристалах найбільш широке застосування знаходять ефект динамічно-

го розсіювання світла і польовий «твіст»-ефект (розкручування немагнічної фази).

Динамічне розсіювання світла спостерігається в рідких кристалах з негативною діелектричною анізотропією і невисоким питомим опором (близько 10^6 Ом·м). Початковому стану відповідає гомеотропна орієнтація молекул мезофази. Завдяки внутрішній впорядкованості комірка прозора для падаючого світла. Під дією зовнішньої напруги відбувається поворот диполів (їх електричний момент перпендикулярний довгим осям молекул), і орієнтація змінюється на гомогенну. Одноразом сильне електричне поле ініціює потік йонів, який порушує впорядковане статичне розташування молекул. При вирівнюванні молекулярних осей по напрямку руху йонів виникають турбулентності в мезофазі, які призводять до локальних змін показника заломлення, тобто виникають центри, що розсіюють світло. Зовні це виявляється як помутніння комірки. Інтенсивність світлорозсіювання, а відповідно і контрастність оптичного відгуку, посилюються із збільшенням управляючої напруги (рис. 3.34, а). Геометрія знаку що висвічується задається формою електроду. При відключенні поля комірка повертається в початковий прозорий стан.



Ефект динамічного розсіювання світла виявляється як на постійній, так і на змінній напрузі низької частоти (до 10^2 – 10^4 Гц залежно від матеріалу). Електрохімічні реакції між рідкокристалічною речовиною і матеріалом електродів є причиною поступової деградації комірок (втрати контрасту).

Проте при використанні змінної напруги процеси електролізу вдається значною мірою ослабити і довести термін служби індикаторів до десятків тисяч годин.

Для спостереження польових електрооптичних ефектів необхідно використовувати нематичні рідкі кристали з підвищеним питомим опором (не менше 10^9 Ом·м). Тільки в цьому випадку можна подавати вихрові потоки рідини, що індукуються йонною електропровідністю. Польовий «твіст»-ефект проявляється в рідких кристалах з позитивною діелектричною анізотропією. Відповідною обробкою підкладок добиваються гомогенної орієнтації молекул із закручуванням текстури по азимуту на 90° . В результаті шар рідкого кристала стає оптично активним, тобто здатним повертати площину поляризації вхідного світла

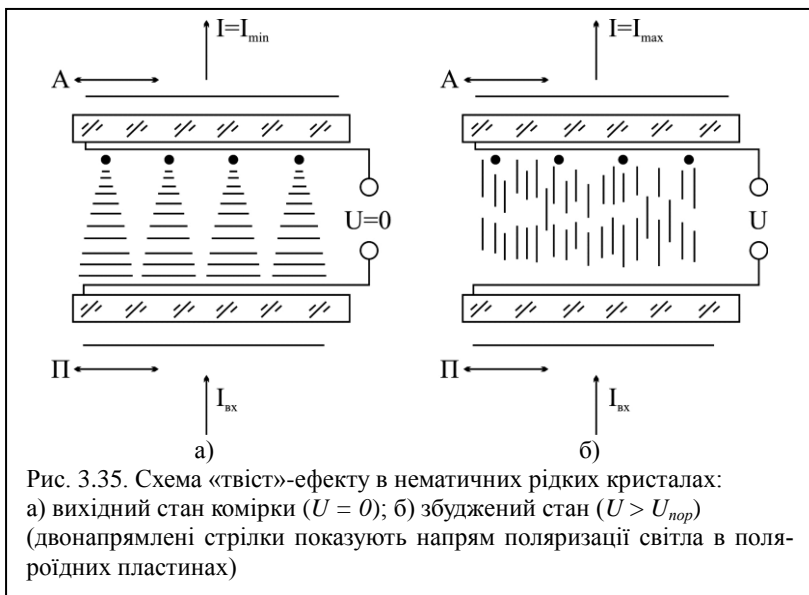


Рис. 3.35. Схема «твіст»-ефекту в нематичних рідких кристалах: а) вихідний стан комірки ($U = 0$); б) збуджений стан ($U > U_{\text{пор}}$) (двонаправлені стрілки показують напрям поляризації світла в поляроїдних пластинах)

на чверть оберта. На рис. 3.35, а гомогенна гвинтова структура зображена у вигляді клинів, кожен з яких є сукупністю проєкцій подовжених молекул на площину малюнка. При накладанні зовнішнього поля з напругою, більшою за деяке значення, за рахунок позитивної електричної анізотропії відбувається розкручування спіральної структури і орієнтація молекулярних осей за напрямом поля (рис. 3.35, б). При гомеотропній орієнтації молекул оптична активність текстури зникає, оскільки світло розповсюджується уздовж оптичної осі. Розміщуючи на вході і виході комірки поляроїдні пластини (поляризатор П і аналізатор А), перетворюють модуляцію поляризації світла в амплітудну. Зміною напруги на електродах можна регулювати світлопропускання оптичної комірки (рис. 3.35, б). При паралельному розташуванні поляроїдів об-

ласті, збуджені полем, володіють максимальним світлопропусканям. У разі схрещених поляроїдів контраст змінюється на протилежний, тобто спостерігач бачить темні (збуджені області) на світлому полі.

Для отримання кольорових зображень в рідкі кристали вводять молекули барвника, які також мають подовжену паличкоподібну форму і орієнтуються паралельно до молекул мезофази за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Спектр поглинання таких молекул є функцією їх орієнтації щодо напрямку поляризації падаючого світла.

Поглинання максимальне, якщо довгі осі молекул паралельні коливанням електричного вектора світлової хвилі. Зовнішнє поле змінює статичну орієнтацію молекул, відповідно змінюється спектр поглинання лінійно поляризованого світла і обумовлений ним колірний контраст електрооптичного комірки.

Рідкі кристали, які використовуються в індикаторних пристроях, зазвичай представляють собою суміш двох або декількох сполук. У змішаних системах вдається отримати ширший температурний інтервал існування мезофази. На рис. 3.36 показаний вплив складу бінарної суміші із сполук МББА і ЕББА на зсув температур фазових переходів.

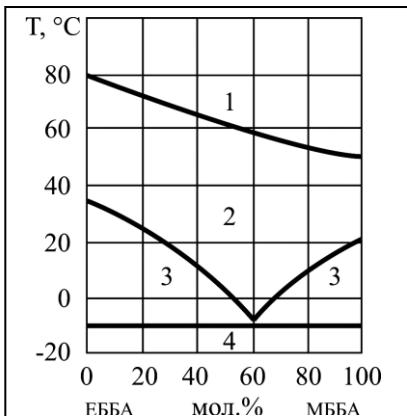


Рис. 3.36. Фазова діаграма бінарної суміші нематичних сполук МББА ($C_{18}H_{21}NO$) і ЕББА ($C_{19}H_{23}NO$):

1 – ізотропна рідина; 2 – нематична фаза; 3 – двофазна область; 4 – тверда кристалічна фаза

Як видно з малюнка, евтектична суміш, що складається з 60% МББА і 40% ЕББА, характеризується найбільш широким температурним діапазоном існування нематичної фази.

Основною областю застосування нематичних рідких кристалів є індикаторні пристрої. До таких пристроїв відносяться дисплеї, великоформатні табло, цифрові індикатори для мікрокомп'ютерів, циферблати електронних годинників і цифрових вимірювальних приладів. Основними перевагами таких індикаторів є: а) хороший контраст при яскравому освітленні; б) низька споживана потужність; в) сумісність з інтегральними схемами за робочими параметрами і конструктивним виконанням; г) порівняно просте у виготовлення і

низька вартість.

Відзначимо, що в рідких кристалах для індикації використовується навколишнє світло, завдяки чому їх споживана потужність значно менша, ніж в інших індикаторних пристроях і складає 10^{-4} – 10^{-6} Вт/см². Це на декілька порядків нижче, ніж в світлодіодах, порошкових і плівкових електролюмінофорах, а також в газорозрядних індикаторах. Принциповими недоліками пристроїв на рідких кристалах є невисока швидкодія, а також схильність до електро- і фотохімічного старіння.

8.7. Матеріали для твердотільних лазерів

Лазер* є джерелом оптичного когерентного випромінювання, що характеризується високою спрямованістю і великою густиною енергії.

В основі принципу дії лазерів лежить відкрите А. Ейнштейном явище вимушеного (стимульованого) випромінювання. Воно полягає в практично одночасному випусканні узгоджених за частотою і напрямом електромагнітних хвиль (фотонів) величезною кількістю атомів (або молекул) під дією зовнішнього електромагнітного поля.

Основними елементами лазерів на твердих діелектриках є активне середовище (робоче тіло), оптичний резонатор і система оптичного накачування. Активним середовищем служить кристалічна або склоподібна матриця, в якій рівномірно розподілені активні йони (активатори люмінесценції). Всі процеси поглинання і випромінювання світла пов'язані з переходами електронів між рівнями активного йона; при цьому матриця грає пасивну роль. Тип активного йона в основному визначає спектр випромінювання лазера.

Робоче тіло лазера виготовляють, як правило, у вигляді циліндричного стержня, торцеві поверхні якого обробляються з високим ступенем точності. Паралельність торців витримується в межах декількох кутових секунд. Для збудження активних йонів використовується оптичне накачування за допомогою потужних газорозрядних ламп.

З радіотехніки відомо, що необхідною умовою роботи будь-якого генератора є наявність позитивного зворотного зв'язку, тобто частина енергії коливань повинна поступати з виходу генератора на його вхід. У оптичних квантових генераторах (лазерах) позитивний зворотний зв'язок здійснюється резонатором, який зазвичай виконують у вигляді двох плоскопаралельних дзеркал, одне з них напівпрозо-

**Light amplification by stimulated emission of radiation – laser.*

ре для виведення випромінювання з активного елементу. Дзеркальні поверхні резонатора іноді суміщають з торцями робочого стержня.

Не дивлячись на те, що матриця не бере участі в процесах генерації коливальних, багато фізичних властивостей активного середовища визначаються саме матрицею. Тому речовина кристалічної або склоподібної основи повинна задовольняти ряду вимог:

- 1) неактивована матриця повинна бути оптично прозорою як для випромінювання накачування, так і випромінювання активних йонів, що вводяться в матрицю;
- 2) речовина основи повинна володіти високою теплопровідністю, щоб ефективно розсіювати енергію, що виділяється при безвипромінювальних переходах;
- 3) матриця повинна бути оптично однорідною. Механічні напружки, різні мікровключення, межі зерен збільшують порогову потужність генерації, викликають паразитне поглинання і розсіювання енергії. Внаслідок цього збільшується розсіюваність лазерного променя, ослаблюється його інтенсивність;
- 4) матеріал основи повинен володіти високою нагрівостійкістю і механічною міцністю, щоб витримувати теплові перевантаження при високій густині випромінювання накачування і генерації;
- 5) матриця повинна бути стійка до дії ультрафіолетового випромінювання ламп накачування;
- 6) матеріал повинен бути технологічний, тобто доступний для масового виробництва циліндричних стержнів необхідних розмірів. Збільшення розмірів робочого тіла дозволяє підвищити потужність випромінювання лазера;
- 7) структура кристалічної ґратки матриці повинна допускати введення активатора в заданій концентрації.

Перерахованим вимогам в тій чи іншій мірі задовольняють високотемпературні кисневі сполуки (оксиди, гранати, вольфрамат, молібдати, ніобати, алюмінати, цирконати і ін.), фториди різних металів, а також оксидні і фтороберилантні скла. Основу останніх складає BeF_2 .

Основні вимоги до активатора зводяться до наступного:

1. Йони активатора повинні мати широкі смуги поглинання і вузькі сильні лінії люмінесценції. Чим ширша смуга оптичного поглинання, тим більша частина випромінювання накачування використовується для збудження активних йонів. Проте, чим менша ширина ліній люмінесценції, тим вищі характеристики лазерного випромінювання і тим менша потужність, потрібна для накачування. Багато також, щоб частота збуджуючого випромінювання не дуже сильно перевищувала

частоту лазерного випромінювання. Інакше значна частина енергії, що поглинається, витрачатиметься на нагрів кристалічної ґратки.

2. Активатор повинен створювати збуджені метастабільні рівні (тобто з великим часом життя), на яких можна накопичити значну кількість електронів. При цьому час життя електронів на метастабільних рівнях повинен визначатися в основному випромінювальними оптичними переходами.

3. Йони активатора повинні вводитися в матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічної міцності і термостійкості.

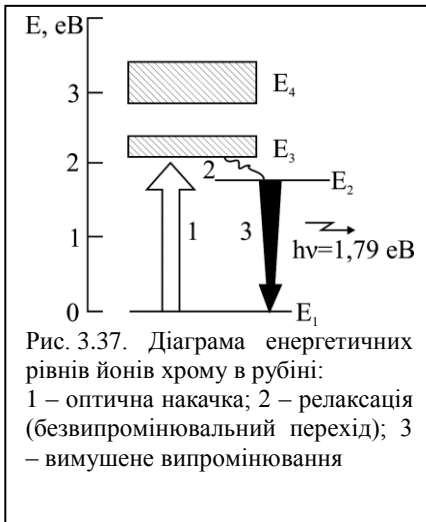
Як активні йони використовуються виключно елементи перехідної групи і рідкісноземельні елементи, що містять внутрішні, незайняті $3d$ - і $4f$ - електронні оболонки. Глибоко розташовані електрони внутрішніх орбіт екрануються зовнішніми оболонками від електростатичної взаємодії з сусідніми йонами кристалічної ґратки. Це призводить до слабого розщеплення внутрішніх рівнів і забезпечує високу монохроматичність випромінювання лазера.

У переважній більшості випадків активування здійснюють тривалентними йонами Nd^{3+} , при цьому в різних матрицях генерація випромінювання спостерігається приблизно в однаковому спектральному діапазоні поблизу $\lambda = 1,06$ мкм.

Одним з найбільш освоєних матеріалів лазерної техніки є рубін. Саме на рубін в 1960 р. був створений перший твердотільний лазер. Рубінами називають кристали α -корунду (Al_2O_3), в яких частина йонів алюмінію замінена йонами хрому. Кількістю хрому визначається колір рубіна. У лазерній техніці використовують різні рубіни із вмістом Cr_2O_3 близько 0,05 мас. %, що відповідає концентрації $1,6 \cdot 10^{25}$ йонів хрому в одному кубічному метрі. При вмісті оксиду хрому більше 0,5 мас.% рубін набуває червоного забарвлення. Чисті кристали α -корунду оптично прозорі в діапазоні 0,17–6,5 мкм.

Кристал рубіну володіє оптичною анізотропією і має майже кубічну симетрію, дещо спотворену уздовж однієї з просторових діагоналей, в результаті чого дійсна симетрія кристала – ромбоєдрична. Цінними якостями рубіна є високі механічна міцність і теплопровідність.

Йони хрому створюють в широкій забороненій зоні корунду систему енергетичних рівнів (рис. 3.37), які істотно відрізняються від рівнів енергії у вільних атомах хрому із-за дії електростатичного і внутрікристалічного поля.



Рівень E_1 на рис. 3.37 відповідає основному, тобто незбудженому стану хрому. Рівні, розташовані вище, характеризують збуджені стани йонів активатора. Широка смуга E_3 використовується для поглинання випромінювання накачування. Переходи електронів між рівнями E_1 і E_2 відповідальні за генерацію випромінювання в кристалі.

При збудженні зовнішнім світлом електрони з основного стану E_1 переходять в смугу E_3 , а потім за дуже короткий час ($\sim 10^{-8}$ с) безвипромінювальним шляхом переходять на

рівень E_2 . Надмірна енергія йде на нагрів кристалічної ґратки. Рівень E_2 є метастабільним, тобто характеризує збуджений стан з чималим часом життя ($\sim 10^{-3}$ с). Це призводить до накопичення електронів на рівні E_2 і створення інверсної населеності, що необхідно для генерації вимушеного випромінювання.

Якщо повернення електрона в основний стан відбувається спонтанно, то різні активні йони випромінюють неодноразомно і незалежно. Тому випромінювані електромагнітні хвилі не узгоджені у фазі. Випадковий характер має не тільки момент випускання але й напрям його поширення. В результаті спонтанне випромінювання виявляється некогерентним і несфокусованим у просторі.

Проте активний йон може перейти в основний стан не спонтанно, а вимушено, під дією електромагнітної хвилі, якщо тільки частота цієї хвилі відповідає частоті переходу ($E_2 - E_1$). Образно кажучи, така резонансна хвиля «розгойдує» електрон на метастабільному рівні і прискорює його перехід у стан з меншою енергією. Вірогідність вимушеного переходу пропорційна інтенсивності «вимушуючого» випромінювання. Особливість вимушеного випускання полягає в тому, що випромінюваний при електронному переході новонароджений фотон за своїми параметрах абсолютно невідмінний від первинних фотонів, що викликали перехід: він має ті ж частоту і фазу, той же напрям розповсюдження.

Наочне уявлення про процес генерації когерентного направлено-го випромінювання в активному середовищі дає рис. 3.38. Початковий незбуджений стан йонів активатора показаний чорними точками (рис. 3.38, а). Під дією випромінювання накачування (суцільні стрілки на рис. 3.38, б) велика частина йонів переходить в збуджений стан (білі кружки).

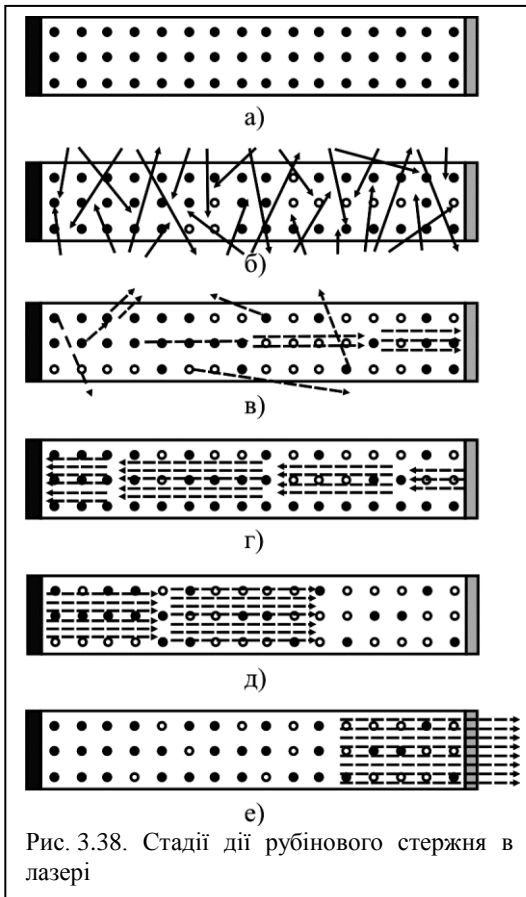


Рис. 3.38. Стадії дії рубінового стержня в лазері

одному (первинному) фотону вздовж осі резонатора, щоб виникла ціла лінія аналогічних фотонів за рахунок вимушеного переходу збуджених йонів активатора в нормальний стан. Коли підсилення стає досить великим, а накопичена енергія значною, когерентне випромінювання виходить з кристала через напівпрозоре дзеркало резонатора у вигляді гостронаправленого світлового імпульсу (рис. 3.38, е).

Повернення йонів активатора в незбуджений стан супроводжується випусканням фотонів (пунктирні стрілки на рис. 3.38, в). Плоскопаралельні дзеркала резонатора виділяють тільки ті типи електромагнітних хвиль, напрям розповсюдження яких співпадає з віссю резонатора (рис. 3.38, г). Хвилі, що розповсюджуються під кутом до осі резонатора, швидко покидають кристал, не отримавши достатнього підсилення. Навпаки, фотони, що рухаються вздовж оптичної осі резонатора, відбиваючись на дзеркалах, можуть багато разів проходити через активне середовище (рис. 3.38, д). Достатньо випромінитись

Подвійне перетворення енергії (електрика – світло – когерентне випромінювання) практично виключає досягнення високого коефіцієнта корисної дії твердотільних лазерів. Положення ускладнюється й тим, що джерела накачування мають розмитий спектр і збудження активних йонів відбувається лише в невеликій частині цього спектра.

Штучні кристали рубіна зазвичай вирощують в печах за методом Вернейля. За цим методом ретельно розмелений порошок оксиду алюмінію з добавкою Cr_2O_3 поволі падає в полум'я воднево-кисневого пальника. Окремі частинки порошку, проходячи через полум'я, розплавляються і потім кристалізуються на кристалі приманки, розміщеному зовні полум'я. Отриману заготовку відпалюють, а потім обробляють, надаючи їй необхідні форму і розміри. Високоякісні кристали рубіну можуть бути отримані і методом витягування з розплаву.

Поряд з рубіном найважливішим матеріалом лазерної техніки є ітрію-алюмінієвий гранат, в кристалічній ґратці якого частина йонів ітрію замінена йонами неодиму (скорочений запис ІАГ: Nd^{3+}). Низька порогова енергія збудження при кімнатній температурі, висока механічна міцність і хороша теплопровідність дають можливість застосовувати цей матеріал в лазерах, що працюють в безперервному і високочастотному режимах. Велими важливі високі експлуатаційні характеристики ІАГ: Nd^{3+} -лазера: температурна і радіаційна стійкість. Кристали ІАГ оптично ізотропні і прозорі в спектральному діапазоні 0,2–4 мкм.

Оскільки в спектрі ІАГ: Nd^{3+} відсутні широкі смуги поглинання, то для збільшення ефективності оптичного накачування зазвичай використовують ефект сенсibilізації. Як сенсibilізатор вводять йони Cr^{3+} . В гранатовій матриці спостерігається достатньо висока розчинність як рідкісноземельних елементів, так і елементів перехідної групи. Енергія накачування, поглинена в широких смугах сенсibilізуючого йона Cr^{3+} , резонансним безвипромінювальним шляхом передається активним йонам Nd^{3+} . Сенсibilізація дозволяє підвищити коефіцієнт корисної дії до 5–7% і довести потужність у безперервному режимі генерації до сотень ват. За потужністю випромінювання і значенням коефіцієнта корисної дії лазери ІАГ: $\text{Nd}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ конкурують з потужними лазерами на вуглекислому газі, відрізняючись від останніх значно меншими габаритами і зручнішою для практичного застосування довжиною хвилі випромінювання.

Лазери знаходять застосування в системах оптичної локації, в телебаченні, голографії, інформаційно-вимірjuвальній техніці і медицині.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Які діелектрики називають активними? У чому відмінність вимог до активних і пасивних діелектриків?
2. Яка електрична впорядкованість властива сегнетоелектрикам?
3. Як пояснити діелектричний гістерезис і нелінійність залежності заряду від напруги в сегнетоелектриках?
4. Що таке початкова, реверсивна і ефективна діелектрична проникність?
5. Що називають сегнетоелектричною точкою Кюрі?
6. Який мікроскопічний механізм спонтанної поляризації титанату барію?
7. Назвіть найбільш важливі застосування сегнетоелектриків. На яких властивостях матеріалів ґрунтуються ці застосування?
8. Що таке прямий і зворотний п'єзоелектричний ефект? У яких діелектриках можна спостерігати ці явища?
9. Від яких чинників залежать п'єзоелектричні властивості сегнетоелектричної кераміки. У чому переваги п'єзокераміки перед монокристалічними п'єзоелектриками?
10. Що таке піроелектричний ефект? Які застосування піроелектриків вам відомі?
11. Яка природа електричного стану в діелектриках? Що таке гомо- і гетерозаряд?
12. У чому відмінність між рідким станом речовини і «рідким кристалом»?
13. Як класифікуються рідкі кристали за видом симетрії? Які з них знаходять найбільш широке застосування в електронній техніці і для яких цілей?

14. Які основні вимоги пред'являються до діелектрика як лазерного матеріалу? Які елементи і чому найчастіше використовуються як активатори люмінесценції в твердотільних лазерах?

Тестові завдання до теми № 8 „АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”

- 8.1.** Сегнетоелектриками називають речовини, що:
- 1) володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
 - 2) тривалий час зберігають поляризацію і створюють в оточуючому просторі електричне поле;
 - 3) мають антипаралельні електричні моменти в сусідніх комірках;
 - 4) знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.
- 8.2.** Лінійні розміри доменів у сегнетоелектриків складають від:
- 1) 10^{-4} до 10^{-1} мкм;
 - 2) 10^{-4} до 10^{-1} мм;
 - 3) 10^{-4} до 10^{-1} см;
 - 4) 10^{-4} до 10^{-1} дм.
- 8.3.** Статична діелектрична проникність ϵ_{cm} визначається
- 1) за основною кривою поляризації сегнетоелектрика $\epsilon_{cm} \approx P/(\epsilon_0 E)$;
 - 2) за діючим значенням струму I , що проходить в колі з нелінійним елементом при заданій напрузі U , що діє, з кутовою частотою ω : $\epsilon_{ef} = I/(\omega U)$;
 - 3) зміною поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасній дії постійного поля.
- 8.4.** Реверсивна діелектрична проникність ϵ_p визначається:
- 1) за основною кривою поляризації сегнетоелектрика $\epsilon_{cm} \approx P/(\epsilon_0 E)$;
 - 2) за діючим значенням струму I , що проходить в колі з нелінійним елементом при заданій напрузі U , що діє, з кутовою частотою ω : $\epsilon_{cm} = I/(\omega U)$;
 - 3) зміною поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасній дії постійного поля.
- 8.5.** Ефективна діелектрична проникність ϵ_{ef} , визначається:

- 1) за основною кривою поляризації сегнетоелектрика
 $\epsilon_{ef} \approx P/\epsilon_0 E$;
 - 2) за діючим значенням струму I , що проходить в колі з нелінійним елементом при заданій напрузі U , що діє, з кутовою частотою ω : $\epsilon_{ef} = I/(\omega U)$;
 - 3) зміною поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасній дії постійного поля.
- 8.6.** При нагріванні сегнетоелектрика до точки Кюрі:
- 1) зникає спонтанна поляризованість;
 - 2) матеріал переходить в параелектричний стан;
 - 3) діелектрична проникність досягає максимального значення;
 - 4) діелектрична проникність досягає мінімального значення.
- 8.7.** Йонні сегнетоелектрики володіють:
- 1) високою розчинністю у воді;
 - 2) значною механічною міцністю;
 - 3) малою розчинністю у воді;
 - 4) малою механічною міцністю.
- 8.8.** Дипольні сегнетоелектрики володіють:
- 1) високою розчинністю у воді;
 - 2) значною механічною міцністю;
 - 3) малою розчинністю у воді;
 - 4) малою механічною міцністю.
- 8.9.** Антисегнетоелектриками називають речовини, що:
- 1) володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
 - 2) тривалий час зберігають поляризацію і створюють в оточуючому просторі електричне поле;
 - 3) мають антипаралельні електричні моменти в сусідніх комірках;
 - 4) знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.
- 8.10.** Конденсаторна сегнетокераміка для виробництва звичайних конденсаторів, повинна мати:
- 1) мінімальну величину ϵ і $tg\delta$ з малою залежністю від температури;
 - 2) мінімальну залежність ϵ і $tg\delta$ від напруженості електричного поля;

- 3) високі значення питомого об'ємного і поверхневого опору;
 - 4) високу електричну міцність.
- 8.11.** Матеріали для виробництва варикондів повинні мати:
- 1) мінімальну залежність ϵ і $tg\delta$ від напруженості електричного поля;
 - 2) мінімальну величину ϵ і $tg\delta$ з малою залежністю від температури;
 - 3) різко виражені нелінійні залежності електричних параметрів від напруженості електричного поля;
 - 4) максимальну величину $tg\delta$.
- 8.12.** Якщо зміна показника заломлення під дією статичного електричного поля пропорційна першому степеню напруженості, то електрооптичний ефект називають:
- 1) лінійним ефектом;
 - 2) квадратичним ефектом;
 - 3) ефектом Керра;
 - 4) ефектом Погкельса.
- 8.13.** Якщо зміна показника заломлення під дією статичного електричного поля пропорційна другому степеню напруженості, то електрооптичний ефект називають:
- 1) лінійним ефектом;
 - 2) квадратичним ефектом;
 - 3) ефектом Керра;
 - 4) ефектом Погкельса.
- 8.14.** Нелінійність оптичних властивостей сегнетоелектричних кристалів дозволяє застосовувати їх:
- 1) для виготовлення нелінійних конденсаторів – варикондів;
 - 2) для модуляції лазерного випромінювання;
 - 3) для перетворення ІЧ-випромінювання лазерів у видиме світло;
 - 4) в запам'ятовуючих пристроях ЕОМ.
- 8.15.** Прямим п'єзоелектричним ефектом називають
- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
 - 2) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;
 - 3) зміну спонтанної поляризації діелектрика при зміні температури;
 - 4) зміну спонтанної поляризації діелектрика за допомогою зовнішнього електричного поля.
- 8.16.** Зворотним п'єзоелектричним ефектом називають

- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
 - 2) зміну розмірів діелектрика під дією електричного поля;
 - 3) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;
 - 4) зміну спонтанної поляризації діелектрика при зміні температури.
- 8.17.** Як співвідносяться п'єзомодулі прямого d_n і зворотного d_s п'єзоefektів для одного і того ж матеріалу?
- 1) $d_n = d_s$;
 - 2) $d_n > d_s$;
 - 3) $d_n < d_s$.
- 8.18.** Рівняння прямого п'єзоefektу в тензорній формі має вигляд:
- 1) $P = d\sigma$;
 - 2) $\delta = dE$;
 - 3) $P_i = d_{ij}\sigma_j$;
 - 4) $\delta_j = d_{ij}E_i$.
- 8.19.** Рівняння зворотного п'єзоefektу в тензорній формі:
- 1) $P = d\sigma$;
 - 2) $\delta = dE$;
 - 3) $P_i = d_{ij}\sigma_j$;
 - 4) $\delta_j = d_{ij}E_i$.
- 8.20.** П'єзоелектричний ефект був відкритий:
- 1) австрійським ботаніком Ф. Рейнітцером в 1888 р.;
 - 2) англійським фізиком Хевісайдом в 1896 р.;
 - 3) японським дослідником Єгучі в 1922 р.;
 - 4) братами Кюрі в 1880 р.
- 8.21.** П'єзоefekt спостерігається лише в речовинах з:
- 1) гетерополярним хімічним зв'язком;
 - 2) неполярним хімічним зв'язком;
 - 3) центром симетрії в структурі;
 - 4) високим питомим опором.
- 8.22.** П'єзотрансформатори на ЦТС кераміці можуть бути сконструйовані для роботи в діапазоні частот:
- 1) 10–50 кГц;
 - 2) 10–500 кГц;
 - 3) 10–50 МГц;
 - 4) 10–500 МГц.
- 8.23.** Піроелектричним ефектом називають:
- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
 - 2) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;

- 3) зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури;
- 4) зміну спонтанної поляризації діелектриків за допомогою зовнішнього електричного поля.

8.24. Рівняння піроелектричного ефекту записують у вигляді

- 1) $R_B = p / \epsilon c$;
- 2) $-dP_{cn} = p dT$;
- 3) $i = -S dP_{cn} / dt$;
- 4) $i = S p dT / dt$.

8.25. Температурна зміна спонтанної поляризації обумовлена такими причинами:

- 1) нагрівання порушує впорядкованість в розташуванні елементарних дипольних моментів;
- 2) нагрівання викликає зміну лінійних розмірів доменів діелектрика;
- 3) нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика.

8.26. Залежність спонтанної поляризованості від температури визначається за формулою:

- 1) $P_{cn} = A \sqrt{T_K - T}$;
- 2) $P_{cn} = A \sqrt{T}$;
- 3) $P_{cn} = \frac{A}{2 \sqrt{T_K - T}}$;
- 4) $P_{cn} = \frac{A}{2 \sqrt{T}}$.

8.27. Електретом називають тіло з діелектрика, що

- 1) володіє спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
- 2) тривалий час зберігає поляризацію і створює в оточуючому його просторі електричне поле;
- 3) знаходиться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.

8.28. Зразки електретів були вперше виготовлені:

- 1) австрійським ботаніком Ф. Рейнітцером в 1888 р.;
- 2) англійським фізиком Хевісайдом в 1896 р.;
- 3) японським дослідником Сгучі в 1922 р.;
- 4) братами Кюрі в 1880 р.

8.29. Час життя електретів в нормальних умовах може досягати

- 1) десятків хвилин;

- 2) десятків годин;
 - 3) десятків діб;
 - 4) десятків років.
- 8.30.** Як змінюється час життя електретів при зміні параметрів навколишнього середовища?
- 1) зменшується з підвищенням температури;
 - 2) збільшується з підвищенням температури;
 - 3) зменшується з підвищенням вологості;
 - 4) збільшується з підвищенням вологості.
- 8.31.** Рідкими кристалами називають речовини, які:
- 1) володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
 - 2) тривалий час зберігають поляризацію і створюють в оточуючому просторі електричне поле;
 - 3) знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.
- 8.32.** Рідкі кристали були відкриті:
- 1) австрійським ботаніком Ф. Рейнітцером в 1888 р.;
 - 2) англійським фізиком Хевісайдом в 1896 р.;
 - 3) японським дослідником Єгучі в 1922 р.;
 - 4) братами Кюрі в 1880 р.
- 8.33.** За допомогою рідкокристалічних індикаторів можна здійснити вимірювання температури в межах від
- 1) -40 до 250°C;
 - 2) -40 до 550°C;
 - 3) -100 до 250°C;
 - 4) -100 до 550°C.
- 8.34.** За допомогою рідкокристалічних індикаторів можна зареєструвати зміну температури в:
- 1) 1°C;
 - 2) 0,1°C;
 - 3) 0,01°C;
 - 4) 0,001°C.
- 8.35.** Речовина кристалічної матриці лазера повинна задовольняти таким вимогам:
- 1) бути оптично прозорою і однорідною;
 - 2) володіти високою теплопровідністю;
 - 3) володіти низькою теплопровідністю;
 - 4) володіти високою нагрівостійкістю і механічною міцністю;

- 5) бути стійкою до дії ультрафіолетового випромінювання.
- 8.36.** Штучні кристали рубіну в основному вирощують методом:
- 1) Вернейля;
 - 2) витягування з розплаву;
 - 3) безтигельної зонної плавки;
 - 4) росту із парової фази.
- 8.37.** Перший твердотільний лазер був створений в
- 1) 1940 р.;
 - 2) 1950 р.;
 - 3) 1960 р.;
 - 4) 1970 р.
- 8.38.** Перший твердотільний лазер був створений на кристалі:
- 1) рубіну;
 - 2) кварцу;
 - 3) кремнію;
 - 4) германію.
- 8.39.** Йони активатора твердотільних лазерів:
- 1) повинні мати широкі смуги поглинання і вузькі сильні лінії люмінесценції;
 - 2) повинні мати вузькі смуги поглинання і широкі сильні лінії люмінесценції;
 - 3) створювати збуджені метастабільні рівні;
 - 4) вводиться в матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічної міцності і термостійкості.
- 8.40.** Які елементи використовуються як активні йони у твердотільних лазерах:
- 1) елементи перехідної групи;
 - 2) рідкісноземельні елементи;
 - 3) лужні метали;
 - 4) халькогени.
- 8.41.** Час життя електрона в твердотільному лазері у збудженому стані на метастабільному рівні становить приблизно:
- 1) 10^{-8} с;
 - 2) 10^{-5} с;
 - 3) 10^{-3} с;
 - 4) 10^{-1} с.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 8
„АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”**

- 8.1.** володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;

- 8.2. 10^{-4} до 10^{-1} см;
- 8.3. за основною кривою поляризації сегнетоелектрика $\epsilon_{cn} \approx P/\epsilon_0 E$;
- 8.4. зміною поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасній дії постійного поля;
- 8.5. за діючим значенням струму I , що проходить в колі з нелінійним елементом при заданій напрузі U , що діє, з кутовою частотою ω : $\epsilon_{ef} = I/\omega U$;
- 8.6. зникає спонтанна поляризованість;
матеріал переходить в параелектричний стан;
діелектрична проникність досягає максимального значення;
- 8.7. значною механічною міцністю;
малою розчинністю у воді;
- 8.8. високою розчинністю у воді;
малою механічною міцністю;
- 8.9. мають антипаралельні електричні моменти в сусідніх комірках;
- 8.10. мінімальну залежність ϵ і $tg\delta$ від напруженості електричного поля;
високі значення питомого об'ємного і поверхневого опору;
високу електричну міцність.
- 8.11. різко виражені нелінійні залежності електричних параметрів від напруженості електричного поля;
- 8.12. лінійним ефектом;
ефектом Поккельса;
- 8.13. квадратичним ефектом;
ефектом Керра;
- 8.14. для перетворення ІЧ-випромінювання лазерів у видиме світло;
- 8.15. поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
- 8.16. зміну розмірів діелектрика під дією електричного поля;
- 8.17. $d_n = d_s$;
- 8.18. $P_i = d_{ij}\sigma_j$;
- 8.19. $\delta_j = d_{ij}E_{i.}$;
- 8.20. братами Кюрі в 1880 р.;
- 8.21. гетерополярним хімічним зв'язком;
високим питомим опором;
- 8.22. 10–500 кГц;
- 8.23. зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури;
- 8.24. $-dP_{cn} = p dT$;
- 8.25. нагрівання порушує впорядкованість в розташуванні елементарних дипольних моментів;

нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика;

8.26. $P_{cn} = A\sqrt{T_K - T}$;

8.27. тривалий час зберігає поляризацію і створює в оточуючому його просторі електричне поле;

8.28. японським дослідником Єгучі в 1922 р.;

8.29. десятків років;

8.30. зменшується з підвищенням температури;
зменшується з підвищенням вологості;

8.31. знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами;

8.32. австрійським ботаником Ф. Рейнітцером в 1888 р.;

8.33. -40 до 250°C;

8.34. 0,01°C;

8.35. бути оптично прозорою і однорідною;
володіти високою теплопровідністю;
володіти високою нагрівостійкістю і механічною міцністю;
бути стійкою до дії ультрафіолетового випромінювання.

8.36. Вернейля;
витягування з розплаву;

8.37. 1960 р.;

8.38. рубіну;

8.39. повинні мати широкі смуги поглинання і вузькі сильні лінії люмінесценції;
створювати збуджені метастабільні рівні;
вводитися в матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічної міцності і термостійкості

8.40. елементи перехідної групи;
рідкісноземельні елементи;

8.41. 10^{-3} с;

ДОДАТОК

Тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу „МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ”

- П1.1.** До матеріалів високої провідності відносять провідники з питомим електричним опором при нормальних умовах меншим за:
- 1) 0,01 мкОм·м;
 - 2) 0,1 мкОм·м;
 - 3) 1 мкОм·м;
 - 4) 10 мкОм·м.
- П1.2.** Мідь, призначену для електротехнічних цілей, обов'язково очищають методом:
- 1) електролізу;
 - 2) відпалу;
 - 3) гарячого протягування;
 - 4) зонної плавки.
- П1.3.** Яку питому провідність має стандартна мідь?
- 1) 48 МСм/м;
 - 2) 58 МСм/м;
 - 3) 68 МСм/м;
 - 4) 78 МСм/м.
- П1.4.** „Воднева хвороба” міді зумовлена протіканням реакції:
- 1) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $4\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{Cu}_2\text{OH}$;
 - 4) $\text{Cu} + \text{H}_2 = \text{CuH}_2$.
- П1.5.** Який відсоток домішок містить алюміній АЕ?
- 1) 0,1%;
 - 2) 0,5%;
 - 3) 0,7%;
 - 4) 0,9%.
- П1.6.** Найвищими критичними параметрами надпровідності серед металів володіють сполуки та сплави:
- 1) ніобію;
 - 2) алюмінію;
 - 3) вольфраму;
 - 4) стронцію.
- П1.7.** Сплавами високого опору називають провідникові матеріали з питомим опором не меншим:
- 1) 0,03 мкОм·м;

- 2) 0,3 мкОм·м;
- 3) 0,5 мкОм·м;
- 4) 3 мкОм·м.

П1.8. Сплав яких металів носить назву константан?

- 1) золото і срібло;
- 2) мідь і нікель;
- 3) вольфрам і платина;
- 4) алюміній і мідь.

П1.9. Яка з перелічених термопар має найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур?

- 1) хромель – алюмель;
- 2) платинородій – платина;
- 3) хромель – копель;
- 4) мідь – копель.

П1.10. Найбільш високою точністю, стабільністю й відтворюваністю володіють термопари:

- 1) хромель – алюмель;
- 2) платинородій – платина;
- 3) хромель – копель;
- 4) мідь – копель.

П1.11. До тугоплавких металів відносять метали з температурою плавлення більшою за:

- 1) 1500°C;
- 2) 1700°C;
- 3) 1900°C;
- 4) 2000°C.

П1.12. Найбільш високу температуру плавлення з усіх тугоплавких металів має:

- 1) молібден;
- 2) вольфрам;
- 3) тантал;
- 4) хром.

П1.13. До м'яких відносять припої з температурою плавлення до:

- 1) 300°C;
- 2) 400°C;
- 3) 500°C;
- 4) 600°C.

П1.14. У вакуумі чи захисних газових середовищах виробі з графіту можуть експлуатуватися при температурах до:

- 1) 2000°C;
- 2) 2500°C;

- 3) 3000°C;
- 4) 3500°C.

П1.15. Скільки хімічних елементів проявляють напівпровідникові властивості?

- 1) 10;
- 2) 12;
- 3) 14;
- 4) 16.

П1.16. Германій кристалізується у структурі:

- 1) алмазу;
- 2) вюрцити;
- 3) сфалериту;
- 4) типу NaCl.

П1.17. Яка температура плавлення германію?

- 1) 736°C;
- 2) 814°C;
- 3) 936°C;
- 4) 1414°C.

П1.18. Яка ширина забороненої зони германію при $T = 300$ К?

- 1) 0,665 еВ;
- 2) 0,746 еВ;
- 3) 0,885 еВ;
- 4) 0,945 еВ.

П1.19. Промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються як

- 1) ГЕС;
- 2) ГДГ;
- 3) ГГД;
- 4) ГАГ.

П1.20. Випрямні площинні германієві діоди розраховані на прямі струми:

- 1) від 3 до 1000 А;
- 2) від 3 до 1500 А;
- 3) від 0,3 до 1000 А;
- 4) від 0,3 до 1500 А.

П1.21. Який діапазон робочих температур германієвих приладів?

- 1) -20—+70°C;
- 2) -30—+100°C;
- 3) -60—+70°C;
- 4) -60—+150°C.

П1.22. Кремній розчиняється у:

- 1) воді;
- 2) сірчаній кислоті;
- 3) суміші азотної і плавикової кислот;
- 4) киплячих лугах.

П1.23. Яка температура плавлення кремнію?

- 1) 936°C;
- 2) 1036°C;
- 3) 1414°C;
- 4) 1450°C.

П1.24. Ширина забороненої зони кремнію при $T = 300$ К:

- 1) 0,665 еВ;
- 2) 0,746 еВ;
- 3) 1,12 еВ;
- 4) 1,165 еВ.

П1.25. Кремній залишається стійким на повітрі до температури:

- 1) 700°C;
- 2) 800°C;
- 3) 900°C;
- 4) 1000°C.

П1.26. Як пасивуюче покриття у кремнієвих приладах найчастіше використовують плівки:

- 1) SiO;
- 2) SiO₂;
- 3) SiH₄;
- 4) SiC.

П1.27. Кремнієві випрямні площинні діоди можуть пропускати струм у прямому напрямку до:

- 1) 100 А;
- 2) 500 А;
- 3) 1000 А;
- 4) 1500 А.

П1.28. Тип електропровідності карбіду кремнію залежить від:

- 1) сторонніх домішок
- 2) надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
- 3) надлишку атомів C над стехіометричним складом;
- 4) температури.

П1.29. Серед усіх напівпровідників рекордно високу рухливість електронів має:

- 1) GaAs;
- 2) InAs;
- 3) InSb;

- 4) InP.
- П1.30.** Як змінюється ширина забороненої зони сполук $A^{III}B^V$ з збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку:
- 1) зростає;
 - 2) спадає;
 - 3) майже не змінюється.
 - 4) нема ніякої закономірності.
- П1.31.** Незалежно від умов одержання кристалів завжди виявляє електропровідність *n*-типу:
- 1) InSb;
 - 2) InAs;
 - 3) GaAs;
 - 4) GaN.
- П1.32.** Додатки елементів IV групи у напівпровідниках $A^{III}B^V$:
- 1) донори;
 - 2) акцептори;
 - 3) електронейтральні;
 - 4) донори або акцептори.
- П1.33.** Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати:
- 1) 1,3 еВ;
 - 2) 1,5 еВ;
 - 3) 1,7 еВ;
 - 4) 1,9 еВ.
- П1.34.** Сполуки $A^{II}B^{VI}$ кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
 - 2) вюрциту;
 - 3) сфалериту;
 - 4) типу NaCl.
- П1.35.** З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук $A^{II}B^{VI}$:
- 1) зменшуються ширина забороненої зони;
 - 2) збільшується ширина забороненої зони;
 - 3) зменшуються температура плавлення;
 - 4) збільшується температура плавлення.
- П1.36.** Який з вказаних матеріалів $A^{II}B^{VI}$ може мати як *n* так і *p*-тип провідності?
- 1) ZnSe;
 - 2) CdTe;
 - 3) ZnS;

- 4) HgTe.
- П1.37.** Вакансії в підґратці металу сполук $A^{II}B^{VI}$:
- 1) відіграють роль донорів;
 - 2) поводяться як акцептори;
 - 3) проявляють амфотерні властивості;
 - 4) електрично нейтральні.
- П1.38.** Детекторами якого випромінювання можуть бути сполуки $A^{IV}B^{VI}$:
- 1) УФ;
 - 2) ІЧ;
 - 3) Х;
 - 4) γ .
- П1.39.** Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
 - 2) сфалериту;
 - 3) типу NaCl.
 - 4) вюрциту.
- П1.40.** При термообробці кристалів сполук $A^{IV}B^{VI}$ р-типу провідності у парі халькогену в них:
- 1) збільшується концентрація дірок;
 - 2) зменшується концентрація дірок;
 - 3) збільшується концентрація електронів;
 - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- П1.41.** Провідність телуриду олова р-типу можна змінити на n-тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
 - 2) у парі телуру;
 - 3) у парі олова;
 - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- П1.42.** Ширина забороненої зони халькогенідів свинцю з ростом температури?
- 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) майже не змінюється;
 - 4) швидко зменшується.
- П1.43.** Який ефект можна отримати у розчині SnTe-PbTe змінюючи його склад?
- 1) високотемпературну надпровідність;
 - 2) нульову ширину забороненої зони;
 - 3) переважання йонної провідності над електронною;
 - 4) зовнішній квантовий вихід рівний одиниці.

П1.44. Які з перелічених властивостей характерні для лінійних полімерів?

- 1) гнучкі;
- 2) еластичні;
- 3) жорсткі;
- 4) легко розм'якшуються.

П1.45. Які з перелічених властивостей характерні для просторових полімерів?

- 1) гнучкі;
- 2) еластичні;
- 3) жорсткі;
- 4) легко розм'якшуються.

П1.46. Молекулярна маса полімера досягає значення:

- 1) 10^3 ;
- 2) 10^4 ;
- 3) 10^5 ;
- 4) 10^6 .

П1.47. В поліетилені нормальний тетраедричний кут між зв'язками дорівнює:

- 1) $106^\circ 28'$;
- 2) $107^\circ 28'$;
- 3) $108^\circ 28'$;
- 4) $109^\circ 28'$.

П1.48. Значення діелектричної проникності неполярних полімерів ϵ

- 1) збільшується із зростанням частоти і температури;
- 2) зменшується із зростанням частоти і температури;
- 3) не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури;
- 4) не залежить від частоти і слабо збільшується з підвищенням температури.

П1.49. Які з перелічених матеріалів служать сировиною для виготовлення скла?

- 1) SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 ;
- 2) Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 ;
- 3) Pb_3O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}_2$;
- 4) Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

П1.50. В якій області спектра кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання?

- 1) ультрафіолетовій;
- 2) видимій;
- 3) інфрачервоній до довжини хвилі близько 4 мкм;

4) інфрачервоної до довжини хвилі близько 8 мкм.

П1.51. Як змінюються електричні характеристики скла при введенні в нього оксидів лужних металів?

- 1) зростає питомий опір;
- 2) знижується питомий опір;
- 3) зростають діелектричні втрати;
- 4) знижуються діелектричні втрати.

П1.52. Ситали відзначаються:

- 1) низькою теплопровідністю;
- 2) високою теплопровідністю;
- 3) низькою механічною міцністю;
- 4) підвищеною механічною міцністю;
- 5) задовільними електричними характеристиками.

П1.53. Які з перелічених властивостей притаманні керамічним діелектрикам:

- 1) низька нагрівостійкість;
- 2) достатня механічна міцність;
- 3) хороші електричні характеристики;
- 4) стабільність характеристик і надійність;
- 5) стійкість до дії випромінювання високої енергії.

П1.54. Теплопровідність брокериту перевищує теплопровідність скла і склокристалічних матеріалів у

- 1) 10–50 раз;
- 2) 50–100 разів;
- 3) 100–150 разів;
- 4) 200–250 разів.

П1.55. Сегнетоелектриками називають речовини, що

- 1) володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
- 2) тривалий час зберігають поляризацію і створюють в оточуючому просторі електричне поле;
- 3) мають антипаралельні електричні моменти в сусідніх комірках;
- 4) знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.

П1.56. Конденсаторна сегнетокераміка для виробництва звичайних конденсаторів, повинна мати:

- 1) мінімальну величину ϵ і $\text{tg}\delta$ з малою залежністю від температури;

- 2) мінімальну залежність ϵ і $\operatorname{tg}\delta$ від напруженості електричного поля;
- 3) високі значення питомого об'ємного і поверхневого опору;
- 4) високу електричну міцність.

П1.57. Матеріали для виробництва варикондів повинні мати:

- 1) мінімальну залежність ϵ і $\operatorname{tg}\delta$ від напруженості електричного поля;
- 2) мінімальну величину ϵ і $\operatorname{tg}\delta$ з малою залежністю від температури;
- 3) різко виражені нелінійні залежності електричних параметрів від напруженості електричного поля;
- 4) максимальну величину $\operatorname{tg}\delta$.

П1.58. Якщо зміна показника заломлення під дією статичного електричного поля пропорційна другому степеню напруженості, то електрооптичний ефект називають:

- 1) лінійним ефектом;
- 2) квадратичним ефектом;
- 3) ефектом Керра;
- 4) ефектом Погкельса.

П1.59. Прямим п'єзоелектричним ефектом називають

- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
- 2) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;
- 3) зміну спонтанної поляризації діелектрика при зміні температури;
- 4) зміну спонтанної поляризації діелектрика за допомогою зовнішнього електричного поля.

П1.60. Зворотним п'єзоелектричним ефектом називають

- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
- 2) зміну розмірів діелектрика під дією електричного поля;
- 3) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;
- 4) зміну спонтанної поляризації діелектрика при зміні температури.

П1.61. Рівняння прямого п'єзо ефекту в тензорній формі має вигляд:

- 1) $P = d\sigma$;
- 2) $\delta = dE$;
- 3) $P_i = d_{sj}\sigma_j$;
- 4) $\delta_j = d_{ij}E_i$.

П1.62. П'єзо ефект спостерігається лише в речовинах з:

- 1) гетерополярним хімічним зв'язком;
- 2) неполярним хімічним зв'язком;
- 3) центром симетрії в структурі;
- 4) високим питомим опором.

П1.63. Піроелектричним ефектом називають:

- 1) поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
- 2) зміну показника заломлення діелектрика під дією статичного електричного поля;
- 3) зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури;
- 4) зміну спонтанної поляризації діелектриків за допомогою зовнішнього електричного поля.

П1.64. Рівняння піроелектричного ефекту записують у вигляді

- 1) $R_B = p / \epsilon c$;
- 2) $-dP_{cn} = pdT$;
- 3) $i = -SdP_{cn} / dt$;
- 4) $i = S pdT / dt$.

П1.65. Електретом називають тіло з діелектрика, що

- 1) володіє спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
- 2) тривалий час зберігає поляризацію і створює в оточуючому його просторі електричне поле;
- 3) знаходиться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.

П1.66. Як змінюється час життя електретів при зміні параметрів навколишнього середовища?

- 1) зменшується з підвищенням температури;
- 2) збільшується з підвищенням температури;
- 3) зменшується з підвищенням вологості;
- 4) збільшується з підвищенням вологості.

П1.67. Рідкими кристалами називають речовини, які:

- 1) володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
- 2) тривалий час зберігають поляризацію і створюють в оточуючому просторі електричне поле;
- 3) знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами.

П1.68. За допомогою рідкокристалічних індикаторів можна зареєструвати зміну температури в:

- 1) 1°C;
- 2) 0,1°C;
- 3) 0,01°C;
- 4) 0,001°C.

П1.69. Йони активатора твердотільних лазерів:

- 1) повинні мати широкі смуги поглинання і вузькі сильні лінії люмінесценції;
- 2) повинні мати вузькі смуги поглинання і широкі сильні лінії люмінесценції;
- 3) створювати збуджені метастабільні рівні;
- 4) вводиться в матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічної міцності і термостійкості.

П1.70. Які елементи використовуються як активні йони в твердотільних лазерах:

- 1) елементи перехідної групи;
- 2) рідкісноземельні елементи;
- 3) лужні метали;
- 4) халькогени.

Відповіді на тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу „МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ”

- П1.1.** 0,1 мкОм·м;
П1.2. електролізу;
П1.3. 58 МСм/м;
П1.4. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$;
П1.5. 0,5%;
П1.6. ніобію;
П1.7. 0,3 мкОм·м;
П1.8. мідь і нікель;
П1.9. хромель – копель;
П1.10. платинородій – платина;
П1.11. більше 1700°C;
П1.12. вольфрам;
П1.13. 300°C;
П1.14. 2500°C;
П1.15. 12;
П1.16. алмазу;
П1.17. 936°C;
П1.18. 0,665 еВ;
П1.19. ГЕС;
ГДГ;

- П1.20.** від 0,3 до 1000 А;
- П1.21.** -60–+70°C;
- П1.22.** суміші азотної і плавикової кислот;
киплячих лугах;
- П1.23.** 1414°C;
- П1.24.** 1,12 еВ;
- П1.25.** 900°C;
- П1.26.** SiO₂;
- П1.27.** 1500 А;
- П1.28.** сторонніх домішок
надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
надлишку атомів С над стехіометричним складом;
- П1.29.** InSb;
- П1.30.** спадає;
- П1.31.** GaN;
- П1.32.** донори або акцептори;
- П1.33.** 1,7 еВ;
- П1.34.** вюрцити;
сфалериту;
- П1.35.** зменшуються температура плавлення;
зменшуються ширина забороненої зони;
- П1.36.** HgTe;
CdTe;
- П1.37.** поводяться як акцептори;
- П1.38.** ГЧ;
- П1.39.** типу NaCl;
- П1.40.** збільшується концентрація дірок;
- П1.41.** змінити тип провідності термообробкою не можливо;
- П1.42.** збільшується;
- П1.43.** нульову ширину забороненої зони;
- П1.44.** гнучкі;
еластичні;
легко розм'якшується;
- П1.45.** жорсткі;
- П1.46.** 10°;
- П1.47.** 109°28';
- П1.48.** не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури;
- П1.49.** SiO₂, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅;
Na₂SO₄, Na₂B₄O₇, H₃BO₃;
Pb₃O₄, Al₂O₃·6SiO₂·K₂O₂;

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$;

- П1.50.** ультрафіолетовій;
видимій;
інфрачервоній до довжини хвилі близько 4 мкм;
- П1.51.** знижується питомий опір;
зростають діелектричні втрати;
- П1.52.** підвищеною механічною міцністю;
високою теплопровідністю;
задовільними електричними характеристиками;
- П1.53.** достатня механічна міцність;
хороші електричні характеристики;
стабільність характеристик і надійність;
стійкість до дії випромінювання високої енергії;
- П1.54.** 200–250 разів;
- П1.55.** володіють спонтанною поляризацією, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля;
- П1.56.** мінімальну залежність ϵ і $tg\delta$ від напруженості електричного поля;
високі значення питомого об'ємного і поверхневого опору;
високу електричну міцність.
- П1.57.** різко виражені нелінійні залежності електричних параметрів від напруженості електричного поля;
- П1.58.** квадратичним ефектом;
ефектом Керра;
- П1.59.** поляризацію діелектрика під дією механічної напруги;
- П1.60.** зміну розмірів діелектрика під дією електричного поля;
- П1.61.** $P_i = d_{ij}\sigma_j$;
- П1.62.** гетерополярним хімічним зв'язком;
високим питомим опором;
- П1.63.** зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури;
- П1.64.** $-dP_{cn} = pdT$;
- П1.65.** тривалий час зберігає поляризацію і створює в оточуючому його просторі електричне поле;
- П1.66.** зменшується з підвищенням температури;
зменшується з підвищенням вологості;
- П1.67.** знаходяться в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропним рідкими і твердими тілами;
- П1.68.** $0,01^\circ\text{C}$;
- П1.69.** повинні мати широкі смуги поглинання і вузькі сильні лінії люмінесценції;

створювати збуджені метастабільні рівні;
вводиться в матрицю без порушення її оптичної однорідності,
механічної міцності і термостійкості

П1.70. елементи перехідної групи;
рідкісноземельні елементи.

Інструкція користувача програми комп'ютерного тестування „Тестер”

Програма «Тестер» призначена для проведення локального і мережевого тестування, розроблена Аграновичем Олегом Сергійовичем.

Системні вимоги

«Тестер» не висуває особливих вимог до конфігурації системи і працює за умови роботи Windows.

Процесор: 486 MHz.

Пам'ять: 8 Mb.

Диск: 1 Mb.

ОС: Windows 98, або будь-яка інша, сумісна.

Рекомендовані параметри екрану:

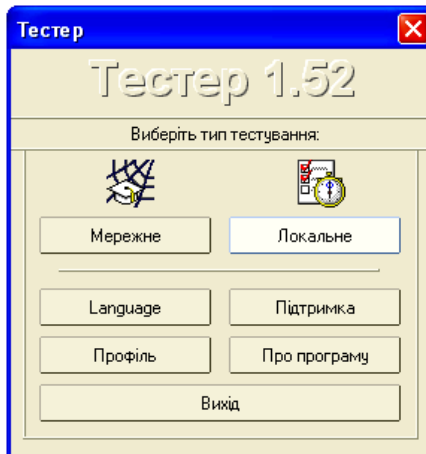
Розширення: 800×600.

Якість передачі кольору: 16 Bit.

Локальне тестування

Порядок роботи:

1. Запустіть файл «Tester.exe».
2. У вікні, що з'явилося:



натисніть кнопку «Локальне».

3. В наступному вікні виберіть відповідний тест і натисніть кнопку «ОК».

Вибір тесту

Семестр: 1 Предмет: МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТР

Питання в тесті (теми):

A01 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A02 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A03 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A04 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A05 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A06 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A07 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС
A08 : МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОС

Коментар:

Результат зберігати в: \Results

Завдання у випадковому порядку

4. Далі ви побачите коротку інформацію про тест, на питання якого вам належить відповідати, і пропозицію ввести групу, в якій навчаєте-

Ви маєте відповідати на

Тест: 1 МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ
Семестр: 1 , Предмет: МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ.

Введіть вашу групу:

Введіть ваше прізвище, ім'я та по батькові:

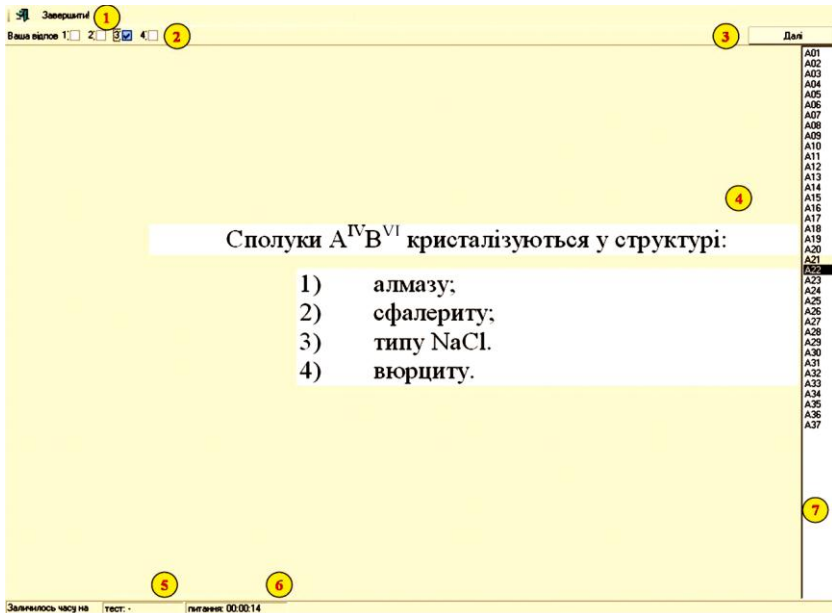
ся і своє прізвище, ім'я та по батькові. Після введення даної інформації натисніть кнопку «Далі».

5. Потім ви побачите вітання і коротку інструкцію, як відповідати на питання тесту.

**Пропонуємо вам тест! Перевірте свої знання з теми
«МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ
МАТЕРІАЛИ»**

Прочитайте уважно завдання тесту і виконуйте їх послідовно. У кожному питанні може бути одна, декілька або всі правильні відповіді. Номери правильних відповідей відзначте в лівому верхньому кутку.

6. Тепер можете приступити до тестування в основному вікні:

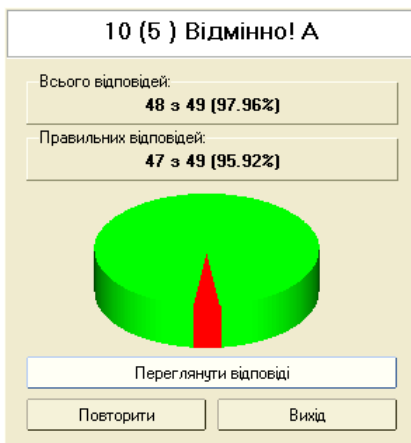


Основне вікно тестування містить такі елементи:

- 1 – Закрити!
- 2 – Поля для введення відповідей.
- 3 – Перейти до наступного питання.
- 4 – Поле питання.
- 5 – Час до закінчення тестування.
- 6 – Час до закінчення питання.

7 – Список питань в тесті.

7. Після закінчення тестування Ви побачите результат тестування у такому вікні:



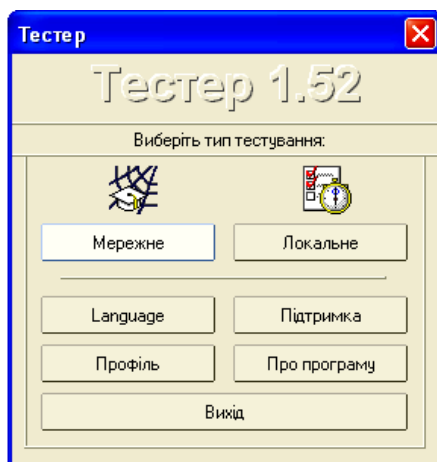
Перше число – оцінка за десятибальною шкалою, друге – оцінка в національній (п'ятибальній) шкалі. Далі подано словесне оцінювання знань студента і насамкінець оцінка в міжнародній шкалі.

Ви можете проглянути дані Вами відповіді, натиснувши кнопку «Переглянути відповіді», вийти з програми, натиснувши «Вихід» або почати заново, натиснувши кнопку «Повторити».

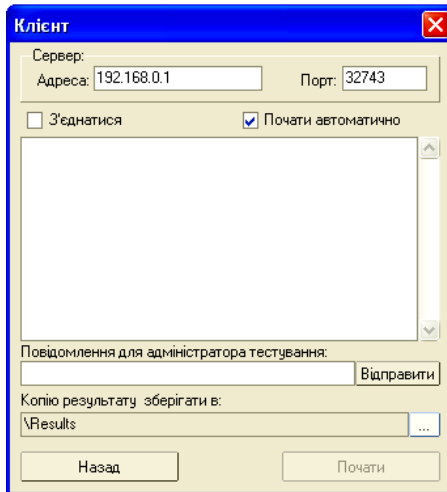
Мережне тестування

Порядок роботи:

1. Запустіть файл «Tester.exe».



- У вікні, що з'явилося, натисніть кнопку «Мережне».
- В наступному діалоговому вікні:



введіть IP-адресу і порт сервера тестування і відзначте «пташкою» поле «З'єднатися». Почекайте, доки не відбудеться з'єднання і сервер не дасть вам дозвіл на тестування, або якщо сервер встановив автоматичний режим тестування, то самі виберіть тест із запропонованих. Натисніть кнопку «Далі».

- Подальші кроки аналогічні до тих, які виконуються при локальному тестуванні.

Профіль

Щоб запустити тестування з використанням профілю тестування, необхідно запустити тестер передавши йому як параметр повний шлях до профілю. В імені може міститися сигнальний рядок “?host?”, який замінюється на ім'я комп'ютера.

У діалог редагування профілю можна потрапити, натиснувши на кнопку “Профіль” в першому вікні при завантаженні тестера.

1 – тип тестування в який переключається «Тестер» при старті.

2 – за допомогою цього розділу можна створити ярлик на робочому столі або в меню «Пуск» для запуску «Тестера» з використанням вибраного профілю тестування. Причому на робочому столі буде створений ярлик із ім'ям: “Tester. {ім'я профілю}”, а в

меню «Пуск» в розділі “UTC” буде створена підпапка “Tester”, і в ній створюватимуться ярлики з ім’ям профілю.

3 – параметри сервера тестування, до якого необхідно підключатися при мережному тестуванні. При підключенні, якщо встановлений автоматичний режим тестування, тест для тестування вибирається із запропонованих тестів випадковим способом. Якщо жодного тесту не буде запропоновано протягом 10 секунд, то «Тестер» припинить роботу, не подавши ознак помилки.

4 – параметри тесту для локального тестування. В імені тесту можна ввести шаблон (при веденні імені “Test?” будуть вибрані тести з іменами: “Test1”, “Test2”, “TestR”). Якщо декілька тестів задовольняють встановленим параметрам, то тест для тестування вибирається з них випадковим способом. Якщо жоден тест не

Профіль

Тип тестування:

- Мережне
- Локальне

Створити ярлик до профілю

- на робочому столі
- в меню "Пуск"

Сервер:

Адреса: 192.168.0.1 Порт: 32743

Використовувати тест із наступними характеристиками:

Ім'я тесту (можна ввести шаблон із використанням * і ?): test03

Семестр: Всі Предмет: МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТР

Пароль: xxxxxxxxxxxxxxxx Ховати

Інформація про того, хто проходить тестування:

Група: РФ-31

Ім'я: Литвиненко О.О.

Результат зберігати в: \\Results

Зберігати результат у вигляді текстового файлу (Повний шлях): C:\Met_test\

Після тестування запустити програму (Повний шлях):

При виході запустити програму (Повний шлях):

Завдання у випадковому порядку

Вийти з програми відразу після завершення тестування

Заборонити повторення тесту

Зберегти

Відкрити

Вихід

знайдений, то «Тестер» припинить роботу, не подавши ознак помилки.

5 – у полі “Пароль” необхідно ввести пароль на тест, якщо він потрібний. Якщо пароль не вводити, то Вам буде запропоновано його ввести на початку тестування за даним профілем. При збереженні у файл профілю поле “Пароль” шифрується.

6 – інформація про особу, що проходить тестування. Якщо одне з полів незаповнене, то особі, що проходить тестування, буде запропоновано ввести інформацію самостійно.

7 – для зберігання результатів тестування.

8 – папка для зберігання результатів тестування у вигляді тексту. Якщо файлу із заданим ім’ям немає, то він буде створений, якщо вже є, то результат буде дописаний в кінець файлу.

Формат запису на прикладі реального файлу результатів:

- | | | |
|----|--------------------------------------|--|
| 01 | “>>>><<<<” | Сигнатура початку запису. |
| 02 | “Литвиненко О.О.” | Ім’я особи, що проходила тестування. |
| 03 | “РФ-31” | Група, в якій навчається особа, що проходила тестування. |
| 04 | “МЕТ” | Предмет, по якому проходило тестування. |
| 05 | “test03” | Ім’я тесту, по якому проходило тестування. |
| 06 | “95.88” | Відсоток правильних відповідей. |
| 07 | “48” | Кількість правильних відповідей. |
| 08 | “49” | Кількість даних відповідей. |
| 09 | “50” | Всього питань. |
| 10 | “03.11.2007 10:57:22” | Час початку тестування. |
| 11 | “03.11.2007 11:23:29” | Час завершення тестування. |
| 12 | “A1A1A0A1A1A1A1A0A0A0A0A0A0A1A0A0A0” | |

Розшифровка даних відповідей. Інформація йде послідовно по два символи. Перший символ – це тип питання (A, B, D), другий символ – це правильно чи ні, дана відповідь (1 – правильно, 0 – неправильно).

9 – команда для виконання після завершення тестування.

10 – команда для виконання при виході з тестера.

11 – зберігає настройки в профіль.

12 – відкриває раніше створений профіль для редагування.

Функціональні клавіші

Під час тестування можна користуватися наступними “гарячими” клавішами:

F10	Завершити!
Enter	Вибрати наступне питання
Page Up	Вибрати попереднє питання
Page Down	Вибрати наступне питання
1..5	Вибрати або ввести відповідну відповідь на питання

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
Розділ 1. ПРОВІДНИКИ	6
ТЕМА № 1. МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ	6
1.1. Класифікація провідникових матеріалів	7
1.2. Матеріали високої провідності	7
1.2.1. Мідь	7
1.2.1.1. Одержання міді	8
1.2.1.2. Марки міді	9
1.2.1.3. Спеціальні сорти міді	9
1.2.1.4. Властивості міді	9
1.2.1.5. Застосування міді	10
1.2.2. Алюміній	11
1.2.2.1. Порівняння властивостей алюмінію й міді ...	11
1.2.2.2. Марки алюмінію	11
1.2.2.3. Поверхня алюмінію	13
1.3. Надпровідні матеріали	14
1.3.1. Надпровідні метали і сплави	14
1.3.2. Високотемпературні надпровідні матеріали	15
1.3.2. Застосування надпровідників	17
Література	19
Питання для самоперевірки	20
Тестові завдання до теми № 1 „МАТЕРІАЛИ ВИСО- КОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”	20
Відповіді на тестові завдання до теми №1 „МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ. НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”	27
ТЕМА № 2. МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗ- НАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ	29
2.1. Сплави високого опору	30
2.2. Сплави для термопар	32
2.3. Тугоплавкі метали	34
2.4. Сплави тугоплавких металів	39
2.5. Благородні метали	39
2.6. Метали із середнім значенням температури плавлення	42

2.7. Сплави для електровакуумних приладів	44
2.8. Припої	45
2.9. Неметалічні провідні матеріали	46
2.9.1. Вуглецеві матеріали	46
2.9.2. Композиційні провідні матеріали	47
2.9.3. Провідні матеріали на основі оксидів.....	49
Література	50
Питання для самоперевірки.....	50
Тестові завдання до теми № 2 „МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”	51
Відповіді на тестові завдання до теми № 2 „МЕТАЛИ І СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ. НЕМЕТАЛІЧНІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ”	58
Розділ 2. НАПІВПРОВІДНИКИ.....	61
ТЕМА № 3. ГЕРМАНІЙ	61
3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів	62
3.2. Одержання германію.....	64
3.3. Фізико-хімічні властивості.....	65
3.4. Електричні властивості.....	66
3.5. Очищення германію	71
3.6. Вирощування монокристалів	73
3.7. Застосування германію	74
Література	75
Питання для самоперевірки.....	76
Тестові завдання до теми № 3 „ГЕРМАНІЙ”	76
Відповіді на тестові завдання до теми № 3 „ГЕРМАНІЙ”	84
ТЕМА № 4. КРЕМНІЙ.....	86
4.1. Одержання кремнію	87
4.2. Фізико-хімічні й електричні властивості	89
4.3. Вирощування монокристалів	93
4.4. Епітаксія кремнію	96
4.5. Легування при епітаксії	98
4.6. Поверхня кремнію	98
4.7. Полікристалічний кремній	101
4.8. Застосування кремнію.....	103
4.9. Карбід кремнію.....	104
Література	107
Питання для самоперевірки.....	107

Тестові завдання до теми № 4 „КРЕМНІЙ”	108
Відповіді на тестові завдання до теми № 4 „КРЕМНІЙ”	115
ТЕМА № 5. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ	
ТИПУ $A^{III}B^V$	118
5.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок.....	119
5.2. Фізико-хімічні й електричні властивості	120
5.3. Домішки і дефекти структури	122
5.4. Рекombінація носіїв заряду	124
5.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів	126
5.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$	128
5.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$	129
Література	135
Питання для самоперевірки.....	136
Тестові завдання до теми № 5 „НАПІВПРОВІД- НИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$ ”	136
Відповіді на тестові завдання до теми № 5 „НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$ ” ..	143
ТЕМА № 6. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ	
ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$	145
6.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$	146
6.1.1. Будова і хімічний зв'язок.....	146
6.1.2. Особливості властивостей	147
6.1.3. Застосування	149
6.1.4. Синтез і вирощування кристалів.....	151
6.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$	151
Література	154
Питання для самоперевірки.....	154
Тестові завдання до теми № 6 „НАПІВПРОВІД- НИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ ”	155
Відповіді на тестові завдання до теми № 6 „НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ ”	160
Розділ 3. ДІЕЛЕКТРИКИ.....	162
ТЕМА № 7. ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ.....	
7.1. Класифікація діелектриків.....	163
7.2. Основні відомості про будову і властивості полімерів	164

7.3. Лінійні полімери.....	170
7.4. Композиційні порошкові пластмаси і шаруваті пластики.....	176
7.5. Електроізоляційні компаунди.....	179
7.6. Неорганічні стекла.....	182
7.6.1. Загальні відомості.....	182
7.6.2. Залежність властивостей стекол від їх хімічного складу.....	183
7.6.3. Класифікація стекол за технічним призначенням.....	187
7.7. Ситали.....	190
7.8. Кераміка.....	192
7.8.1. Загальні відомості.....	192
7.8.2. Класифікація і властивості керамічних матеріалів.....	193
Література.....	199
Питання для самоперевірки.....	199
Тестові завдання до теми № 7 „ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”.....	200
Відповіді на тестові завдання до теми № 7 „ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ ”.....	207
ТЕМА № 8. АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ.....	210
8.1. Класифікація активних діелектриків.....	211
8.2. Сегнетоелектрики.....	212
8.2.1. Основні властивості.....	212
8.2.2. Класифікація сегнетоелектриків.....	216
8.2.3. Мікроскопічний механізм спонтанної поляризації.....	217
8.2.4. Застосування сегнетоелектриків.....	219
8.3. П’єзоелектрики.....	225
8.4. Піроелектрики.....	231
8.5. Електрети.....	233
8.6. Рідкі кристали.....	236
8.7. Матеріали для твердотільних лазерів.....	244
Література.....	250
Питання для самоперевірки.....	250
Тестові завдання до теми № 8 „АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”.....	251
Відповіді на тестові завдання до теми № 8 „АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ”.....	257

ДОДАТОК.....	260
Тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу „МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ”	260
Відповіді на тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу „МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ”	270
Інструкція користувача програми комп’ютерного тестування „Тестер”	274
Системні вимоги.....	274
Локальне тестування	274
Мережне тестування	277
Профіль	278
Функціональні клавіші	280
ЗМІСТ	282

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

ПРОКОПІВ Володимир Васильович

Матеріали електронної техніки

Навчальний посібник

Літературний редактор *Прокопів Л.М.*
Комп'ютерний набір *Ваньчук В.Б.*
Дизайнер *Туровська Л.В.*

Підписано до друку 26.08.2009 р.
Формат 60x84/16. Гарнітура «Times New Roman».
Умов. друк. арк. 16,74. Наклад 300 пр. Зам. № 73.

ISBN 978-966-640-263-2

Видавець
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. 8(0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №2718 від 12.12.2006.*