



Уральский
федеральный
университет

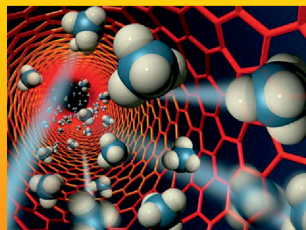
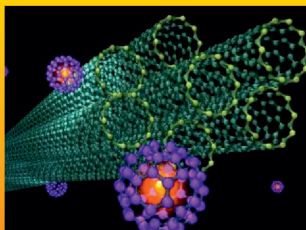
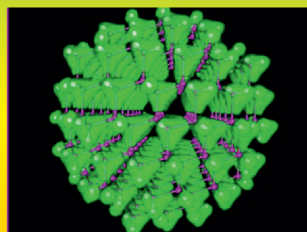
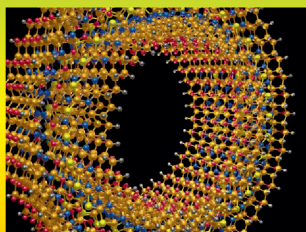
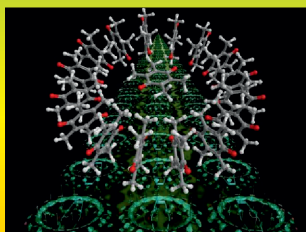
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

В. Ф. МАРКОВ
Х. Н. МУХАМЕДЗЯНОВ
Л. Н. МАСКАЕВА

МАТЕРИАЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЫЦИНА

В. Ф. Марков, Х. Н. Мухамедзянов,
Л. Н. Маскаева

МАТЕРИАЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по программам бакалавриата и магистратуры
по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»,
по специальности 240306 «Химическая технология монокристаллов,
материалов и изделий электронной техники»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2014

УДК 621.38:620.22(075.8)
ББК 32.85:30.3я73-1
М268

Под общей редакцией
доктора химических наук, профессора В. Ф. Маркова

Рецензенты

О. В. Бушкова, доктор химических наук,
заведующая лабораторией источников тока
(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН);

А. В. Шнайдер, кандидат технических наук, доцент,
начальник кафедры пожарной автоматики
(Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России)

Марков, В. Ф.

М268 Материалы современной электроники : [учеб. пособие] /
В. Ф. Марков, Х. Н. Мухамедзянов, Л. Н. Маскаева ; [под общ.
ред. В. Ф. Маркова] ; М-во образования и науки Рос. Федера-
ции, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,
2014. – 272 с.

ISBN 978-5-7996-1186-6

Представлены общие сведения о материалах, используемых в современной электронике, и физике явлений, происходящих в проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалах. Рассмотрены электрические и магнитные свойства материалов. Показаны технологии производства важнейших материалов и их применение. Изложены физические принципы, положенные в основу материалов и технологий нанoeлектроники.

Пособие предназначено для студентов вузов, специализирующихся в области химической технологии материалов и изделий электронной техники.

УДК 621.38:620.22(075.8)
ББК 32.85:30.3я73-1

© Уральский федеральный университет, 2014
© Марков В. Ф., Мухамедзянов Х. Н.,
Маскаева Л. Н., 2014

ISBN 978-5-7996-1186-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	8
1. Этапы развития электронной техники.	
Классификация материалов	9
1.1. Развитие электроники	9
1.2. Классификация материалов	11
2. Физические основы электронного материаловедения	16
2.1. Основные типы взаимодействий между атомами	16
2.2. Виды химической связи в соединениях	17
2.2.1. Ионная связь	17
2.2.2. Ковалентная связь	18
2.2.3. Ван-дер-Ваальсова, или молекулярная, связь	21
2.2.4. Металлическая связь	22
2.3. Образование в твердом теле объемных разрешенных энергетических зон. Принцип Паули	23
2.4. Элементы зонной теории твердых тел	26
2.5. Влияние агрегатного состояния на электрические свойства веществ	29
2.6. Особенности строения твердых тел	30
3. Проводящие материалы	34
3.1. Физическая природа электропроводности металлов	34
3.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры	37
3.3. Электрические свойства металлических сплавов	40
3.4. Сопротивление проводников на высоких частотах	41
3.5. Сопротивление тонких металлических пленок. Размерный эффект	42
3.6. Контактные явления в металлах	44
3.7. Медь	45
3.8. Алюминий	47
3.9. Сверхпроводящие металлы и сплавы	48

3.10. Специальные сплавы	51
3.11. Сплавы для термопар	52
3.12. Сплавы для корпусов приборов	52
3.13. Тугоплавкие металлы	53
3.14. Благородные металлы	55
3.15. Припои	56
3.16. Неметаллические проводящие материалы	57
4. Полупроводники	58
4.1 Классификация полупроводниковых материалов	58
4.2. Собственные и примесные полупроводники	60
4.3. Температурная зависимость концентрации носителей заряда	62
4.4. Подвижность носителей заряда в полупроводниках	63
4.5. Электрофизические явления в полупроводниках	64
4.5.1. Фотопроводимость	64
4.5.2. Люминесценция	66
4.5.3. Термозлектродвижущая сила	67
4.5.4. Эффект Холла	67
4.5.5. Эффект Ганна	68
4.6. Кремний	68
4.6.1. Получение кремния	68
4.6.2. Свойства кремния	71
4.6.3. Марки кремния	72
4.7. Германий	74
4.7.1. Получение германия	74
4.7.2. Свойства германия	75
4.8. Карбид кремния	76
4.9. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$	77
4.10. Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$	80
4.11. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ и ТРЗ на их основе	83
4.12. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ и ТРЗ на их основе	85
5. Диэлектрики	89
5.1. Классификация и основные свойства диэлектриков	89
5.2. Электропроводность диэлектриков	95
5.3. Потери в диэлектриках	97
5.4. Пробой диэлектриков	99
5.5. Полимеры в электронной технике	103

5.6. Композиционные пластмассы и пластики	105
5.7. Электроизоляционные компаунды	106
5.8. Неорганические стекла	107
5.9. Ситаллы	109
5.10. Керамики	110
5.11. Активные диэлектрики	112
5.11.1. Сегнетоэлектрики	112
5.11.2. Пьезоэлектрики	115
5.11.3. Пироэлектрики. Пироэлектрический эффект	116
5.12. Электреты	117
5.13. Жидкие кристаллы	117
5.14. Материалы для твердотельных лазеров	120
6. Магнитные материалы	121
6.1. Классификация магнитных материалов	121
6.2. Магнитомягкие материалы	124
6.3. Магнитотвердые материалы	126
7. Способы получения монокристаллических материалов	128
7.1. Выращивание монокристаллов из расплавов	129
7.2. Выращивание монокристаллов из растворов	135
7.3. Выращивание монокристаллов из газовой среды	139
8. Пленочные технологии	141
8.1. Методы получения тонких пленок	141
8.2. Термическое вакуумное напыление	142
8.3. Катодное вакуумное распыление	149
8.4. Ионно-плазменное распыление	152
8.5. Магнетронное распыление	155
8.6. Лазерное распыление	156
8.7. Элионные технологии	157
8.8. Эпитаксиальные процессы в технологии материалов электронной техники	158
8.8.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия	160
8.8.2. Газофазная эпитаксия	162
8.8.3. Жидкофазная эпитаксия	163
8.8.4. Автоэпитаксия кремния	163
8.8.5. Гетероэпитаксия кремния	165

8.8.6. Эпитаксия полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и ТРЗ на их основе	166
8.8.7. Эпитаксия карбида кремния	169
8.9. Химические методы осаждения пленок	170
8.9.1. Электрохимическое осаждение	170
8.9.2. Анодное электрохимическое окисление	171
8.9.3. Пиролитическое осаждение	172
8.9.4. Химическая металлизация	172
8.9.5. Гидрохимическое осаждение	174
9. Технологии подготовки и обработки полупроводниковых материалов	175
9.1. Резка полупроводниковых материалов	175
9.2. Шлифование и полирование полупроводниковых пластин	178
9.3. Химическая обработка поверхности полупроводников	180
9.4. Методы очистки поверхности	184
9.5. Фотолитография (операции, материалы)	186
10. Материалы нанозлектроники: физические принципы, свойства, технологии	194
10.1. Предпосылки перехода от микро- к нанозлектронике	194
10.2. Понятие наноматериалов и их виды	196
10.3. Размерные эффекты	199
10.4. Внутренние размерные эффекты и их проявление	201
10.5. Изменение объемных свойств наноматериалов	209
10.5.1. Зависимость теплоемкости, параметров кристаллической решетки, температуры фазовых переходов от размера частиц	209
10.5.2. Электрические свойства наноматериалов	214
10.5.3. Магнитные и ферромагнитные характеристики наноматериалов	216
10.5.4. Оптические характеристики наносред	217
10.5.5. Механические характеристики дисперсных сред	218
10.5.6. Химические свойства наноматериалов	220
10.5.7. Нанокатализ	221
10.5.8. Биологически активные свойства наноматериалов	222
10.6. Методы получения наноматериалов	223
10.6.1. Методы механического диспергирования. Измельчение	224

10.6.2. Методы интенсивной пластической деформации.	
Механическое воздействие различных сред	226
10.6.3. Механохимический синтез	228
10.6.4. Детонационный синтез и электровзрыв	229
10.6.5. Методы физического диспергирования. Распыление расплавов. Метод испарения-конденсации	230
10.6.6. Вакуум-сублимационные технологии получения наноматериалов	236
10.6.7. Газофазный синтез	238
10.6.8. Плазмохимический синтез	242
10.6.9. Получение наноматериалов с использованием химических реакций	242
10.6.10. Термическое разложение и восстановление	245
10.6.11. Коллоидно-химическое осаждение	246
10.6.12. Электрохимический метод	246
10.6.13. Метод Ленгмюра – Блоджетт	247
10.6.14. Биологические методы получения наноразмерных материалов	248
10.6.15. Технологии получения консолидированных наноструктурных материалов	248
10.7. Методы исследования и аттестации наноматериалов	251
10.8. Технологии получения, функциональные свойства и применение изделий нанoeлектроники	257
10.8.1. Формирование квантовых точек посредством эпитаксии	257
10.8.2. Методы литографии	257
10.8.3. Методы получения нанотрубок	260
10.8.4. Формирование нанопроволок. Свойства и применение нанопроводов	261
10.8.5. Материалы и изделия нанofотоники	262
10.9. Материалы и устройства молекулярной электроники	264
10.9.1. Молекулы-проводники и молекулы-изоляторы	264
10.9.2. Молекулы-диоды	265
10.9.3. Молекулы-транзисторы	265
10.9.4. Молекулярные элементы памяти	266
Список рекомендуемой литературы	268

ОТ АВТОРОВ

Материаловедение является основой современной промышленности, в первую очередь машиностроения, приборостроения, радиотехники, электроники, сенсорной техники.

Приборами электронной техники в целом может считаться весь комплекс изделий, принципы работы которых основаны на электронных явлениях и процессах, – от электронных ламп и кинескопов до БИС. Однако в настоящее время к электронной технике главным образом относят полупроводниковые приборы и устройства, а остальные электронные приборы относят к радиоэлектронным и электротехническим устройствам.

Различают производство полупроводниковых материалов и полупроводниковых приборов и интегральных схем. Для производства всей номенклатуры полупроводниковых приборов используется до 20 тыс. наименований материалов. Специалист должен уметь выбрать нужный материал с учетом поставленной задачи и исходя из требуемых свойств. В ряде случаев нужный материал синтезируется с заранее заданными характеристиками.

В учебном пособии рассматриваются основные электрические, физико-химические и механические свойства проводниковых, полупроводниковых и диэлектрических материалов, современные методы их получения и области применения, даются характеристики материалов с особыми магнитными свойствами.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки «Химическая технология» и «Материаловедение и технологии материалов», а также может быть полезно студентам других специальностей и направлений, связанных с электронной техникой.

1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Весь арсенал средств, которым располагает современная электроника, был создан всего за несколько десятилетий. Еще в начале XX в. человечество обходилось без радио, до середины XX в. – без телевидения и электронно-вычислительных машин. Все огромное здание современной электроники строилось усилиями многих изобретательных и талантливых умов.

1.1. Развитие электроники

Использование электронных приборов в радиотехнике началось с того, что в 1904 г. Д. Флеминг изобрел двухэлектродную лампу (диод) с накаливаемым катодом. В диоде использовалась термоэлектронная эмиссия, открытая в 1884 г. Т. Эдисоном, сущность которой, не зная об электронах, он не мог объяснить. Диод – это уже электроника. Он был создан для конкретных технических нужд, а именно для детектирования высокочастотных колебаний. В 1907 г. Л. Форест ввел в лампу управляющую сетку, лампа стала трехэлектродной, появилась возможность управлять током, протекающим в лампе между катодом и анодом, что позволило решить проблему усиления электрических сигналов. К середине 1930-х гг. ламповая электроника была в основном сформирована.

Другим направлением в развитии электроники в 1930-е гг. было создание специальных электронных приборов для сверхвысоких частот (СВЧ). В 1939 г. построены первые приборы для усиления и генерирования колебаний СВЧ, названные пролетными клистрономми. В 1940 г. изобретен более простой отражательный клистрон.

В 1938–1940-е гг. сконструированы вакуумные триоды с плоскими дисковыми электродами, нашедшие применение в СВЧ-диапазоне. В эти же годы для генерирования мощных СВЧ-колебаний разрабатываются магнетроны.

С 1930-х гг. интенсивно развивалась полупроводниковая электроника. Ученые исследовали физические процессы в полупроводниках, влияние примесей на эти процессы, термоэлектрические и фотоэлектрические свойства полупроводников, выпрямление переменного тока полупроводниковыми приборами. Была разработана квантовая теория полупроводников, введено понятие подвижности свободных мест кристаллической решетки полупроводника, получивших впоследствии название дырок, создана теория генерации пар «электрон – дырка». Была экспериментально подтверждена теория полупроводников, созданная школой советского академика А. Ф. Иоффе.

Изобретателями транзистора являются Д. Бардин, У. Браттайн и У. Шокли. С изобретением транзистора в 1948 г. начался новый этап в развитии радиоэлектроники – этап микроминиатюризации радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Применение транзисторов вместо ламп позволило существенно сократить размеры радиокомпонентов, уменьшить массу и объем РЭА и, что не менее важно, снизить потребление электроэнергии и повысить надежность аппаратуры.

Развитие транзисторной электроники и совершенствование технологии изготовления транзисторов привели к возникновению нового направления в электронике – м и к р о э л е к т р о н и к и. В 1960-е гг. были созданы первые интегральные схемы (ИС), в которых все элементы разрабатываются в едином технологическом процессе, нераздельно связаны и электрически соединены между собой как единое целое, что позволило резко повысить надежность, еще более уменьшить габариты и массу РЭА, повысить экономичность.

Интегральные схемы в середине 60-х гг. содержали до 100 элементов на полупроводниковом кристалле при размерах элементов около 100 мкм. В начале 1970-х гг. появились большие интегральные схемы (БИС), содержавшие на кристалле от 100 до 10^4 элементов

при размере элементов от 3 до 100 мкм. В конце 1970-х гг. созданы сверхбольшие интегральные схемы (СБИС), содержащие до 10^6 элементов на кристалле при размере элементов от 1 до 3 мкм. Дальнейшее развитие микроэлектроники привело к освоению субмикронных размеров элементов микросхем. Исследования показали, что пределом уменьшения размеров элементов является значение 0,2 мкм. Однако достижение таких размеров связано с преодолением определенных технологических трудностей. Иначе говоря, существуют физические пределы развития интегральной микроэлектроники.

Параллельно с интегральной микроэлектроникой в 1980-е гг. развивалась **функциональная электроника**, позволяющая реализовать определенную функцию аппаратуры без применения стандартных базовых элементов (диодов, резисторов, транзисторов и т. п.), базируясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле. В функциональной электронике используются такие механизмы, как оптические явления (оптоэлектроника), взаимодействие потока электронов с акустическими волнами в твердом теле (акустоэлектроника) и др.

Вступление в третье тысячелетие электроника отмечает зарождением нового направления – **нанoeлектроники**. В начале 1990-х гг. были созданы микроскопы, позволяющие не только наблюдать атомы, но и манипулировать ими. Нанотехнологии позволяют, последовательно размещая нужные атомы и атомные структуры в четком порядке и в точно определенном месте, конструировать новые высокоэффективные электронные устройства.

1.2. Классификация материалов

Из-за большого числа материалов, используемых в электронной технике, невозможно предложить их универсальную классификацию. Рассмотрим две основные:

По **функциональному назначению** материалы электронной техники подразделяют на следующие группы:

- основные (полупроводники, диэлектрики, магнитные материалы);

- технологические (используемые в технологических процессах): реактивы, подложки, защитные покрытия (SiO_2 , SiN , Al_2O_3), металлы, сплавы, припой;
- конструкционные (входящие в полупроводниковые изделия): металлы, сплавы, стекла, керамика, клеи, пластмассы для корпусов, токопроводящие материалы, защитные (лаки, эмали);
- вспомогательные (газы для создания защитной атмосферы, чистая вода, материалы для приспособлений).

По основным физическим свойствам, определяющим их использование:

- по поведению в электрическом поле: проводниковые, полупроводниковые, диэлектрические;
- по реакции на внешнее магнитное поле: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики.

Самые важные группы электронных материалов составляют проводники, полупроводники и диэлектрики. Именно они в большинстве случаев являются главными элементами электронных приборов. Точную границу между ними провести трудно.

Пр о в о д н и к о в ы м и называют материалы, основным электрическим свойством которых является сильно выраженная электропроводность по сравнению с другими электротехническими материалами. Их применение в технике обусловлено в основном этим свойством, определяющим высокую удельную электрическую проводимость при нормальной температуре.

П о л у п р о в о д н и к о в ы м и называют материалы, которые являются по своей удельной проводимости промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими, их отличительным свойством является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также от внешних энергетических воздействий – температуры, освещенности и т. п.

Д и э л е к т р и ч е с к и м и называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатичес-

кого поля. Реальный диэлектрик тем ближе по своим свойствам к идеальному, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее в нем выражены замедленные механизмы поляризации, связанные с рассеиванием электрической энергии и выделением тепла. По своим свойствам диэлектрические материалы подразделяются на пассивные и активные. На основе пассивных свойств диэлектрические материалы применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционными материалами называют диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, т. е. с их помощью изолируют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но не токоведущих частей (корпус, заземление). В этом случае величина диэлектрической проницаемости материала не играет особой роли или должна быть минимальной, чтобы не вносить в схемы паразитные емкости. В случае использования материала в качестве диэлектрика конденсатора определенной емкости и наименьших размеров при прочих равных условиях желательно иметь большую величину диэлектрической проницаемости материала.

Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике и др.

Условно к проводникам относятся материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а к диэлектрикам – материалы, у которых $\rho > 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. При этом надо заметить, что удельное сопротивление хороших проводников может составлять всего $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а у лучших диэлектриков превосходит $10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах $10^{-5} \dots 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Из 105 химических элементов лишь двадцать пять относятся к неметаллам. Двенадцать элементов могут проявлять полупроводниковые свойства. Кроме элементарных веществ, существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свой-

ствами проводников, полупроводников или диэлектриков. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков – возбужденным.

Еще по одной из классификаций, исходя из области применения, материалы, используемые в электронной технике, условно подразделяют на электротехнические, конструкционные и специального назначения.

Электротехническими называют материалы, характеризующиеся определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учетом этих свойств. На практике различные материалы подвергаются воздействиям как отдельно электрических и магнитных полей, так и их совокупности. По поведению в магнитном поле электротехнические материалы подразделяются на сильномагнитные (магнетики) и слабомагнитные. Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабомагнитным или практически немагнитным. Среди магнетиков следует также различать проводящие, полупроводниковые и практически непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

В зависимости от условий эксплуатации к материалам, используемым в электронной аппаратуре, предъявляются очень жесткие и разносторонние требования. Изоляционные материалы, например, должны иметь низкие диэлектрические потери и высокую электрическую прочность. Магнитные сердечники должны обладать большой магнитной проницаемостью и повышенным удельным электрическим сопротивлением. Материалы должны быть по возможности легкими, механически прочными, не бояться тряски, вибраций и ударных нагрузок с большими ускорениями. Материалы, используемые для аппаратуры массового потребления, должны быть дешевыми. Технология изготовления из них изделий должна быть простой, допускающей автоматизацию производства.

Материалы могут оказываться под воздействием электромагнитных волн различных частот, многие из которых совпадают с час-

тотами собственных колебаний частиц вещества. Поэтому при конструировании аппаратуры необходимо рассчитывать системы с сосредоточенными и распределенными параметрами. В первом случае размеры деталей малы по сравнению с длиной волны, а токи в разных сечениях системы в один и тот же момент времени практически одинаковы.

Во втором случае токи в различных сечениях системы неодинаковы и представляют собой функции не только времени, но и размеров системы. К системам с распределенными параметрами принадлежат волноводы, объемные резонаторы и другие детали, применяемые в технике сверхвысоких частот.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

2.1. Основные типы взаимодействий между атомами

Электрические свойства вещества тесно связаны с тем, как его атомы взаимодействуют между собой. Кратко рассмотрим основные типы взаимодействия между атомами, сначала простейший случай на примере взаимодействия двух атомов. На рис. 2.1 схематически показана зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами для двух важных типовых случаев. При этом энергия атомов в отсутствие взаимодействия ($R = 0$) принята за начало отсчета. В случае 1 энергия везде

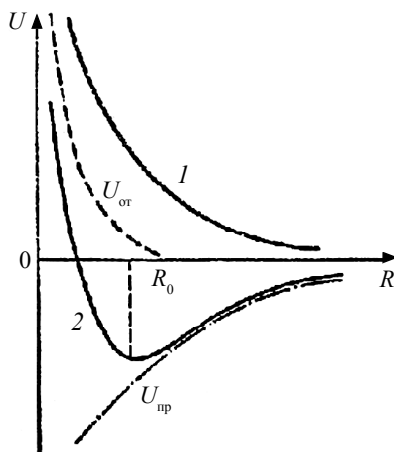


Рис. 2.1. Зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами

положительна и увеличивается при уменьшении расстояния. Это означает, что между атомами действует сила отталкивания при любом значении R , а значит, образование молекулы невозможно. В случае 2 потенциальная энергия имеет минимум при некотором расстоянии R_0 . Здесь возможно образование устойчивой двухатомной молекулы.

Кривая 2 разложена на части, соответствующие силам притяжения ($U_{\text{пр}}$) и отталкивания ($U_{\text{от}}$). Кривую потенциальной энергии 2 можно истолковать как результат существования двух сил – притяжения и отталкивания. Полная потенциальная энергия состоит из суммы двух слагаемых: положительного $U_{\text{от}}$ (отталкивание), быстро убывающего при увеличении расстояния, и отрицательного $U_{\text{пр}}$ (притяжение), уменьшающегося с расстоянием более медленно.

2.2. Виды химической связи в соединениях

Различают следующие основные типы химической связи: а) ионная, или гетерополярная; б) ковалентная, или гомеополярная; в) вандерваальсова, или молекулярная; г) металлическая. В типичных проводниках существенную роль играют только два первых типа связи.

2.2.1. Ионная связь

В случае ионной связи силы притяжения – кулоновские электростатические силы. Такой тип связи характерен для двухатомных молекул щелочно-галогидных соединений, например в молекуле NaCl. При образовании такой молекулы единственный валентный электрон натрия $3s$ переходит на атом хлора (у которого не хватает как раз одного электрона для завершения группы $3p$), вследствие чего образуются два иона – Na^+ и Cl^- , притягивающиеся друг к другу.

Такой переход электрона происходит потому, что он энергетически выгоден, ибо вследствие притяжения между возникающими ионами Na^+ и Cl^- общая энергия этой системы оказывается мень-

ше, чем в случае нейтральных атомов Na и Cl. На больших расстояниях взаимодействие ионов можно рассматривать приближенно как взаимодействие точечных зарядов и считать, что часть энергии взаимодействия, связанная с силами притяжения, равна $-e^2/R$. С другой стороны, при малых R должны проявляться силы отталкивания. Они обусловлены взаимным проникновением друг в друга электронных оболочек атомов, а также отталкиванием одноименно заряженных ядер.

Во многих случаях с достаточным приближением можно считать, что величина силы отталкивания обратно пропорциональна некоторой степени расстояния между ядрами. Поэтому полную энергию взаимодействия можно представить в виде интерполяционной формулы

$$U = \frac{a}{R^m} - \frac{e^2}{R}, \quad (2.1)$$

где a и m – некоторые постоянные, характеризующие силы отталкивания. При $m > 1$ зависимость $U(R)$ изображается кривой типа 2 (см. рис. 2.1) и имеет минимум при некотором равновесном расстоянии R_0 между ионами.

2.2.2. Ковалентная связь

В наиболее чистом виде эта связь осуществляется в случае одинаковых, незаряженных атомов. Классическим примером является молекула водорода. Возникновение связи можно объяснить следующим образом.

Предположим, что два атома водорода в основном состоянии сначала удалены на большое расстояние так, что никакого взаимодействия между ними нет. В этом случае распределение плотности объемного заряда в каждом из атомов обладает сферической симметрией. Каждый атом имеет в этом состоянии некоторую энергию E_0 , так что полная энергия системы равна $2E_0$. Представим, что расстояние R между ядрами атомов уменьшается. Вследствие взаимодействия между электронами и ядрами, входящими в состав каж-

дого из атомов, изменится и распределение электронной плотности, и полная энергия системы, которая теперь будет $E = 2E_0 + U(R)$. Величина $U(R)$ есть средняя энергия кулоновского взаимодействия зарядов. При классическом рассмотрении задачи она оказывается всегда положительной и увеличивается при уменьшении R , так что наблюдается отталкивание двух атомов водорода. Поэтому факт существования молекулы H_2 в классической теории не находит никакого объяснения. Принципиально другой результат получается в квантовой механике.

Благодаря специфическим особенностям поведения тождественных частиц (в данном случае электронов) средняя энергия кулоновского взаимодействия может оказаться отрицательной. Ее можно представить в виде суммы двух членов, один из которых имеет чисто классический вид (и всегда положителен), второй же имеет различные знаки (и различную величину) в зависимости от относительной ориентации спинов электронов. Этот второй член называется обменной энергией. Если спины электронов параллельны друг другу, то для полной энергии взаимодействия $U(R)$ получается кривая типа I (см. рис. 2.1). Кривые равной плотности заряда в электронном облаке такой системы схематично изображены на рис. 2.2, *a*. В этом случае плотность заряда между атомами имеет минимум, и отрицательный заряд локализован у каждого из ядер.

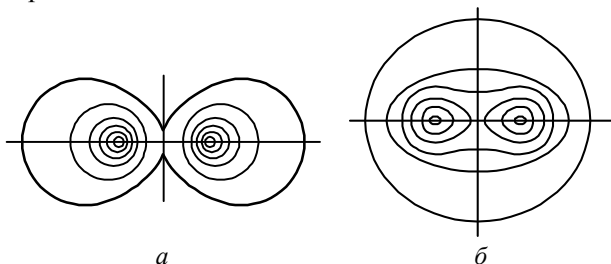


Рис. 2.2. Распределение электронной плотности у двух взаимодействующих атомов водорода:

a – электронные спины параллельны (отталкивание); *б* – электронные спины антипараллельны (молекула H_2)

Энергия взаимодействия всегда положительна, а следовательно, два атома Н в таком состоянии отталкиваются. Если оба спина антипараллельны, то зависимость $U(R)$ изображается кривой типа 2 (см. рис. 2.1); она имеет минимум, объясняющий возможность образования устойчивой молекулы H_2 при $R = R_0$. Кривые равной плотности заряда для этого случая показаны на рис. 2.2, б.

Здесь электронные облака обоих атомов как бы сливаются вместе и образуют единое облако объемного заряда, охватывающее оба ядра. Важным свойством ковалентной (гомеополярной) связи является ее насыщаемость. При сближении с молекулой H_2 третьего атома Н энергия взаимодействия изменяется только за счет классического взаимодействия, обменная же энергия при этом не возникает, поэтому третий атом Н будет отталкиваться от молекулы H_2 .

Другая важная особенность гомеополярных связей заключается в их пространственной направленности, которая возникает потому, что результирующее электронное облако, образуемое валентными атомными электронами, вытянуто вдоль определенных направлений.

С другой стороны, для образования гомеополярной связи необходимо перекрытие электронных облаков взаимодействующих атомов. Поэтому связываемые атомы ориентированы определенным образом друг относительно друга.

Сказанное схематически поясняет рис. 2.3, где в двумерном представлении показано электронное облако атома углерода (а). Оно характеризует некоторое результирующее электронное состояние, образованное суперпозицией одного состояния $2s$ и трех состояний $2p$.

Там же изображены соответствующие ему четыре направленные валентности (рис. 2.3, б). В действительности эти четыре валентности лежат не в одной плоскости, а образуют тетраэдрическое расположение, составляя друг с другом углы $109,5^\circ$. Четкое разграничение между ковалентной и ионной связями не всегда возможно.

Гомеополярную связь в чистом виде мы имеем в молекулах из двух одинаковых атомов, например в молекуле водорода, где распределение электронной плотности симметрично относительно

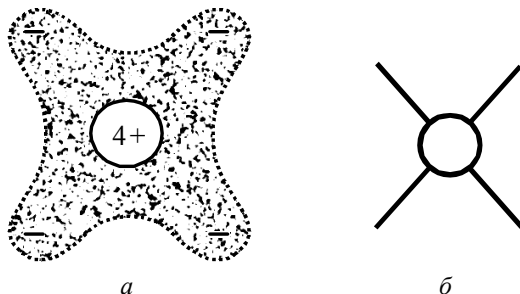


Рис. 2.3. Электронное облако $2s$ -электронов и $2p$ -электронов атома углерода (а) и четыре его направленные валентности (б)

обоих ядер. Если оба атома различны, то и результирующее электронное облако в молекуле будет асимметрично и оба атома нельзя уже считать незаряженными.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай гомеоплярной связи, когда электронное облако валентных электронов сосредоточивается вокруг одного из ядер. Она проявляется преимущественно в соединениях щелочных металлов, s -электрон которых слабо связан с ядром атома.

2.2.3. Вандерваальсова, или молекулярная, связь

Изучение поведения реальных газов показывает, что между нейтральными атомами, даже в случае, когда гомеоплярные (валентные) силы полностью отсутствуют, возникают силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием. Происхождение этих так называемых вандерваальсовых, или дисперсионных, сил тоже в основном квантовомеханическое. Вандерваальсовы силы играют существенную роль в кристаллах благородных газов, а также в так называемых молекулярных кристаллах. Молекулярная связь возникает между молекулами с ковалентным характером внутри-молекулярного взаимодействия.

Межмолекулярное притяжение возникает при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах, т. е. когда в любой момент времени электроны соседних молекул максималь-

но удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам ядер соседних молекул (рис. 2.4). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронов оболочек этих молекул.

За счет молекулярных связей образуется твердое состояние инертных газов, водорода, кислорода, азота. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением.

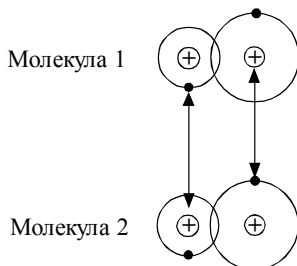


Рис. 2.4. Межмолекулярное взаимодействие

2.2.4. Металлическая связь

Возникает между атомами с небольшим числом валентных электронов, что характерно для металлов. При сближении таких атомов, как и при ковалентной связи, происходит перекрывание электронных оболочек и обобществление валентных электронов с той лишь разницей, что обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются между атомами, образуя «электронный газ».

При этом атомы, отдавшие свои электроны, превращаются в положительные ионы, силы отталкивания между которыми уравновешиваются силами притяжения между ионами и электронами. В результате такой связи образуется кристаллическая структура, в которой атомы металла находятся на строго определенном расстоянии друг от друга в среде коллективизированных электронов (рис. 2.5).

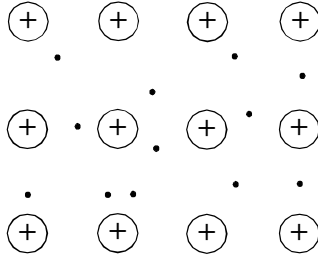


Рис. 2.5. Расположение электронов в структуре с металлической связью

2.3. Образование в твердом теле объемных разрешенных энергетических зон. Принцип Паули

Чтобы понять физические основы поведения электронов в твердых телах, рассмотрим их поведение в изолированном атоме. Начнем с анализа разрешенных значений энергии для электрона, находящегося под воздействием только одного атомного ядра. При рассмотрении вопросов, связанных с физикой полупроводников, используются две дополняющие друг друга модели: зонная модель и модель электронных связей. Рассмотрим сначала зонную модель твердых тел.

Как известно, электрон, находящийся под воздействием кулоновского потенциала атомного ядра, может иметь только вполне определенные разрешенные значения энергии, т. е. электрон может занимать только один из последовательности энергетических уровней, расположенных ниже некоторого уровня с относительной энергией, принимаемой за нуль:

$$E_n = -\frac{z^2 \cdot m_0 \cdot q^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2 \cdot n^2}, \quad (2.2)$$

где z – число протонов в ядре; m_0 – масса свободного электрона; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; h – постоянная Планка; n – положительное целое число.

Если с атомом связано более одного электрона, электроны заполняют разрешенные уровни начиная с низших значений энергии. В соответствии с принципом Паули один энергетический уровень могут занимать не более двух электронов с противоположными спинами.

Рассмотрим случай, когда электрон занимает в атоме наивысший из занятых уровней, и пренебрежем более низкими заполненными уровнями. Когда два изолированных атома находятся на большом расстоянии друг от друга, электрон, связанный с каждым из атомов, имеет энергию E_n , определяемую уравнением (2.2). Если два атома приближаются друг к другу, то атомное ядро одного атома начинает воздействовать на внешний электрон другого атома. В результате потенциал, который определяет энергетические уровни электрона, изменяется. Вследствие этого изменения все разрешенные уровни энергии электрона сдвигаются – появляются возмущенные энергетические уровни.

Рассматривая двухатомную систему, следует принимать во внимание также принцип Паули. Уровень энергии E_n , который может содержать не более двух электронов с противоположными спинами, связан с каждым из изолированных атомов, поэтому во всей двухатомной системе может содержаться не более четырех электронов. Однако в случае, когда два атома сближаются и образуют единую систему, с разрешенным уровнем энергии E_n могут быть связаны только два электрона. Поэтому разрешенный уровень энергии E_n изолированных атомов должен расщепиться на два подуровня со слегка различающимися энергиями, чтобы сохранить место для всех четырех электронов. Таким образом, сближение двух атомов друг с другом не только слегка возмущает каждый уровень энергии изолированного атома, но и расщепляет его на два незначительно отстоящих друг от друга уровня энергии. При более тесном сближении следует ожидать более сильных взаимодействий, а расщепление должно стать более выраженным.

По мере того как добавляются другие атомы, образующие кристаллическую структуру, силы, воздействующие на каждый электрон, продолжают изменяться, и в результате происходят дальней-

шие изменения энергетических уровней. В соответствии с принципом Паули каждый разрешенный уровень энергии электрона имеет слегка различающуюся энергию, так что кристалл будет характеризоваться большим числом различных близко расположенных уровней энергии. Каждый из первоначальных квантовых уровней изолированного атома расщеплен много раз и содержит по одному уровню для каждого атома в системе. Если в системе имеется N атомов, то первоначальный энергетический уровень E_n расщепляется на N различных подуровней, образующих энергетическую зону, которая может содержать не более $2N$ электронов (вследствие спинового вырождения). Так как число атомов в кристалле обычно велико (порядка 10^{22}), а полная ширина энергетической зоны по порядку величины составляет несколько электронвольт, расстояние между N различными энергетическими уровнями в каждой зоне много меньше тепловой энергии электрона при комнатной температуре $\varphi_T = \frac{k \cdot T}{q} = 0,026$ эВ. Поэтому электрон может легко переходить с уровня на уровень.

Таким образом, можно говорить о непрерывной зоне разрешенных энергий, в которой может находиться $2N$ электронов. Эта разрешенная зона ограничена максимальной и минимальной энергиями. Она может быть отделена от соседних разрешенных зон запрещенными энергетическими зонами. Возможно также перекрытие этой зоны другими зонами.

Детальное поведение (перекрытие или наличие запрещенных зон, а в последнем случае – ширина этих запрещенных зон) определяет электронные свойства конкретного материала. Зонная структура – это важнейшая характеристика, которая отличает друг от друга проводники, полупроводники и диэлектрики.

Хотя каждый энергетический уровень первоначального изолированного атома расщепляется на зону, состоящую из N уровней, диапазон разрешенных энергий для каждой зоны может быть различным. Более высокие энергетические зоны обычно охватывают более широкий диапазон энергий, чем те, которые имеют относительно низкую энергию. Причину этого различия можно понять,

рассмотрев радиус боровской орбиты r_n , связанный с энергетическим уровнем, имеющий номер n :

$$r_n = \frac{n^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot h^2}{z \cdot \pi \cdot m_0 \cdot q^2} = 0,0529 \cdot \frac{n^2}{z} \text{ нм.} \quad (2.3)$$

На более высоких энергетических уровнях (при больших n) электрон связан слабее и может отходить дальше от атомного ядра. Если электрон связан слабее, то он подходит ближе к соседним атомам и в более сильной степени оказывается под их влиянием. Это более сильное взаимодействие приводит к большему изменению энергетических уровней, поэтому более широкие энергетические зоны соответствуют электронам в изолированных атомах, обладающим более высокой энергией.

Наивысший разрешенный уровень в каждой зоне отделен запрещенной зоной E_g от наинизшего разрешенного уровня в следующей зоне. Зонную диаграмму удобно изображать в виде двумерной картины, на которой по вертикальной оси отложена энергия электрона, а по горизонтальной – положение в кристалле. В таком варианте диаграммы подчеркивается, что электроны в зонах не связаны с отдельными атомами и могут находиться всюду внутри кристалла.

В зависимости от ширины запрещенной зоны принято подразделять электротехнические материалы следующим образом:

- проводники (металлы), $E_g < 2kT$,
- полупроводники, $2kT < E_g < 3 \text{ эВ}$,
- диэлектрики, $E_g > 3 \text{ эВ}$.

Использование в качестве единицы энергии электронвольта ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) удобно для физики полупроводников, так как при этом удается часто избавиться от громоздких выражений.

2.4. Элементы зонной теории твердых тел

Все тела, как говорилось выше, в зависимости от их электрических свойств подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники. Различие между ними наиболее наглядно

можно показать с помощью энергетических диаграмм зонной теории твердых тел.

Атом каждого вещества характеризуется наличием определенных энергетических уровней (состояний). Часть этих уровней заполнена при нормальном (невозбужденном) состоянии атома, на других уровнях электроны могут находиться только тогда, когда атом подвергнется внешнему воздействию, т. е. когда он возбужден. Стремясь к устойчивому состоянию, атом излучает избыток энергии в момент перехода электрона с возбужденных уровней на уровни, при которых его энергия минимальна.

Энергетические диаграммы диэлектриков, полупроводников и проводников (металлов) изображены на рис. 2.6.

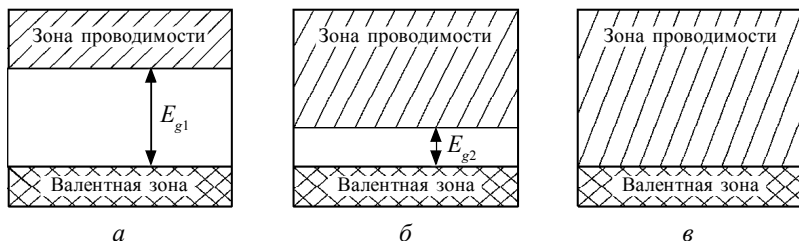


Рис. 2.6. Энергетические диаграммы диэлектрического, полупроводникового и проводящего материалов:

a – диэлектрик; *б* – полупроводник; *в* – проводник

С точки зрения зонной теории разделение материалов на диэлектрики и полупроводники условно, поскольку не обосновывается никакими качественными физическими особенностями, и разница между ними заключается лишь в ширине запрещенной зоны.

Принято считать, что диэлектрики – это тела, у которых запрещенная зона настолько велика, что электронной проводимости практически не наблюдается ($E_g > 3$ эВ). У полупроводников ширина запрещенной зоны лежит в диапазоне $2kT < E_g < 3$ эВ. Проводники – это материалы, у которых заполненная электронами зона вплотную прилегает или даже перекрывается зоной свободных энергетических уровней. Вследствие этого электроны в них сво-

бодны и могут переходить с уровней заполненной зоны на незанятые уровни свободной зоны под влиянием слабых напряженностей приложенного к проводнику электрического поля ($E_g < 2kT$).

У металлического проводника проводящее состояние является нормальным в отличие от полупроводников и диэлектриков, где оно является возбужденным, требующим затраты энергии извне на переход электронов через запрещенную зону.

Ширина энергетических зон определяется видом материала и строением кристалла. Ширина запрещенной зоны меняется с изменением температуры. Это происходит по двум основным причинам:

- из-за изменения амплитуды тепловых колебаний атомов кристаллической решетки;

- из-за изменения межатомных расстояний, т. е. объема тела.

При повышении температуры первая причина приводит к сужению запрещенной зоны, вторая может вызывать как ее сужение, так и расширение.

При отсутствии в полупроводнике свободных электронов ($T = 0$ К) приложенная к нему разность потенциалов не вызовет тока. Если извне будет подведена энергия, достаточная для переброса электронов через запрещенную зону, то, став свободным, электрон сможет перемещаться под действием электрического поля, создавая электропроводность полупроводника.

В заполненной зоне, откуда ушел электрон, образуется незанятый уровень – дырка, а поэтому в полупроводнике начинается другое движение электронов, заполняющих образовавшуюся дырку, причем под воздействием электрического поля дырка двигается в направлении поля как эквивалентный положительный заряд, величиной $+1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Процесс перехода электронов в свободное состояние сопровождается и обратным явлением, т. е. возвратом электронов в нормальное состояние. В результате в веществе при любой температуре наступает динамическое равновесие, т. е. количество электронов, переходящих в свободную зону, становится равным количеству электронов, возвращающихся обратно в нормальное состояние. С повышением температуры число свободных электронов в полу-

проводнике возрастает, а с понижением температуры до абсолютного нуля убывает вплоть до нуля. Энергию, необходимую для перелома электрона в свободное состояние или для образования дырки, может дать не только тепловое движение, но и другой источник энергии, например поглощенная материалом энергия света, энергия потока электронов и ядерных частиц, энергия электрических и магнитных полей, механическая энергия и т. д. Увеличение числа свободных носителей заряда (электронов и дырок) под воздействием какого-либо вида энергии способствует повышению электропроводности, увеличению тока, появлению электродвижущих сил.

Электрические свойства определяются условиями взаимодействия и расстоянием между атомами вещества. Так, например, углерод в виде алмаза является диэлектриком, а в виде графита он обладает большой проводимостью. Примеси и связанные с ними дефекты кристаллической решетки играют не менее существенную роль в электрических свойствах твердых тел.

2.5. Влияние агрегатного состояния на электрические свойства веществ

В природе существуют две разновидности твердых тел, различающиеся по своим свойствам, – кристаллические и аморфные. Кристаллические тела остаются твердыми, т. е. сохраняют приданную им форму до вполне определенной температуры, при которой они переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Так, у чистых металлов переход из одного состояния в другое протекает при определенной температуре плавления (рис. 2.7).

Аморфные тела при нагревании размягчаются в большом температурном интервале, они становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Кристаллическое состояние твердого тела более стабильно, чем аморфного. Аморфное состояние можно зафиксировать во многих органических и неорганических веществах ускоренным охлаждением из жидкого состояния. Однако при повтор-

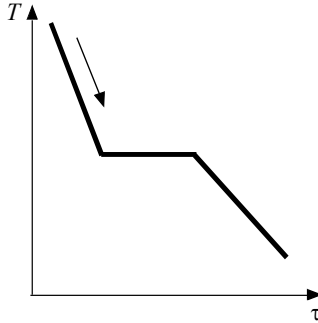


Рис. 2.7. Кривая охлаждения при кристаллизации металла:

T – температура плавления; τ – время процесса

ном нагреве, длительной выдержке при 20 ... 25 °С, а в некоторых случаях при деформации нестабильность аморфного твердого тела проявляется в частичном или полном переходе в кристаллическое состояние. Примерами такого перехода могут служить помутнение неорганических стекол при нагреве, частичная кристаллизация плавленого янтаря при нагреве.

Кристаллические тела, в отличие от аморфных, характеризуются упорядоченным расположением в пространстве частиц (ионов, атомов, молекул), из которых они составлены.

2.6. Особенности строения твердых тел

Свойства кристаллов зависят от электронного строения атомов и характера взаимодействия их в кристалле, пространственного расположения частиц, химического состава. Все эти детали строения кристаллов описывает понятие структуры. В зависимости от размеров структурных составляющих и методов их выявления используют следующие понятия: тонкая структура, микро- и макроструктура.

Тонкая структура описывает расположение частиц в кристалле и электронов в атоме; изучают ее дифракционными методами (рентгенография, электронография, нейтронография). Анализируя

дифракционную картину, получаемую при взаимодействии атомов кристалла с короткими волнами ($\lambda = 10^{-10} \dots 10^{-12}$ м) рентгеновских лучей (или волн электронов, нейтронов), можно получить обширную информацию о строении кристаллов.

Большинство материалов состоит из мелких кристалликов (зерен). Наблюдать такие мелкие структурные составляющие – микроструктуру – можно с помощью оптического (до 10^{-7} м) или электронного (до $2 \cdot 10^{-10}$ м) микроскопа.

В кристалле частицы (ионы, атомы, молекулы), из которых построен кристалл, сближены до соприкосновения и располагаются различно, но закономерно по разным направлениям (рис. 2.8, *a*). Для упрощения пространственное изображение заменяют схемами (рис. 2.8, *б*), отмечая точками центры тяжести частиц. Кристаллы различаются симметрией расположения частиц.

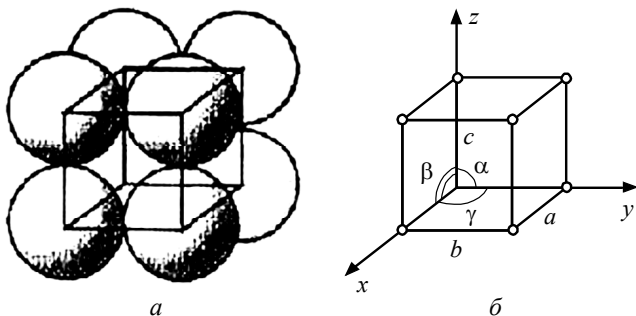


Рис. 2.8. Расположение частиц в кристалле:

a – пространственное изображение; *б* – схема

Если в кристалле провести три направления (x, y, z), не лежащие в одной плоскости, то расстояния между частицами, расположенными по этим направлениям, в общем случае неодинаковы и соответственно равны a, b, c . Плоскости, параллельные координатным плоскостям, находящиеся на расстоянии a, b, c , разбивают кристалл на множество параллелепипедов, равных и параллельно ориентированных. Наименьший параллелепипед называют элементарной ячейкой. Последовательное перемещение его образует про-

пространственную кристаллическую решетку. Вершины параллелепипеда называют узлами пространственной решетки. С этими узлами совпадают центры тяжести частиц, из которых построен кристалл. Для описания элементарной ячейки кристаллической решетки используют шесть величин: три отрезка, равные расстояниям a , b , c до ближайших частиц по осям координат, и три угла α , β , γ между этими отрезками (см. рис. 2.8).

Размер элементарной ячейки кристаллической решетки оценивают отрезки a , b , c . Их называют периодами решетки. По параллельным направлениям свойства одинаковы, поэтому достаточно указать для всего семейства параллельных прямых одно направление, проходящее через начало координат. Это дает возможность задать направление прямой только одной точкой, так как другой всегда является начало координат. Такой точкой является узел кристаллической решетки, занимаемый частицей. Координаты этого узла выражают целыми числами, заключают в квадратные скобки и называют индексами направления. Отрицательное значение индекса обозначают знаком «минус» над ним (рис. 2.9, a , b).

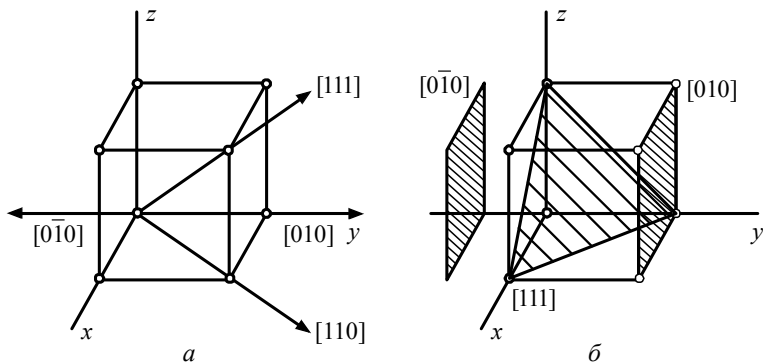


Рис. 2.9. Кристаллографические индексы направлений (a) и плоскостей (b)

Положение плоскости в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по координатным осям. Эти отрезки выражают целыми числами m , n , p в единицах отрезков a , b , c .

Принято за индексы плоскостей брать обратные отрезки: $h = 1/m$; $k = 1/n$; $l = 1/p$. Три числа (h, k, l), заключенные в круглые скобки, называют индексами плоскости. Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то это отмечают знаком «минус» над соответствующим индексом.

А н и з о т р о п и я – это зависимость свойств кристалла от направления, возникающая в результате упорядоченного расположения атомов (ионов, молекул) в пространстве. Свойства кристаллов определяются взаимодействием атомов. В кристалле расстояния между атомами в различных кристаллографических направлениях различны, а поэтому различны и свойства.

Анизотропия присуща многим свойствам кристаллов. Наиболее сильно она проявляется в кристаллах со структурами, обладающими малой симметрией. Анизотропия свойств проявляется при использовании монокристаллов, полученных искусственным путем.

В природных условиях кристаллические тела – поликристаллы, т. е. состоят из множества мелких, различно ориентированных кристаллов. В этом случае анизотропии нет, так как среднестатистическое расстояние между атомами по всем направлениям оказывается примерно одинаковым. В связи с этим поликристаллические тела считают мнимоизотропными. В процессе обработки давлением поликристалла кристаллографические плоскости одного индекса в различных зернах могут ориентироваться параллельно. Такие поликристаллы называют текстурированными, и они, подобно монокристаллам, анизотропны.

3. ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Основное свойство проводящих материалов – сильно выраженная электропроводность ($\rho_{\text{уд. эл. сопр}} < 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Основное их назначение – токопроводящие элементы и поверхности. Проводящие материалы подразделяют на три группы:

- металлы (высокопроводящие, тугоплавкие, благородные);
- металлические сплавы, в том числе сверхпроводящие;
- неметаллические проводники (модификации углерода, оксиды индия и олова (IV), контактолы, керметы).

Для металлов проводящее состояние является основным. По агрегатному состоянию различают твердые, жидкие (расплавы, электролиты) и даже газообразные (пары и газы в сильном электрическом поле) проводники.

Металлы – проводники с электронной проводимостью (или проводники 1-го рода). Электролиты – проводники 2-го рода, они имеют ионную проводимость.

3.1. Физическая природа электропроводности металлов

Классическая электронная теория металлов была разработана Друде и Лоренцом. В ее основе лежит представление об электронном газе, состоящем из свободных электронов. Электронному газу приписывают свойства идеального газа, т. е. движение электронов подчиняется законам классической статистики. При однократной ионизации атомов число электронов

$$n = \frac{d}{A} N_0, \quad (3.1)$$

где d – плотность металла; A – атомная масса; N_0 – число Авогадро.

Кинетическая энергия электрона (средняя)

$$\frac{m_e \bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (3.2)$$

где \bar{u} – средняя скорость теплового движения. При $T = 300$ К $\bar{u} = 10^5$ м/с.

Приложение внешнего электрического поля к металлу приводит к направленному движению электронов и увеличению их скорости, т. е. возникает электрический ток. Плотность тока (A/m^2)

$$j = en\bar{v}, \quad (3.3)$$

где \bar{v} – скорость направленного движения электрона (скорость дрейфа).

В медном проводнике при $j = 10^6$ А/м² $\bar{v} \approx 10^{-4}$ м/с, т. е. $\bar{v} \ll \bar{u}$.

Электроны при движении сталкиваются с узлами кристаллической решетки. Между столкновениями они двигаются с ускорением

$$a = \frac{eE}{m_0}, \quad (3.4)$$

где m_0 – масса электрона.

К концу свободного пробега $v_{\max} = a\tau_0$, где τ_0 – время свободного пробега, $l_e = \tau_0 \bar{u}$ – длина свободного пробега. После столкновения с узлом кристаллической решетки скорость электрона уменьшается до нуля. Отсюда \bar{v} среднее равно $\frac{1}{2} v_{\max}$, или

$$\bar{v} = \frac{eE}{2m_0} \tau_0. \quad (3.5)$$

Так как $\bar{u} \gg \bar{v}$, то при расчете τ_0 увеличение скорости за счет дрейфа можно не учитывать, и

$$\tau_0 = \frac{\bar{l}}{\bar{u}}, \quad (3.6)$$

где \bar{l} – средняя длина свободного пробега.

Подставив (3.6) в (3.5), а (3.5) в (3.3), получим

$$j = \frac{l^2 n \bar{l}}{2 m_0 \bar{u}} E = \gamma E, \quad (3.7)$$

т. е. плотность тока пропорциональна напряжению E , что является аналитическим выражением закона Ома. Реально \bar{v} обычно вдвое больше расчетного значения.

Однако классическая теория не может объяснить ряд свойств металлов, в том числе низкую теплоемкость электронного газа, большую длину свободного пробега \bar{l} , которая в сотни раз больше расчетной.

Эти противоречия были преодолены в квантовой теории металлов (Я. И. Френкель, А. Зоммерфельд). Суть противоречий в неприменимости к электронному газу законов классической статистики Максвелла – Больцмана (экспоненциальной функции,

$F(E) = A \exp\left[\frac{-E}{kT}\right]$). Квантовая статистика базируется на принци-

пе Паули (один \bar{e} в каждом энергетическом состоянии). В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми

$$F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (3.8)$$

При $T = 0$ К $F(E) = 1$, если $E \leq E_F$, $F(E) = 0$, если $E > E_F$. Здесь E_F – максимальное значение энергии, которое может иметь электрон в металле при $T = 0$ К. Эту характеристическую энергию называют энергией, или уровнем, Ферми (рис. 3.1).

Концентрация свободных электронов в чистых металлах различается незначительно. Проводимость определяется в основном длиной свободного пробега \bar{l} , которая зависит от вида и строения металла – химической природы атомов и типа кристаллической решетки.

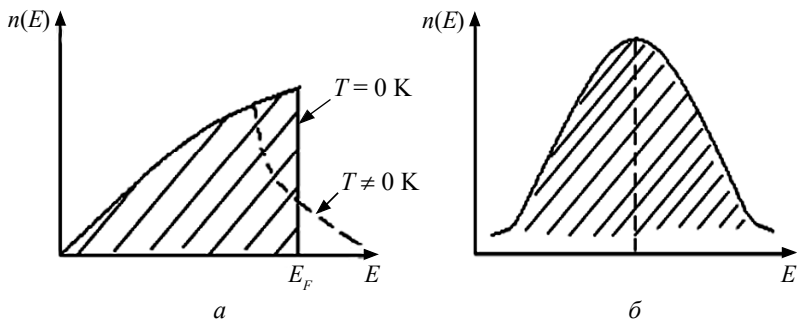


Рис. 3.1. Распределение электронов по энергиям согласно квантовой (а) и классической (б) теории металлов

3.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры

В чистых металлах единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, являются тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки. С ростом температуры растет амплитуда тепловых колебаний атомов. Это усиливает рассеяние электронов и повышает электрическое сопротивление металла ρ :

$$\bar{l}_r = \frac{K_{\text{упр}}}{2\pi N k T}, \quad (3.9)$$

где $K_{\text{упр}}$ – коэффициент упругой связи, которая стремится вернуть атом в положение равновесия. При низких температурах это соотношение не выполняется, так как понижается еще и частота колебаний атомов. На кривой температурной зависимости электрического сопротивления металлов можно выделить несколько участков (рис. 3.2):

I. В пределах нескольких градусов вблизи нуля Кельвина зависимость электропроводности от температуры для различных металлов имеет вариации:

$I - \rho$ снижается до нуля при 0 К для металлов с совершенной структурой;

- 2 – $\rho \neq 0$ при 0 К для металлов с несовершенной структурой;
- 3 – ρ снижается до нуля выше 0 К для сверхпроводников.

II. Температурный интервал действия закона Блоха – Грюнрайзена $\rho \approx T^5(4-6)$, граничную температуру при которой $\rho \approx T^1$ называют температурой Дебая – T_D . Для большинства металлов $T_D = 400-450$ К.

III. Линейная зависимость ρ_T от температуры практически до $T_{пл}$, исключение составляют ферромагнетики.

IV. Отступление от линейной зависимости у ряда металлов.

V. ρ_T при температуре плавления повышается в 1,5–2 раза у большинства металлов. Для висмута и галлия, напротив, удельное электрическое сопротивление снижается ввиду сложной кристаллической структуры этих металлов. Таким образом, основное влияние на величину ρ_T оказывает степень упорядоченности структуры металла.

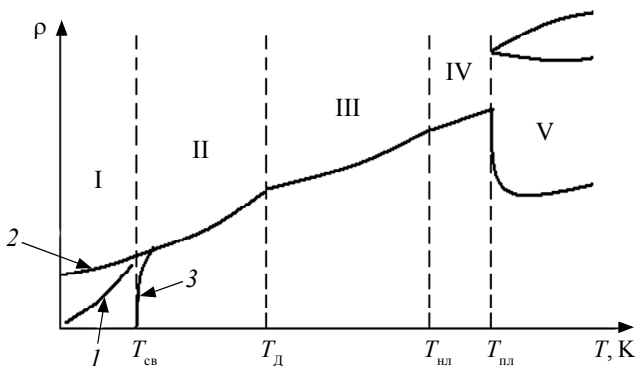


Рис. 3.2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления металлов

Относительное изменение удельного электрического сопротивления ρ_T при изменении температуры на один градус называют температурным коэффициентом удельного сопротивления (α_ρ). Для большинства металлов при комнатной температуре α_ρ приблизительно равно $0,004 \text{ K}^{-1}$.

Согласно правилу Матиссена об аддитивности удельного сопротивления,

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}}, \quad (3.10)$$

где ρ_T – вклад в сопротивление за счет рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки; $\rho_{\text{ост}}$ – остаточное сопротивление, которое определяет вклад в сопротивление за счет рассеяния электронов на статистических дефектах структуры. Основной вклад в $\rho_{\text{ост}}$ вносят примеси. Любая примесь увеличивает удельное сопротивление, даже если она более проводящая, чем основной металл. Так, примесь серебра в меди повышает ее сопротивление.

Для одновалентных металлов известно правило Линде, согласно которому

$$\Delta\rho_{\text{ост}} = a + b(\Delta z)^2, \quad (3.11)$$

где a , b – постоянные, зависящие от природы металла и положения примесного металла в Периодической системе Менделеева; Δz – разность валентностей основного и примесного атомов. При большой разнице в валентностях даже небольшое содержание примеси может резко увеличить электрическое сопротивление металла (рис. 3.3).

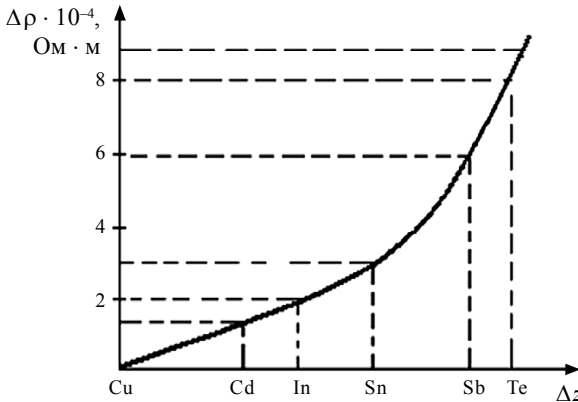


Рис. 3.3. Зависимость удельного электрического сопротивления металлов от разности валентностей основного и примесного атомов

Так, для меди при содержании в ней 1 атм. % примеси теллура удельное сопротивление возрастает в 10 раз.

Пластические деформации увеличивают удельное сопротивление на несколько процентов. Термическая закалка также увеличивает ρ , так как при такой обработке искажается кристаллическая решетка металла. В свою очередь, процесс рекристаллизации (отжига) уменьшает сопротивление до исходного уровня.

3.3. Электрические свойства металлических сплавов

В электронной технике широко применяются металлические сплавы, имеющие структуру как упорядоченных, так и неупорядоченных твердых растворов. При образовании твердых растворов замещения изменяется период кристаллической решетки металла. В твердых растворах $\rho_{\text{ост}}$ может в несколько раз превышать тепловую составляющую сопротивления.

Для многих двухкомпонентных сплавов (не для переходных металлов) известен закон Нордгейма

$$\rho_{\text{ост}} = CX_A X_B = CX_B (1 - X_B), \quad (3.12)$$

где C – const, зависящая от природы сплава; X – атомные доли металлов.

Для сплавов Cu–Au зависимость сопротивления от состава имеет вид симметричной параболы. После отжига зависимость становится более сложной, так как образуется несколько упорядоченных структур вида Cu_3Au (1), CuAu (2) и т. п. (рис. 3.4).

Для сплавов, образованных переходными металлами (Cu–Ni) из-за перемещения d -электронов на внутренние незаполненные d -оболочки, парабола, характеризующая зависимость сопротивления от состава, несимметрична, максимум ρ в этом случае не соответствует 50%-му составу сплава.

В случае, если компоненты бинарной системы не обладают взаимной растворимостью, то образующаяся смесь двух фаз име-

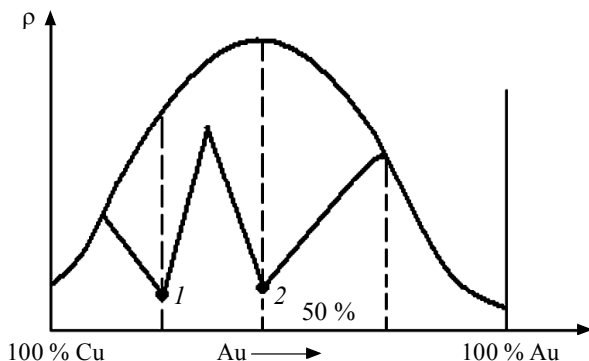


Рис. 3.4. Зависимость сопротивления сплава Cu–Au от его состава до (симметричная парабола) и после закалки:

1 – сплав Cu_3Au ; 2 – сплав CuAu ; ρ – удельное сопротивление

ет, как правило, сопротивление, линейно соответствующее содержанию металла, имеющего наибольшее его значение.

3.4. Сопротивление проводников на высоких частотах

При высоких частотах электрического тока наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводника. Максимальная плотность тока имеет место на поверхности, затем она уменьшается вглубь проводника. Это получило название поверхностного эффекта, или скин-эффекта. Объясняется это действием на проводник своего же магнитного поля.

Изменение магнитного потока ведет к появлению ЭДС самоиндукции, которая имеет направление, противоположное току в проводнике, и тормозит его изменение согласно закону Ленца. Так как потокосцепление максимально в центре проводника, здесь же максимум ЭДС самоиндукции, что приводит к ослаблению тока в его центральных частях.

С увеличением частоты тока «вытеснение» его к поверхности увеличивается. Усиливает этот эффект увеличение магнитной

проницаемости μ и удельной проводимости материала. Можно считать плотность тока на глубине z по уравнению

$$j_z = J_0 \exp\left(\frac{-z}{\Delta}\right), \quad (3.13)$$

где J_0 – плотность тока на поверхности; Δ – глубина проникновения поля в проводник. При высоких частотах j во всех сечениях, кроме небольшого поверхностного слоя, практически равно нулю. В связи с этим R провода на переменном токе больше R провода на постоянном. Коэффициент увеличения сопротивления материала при скин-эффекте может быть рассчитан по формуле

$$K_R = \frac{d}{4\Delta}, \quad (3.14)$$

где Δ – толщина поверхностного слоя. K_R может достигать 1000 и более.

3.5. Сопротивление тонких металлических пленок. Размерный эффект

Металлические пленки широко используются в микроэлектронике. Их электрические свойства могут значительно отличаться от свойств объемного образца. Наряду с изменением структуры пленок очень сильно возрастает роль поверхностных процессов в них за счет вклада поверхностных атомов. С уменьшением толщины пленки могут возникнуть размерные эффекты. При сравнительной близости толщины пленки и длины свободного пробега электрона размерный эффект сказывается на электропроводности материала (рис. 3.5).

За счет туннелирования электронов проводимость диэлектриков с ростом температуры может увеличиваться. Увеличению удельного сопротивления способствует островковый характер пленок и размерный эффект. Его причина – в уменьшении возможной длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от межфазной поверхности образца.

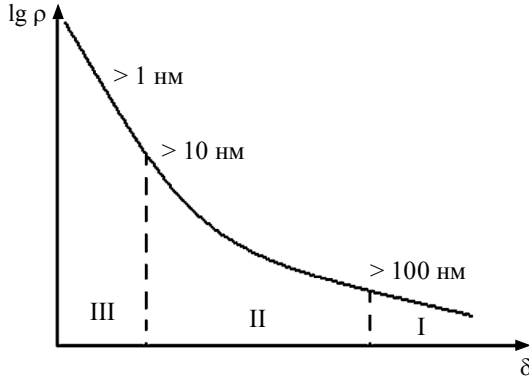


Рис. 3.5. Характер изменения удельного сопротивления металла от толщины его пленки:

область I соответствует $\delta = 0,1$ мкм и более; область II – $\delta = 10^{-1} - 10^{-2}$ мкм; область III ($\delta \sim 10^{-3}$ мкм) характеризуется отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления

Поскольку характер зарождения и роста пленок зависит от множества факторов, то на практике удельное сопротивление слоев одинаковой толщины не совпадает. Поэтому для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром – сопротивлением ее квадрата (R_{\square}). R_{\square} численно равно сопротивлению участка пленки, длина которого равна ширине, при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки. Для определения R_{\square} образца пленки не требуется знание ρ_s или ее толщины пленки, хотя формально $R_{\square} = \rho_s / \delta$.

В связи с этим электрическое сопротивление тонкой пленки может быть рассчитано по формуле

$$R = R_{\square} \frac{l_0}{d_0}, \quad (3.15)$$

где l_0 – длина пленки; d_0 – ширина пленки.

Размерный эффект используется для изготовления прецизионных пленочных резисторов (500–1000 Ом/□) из вольфрама, молибдена, тантала, рения, хрома.

3.6. Контактные явления в металлах

Итальянец Вольта в 1797 г. установил, что при соприкосновении двух металлов возникает контактная разность потенциалов $\Delta\varphi$. Согласно квантовой теории причина заключается в различной энергии Ферми сопрягаемых металлов.

Электроны переходят от металла с большей энергией Ферми E_F к металлу с меньшей энергией E_F , так как всегда стремятся занять состояние с минимальной энергией. В результате один металл заряжается положительно, а другой – отрицательно. В системе возникает разность потенциалов $\Delta\varphi$. Равновесие устанавливается примерно за 10^{-16} с. Контактная разность потенциалов может достигать нескольких вольт.

Элемент, составленный из двух различных проводников, образует замкнутую электрическую цепь – термопару (рис. 3.6).

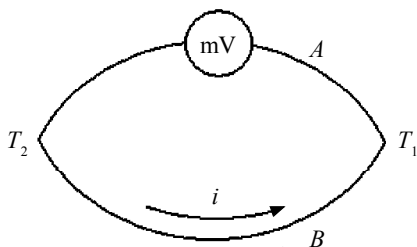


Рис. 3.6. Схема работы термопары

При различной температуре контактов возникает термоэлектрический ток. Если цепь разорвать, на концах возникает $\Delta\varphi$, называемая термоэлектродвижущей силой – термоЭДС. Явление носит название эффекта Зеебека.

Величина термоЭДС рассчитывается по уравнению

$$U \equiv \alpha_T(T_2 - T_1),$$

где α_T – удельная термоЭДС (мкВ/К), которая зависит от природы металла. Величина термоЭДС изменяется с повышением температуры, так как уровень Ферми при этом в металле понижается.

Кроме того, с увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия электронов.

В результате происходит направленное движение электронов к холодному концу термопары. Однако для чистых металлов термоЭДС невелика – несколько микровольт на кельвин. Значительно большая величина термоЭДС у сплавов, имеющих сложную зонную структуру: хромель (90 % Ni + 10 % Cr), алюмель (95 % Ni + 5 % Al, Si, Mn), копель (56 % Cu + 44 % Ni). На этом принципе устроены металлические термопары для измерения температуры в металлургии, машиностроении, химической промышленности. Один из спаев термопары термостабилизируется (обычно при 273 К). Промышленные термопары с относительно высокими значениями термоЭДС – это хромель – алюмель, хромель – копель.

3.7. Медь

Медь в электронике является самым распространенным проводящим материалом. Ее применяют для изготовления проводов, кабелей, шин, токоведущих деталей приборов, анодов, обмоток трансформаторов, магнетронов, волноводов, резонаторов, для изготовления фольгированного диэлектрика – гетинакса – при производстве печатных плат.

Главное преимущество меди – малое удельное сопротивление (меньше только у серебра). Кроме того, для нее характерны следующие свойства:

- высокая механическая прочность,
- относительно высокая теплопроводность,
- удовлетворительная стойкость к коррозии,
- хорошая обрабатываемость (может быть изготовлена проволока толщиной в тысячные доли миллиметров),
- относительная легкость пайки и сварки.

Технология получения электротехнической меди включает обжиг сульфидных руд, получение черновой меди при восстановительной плавке, процесс очистки электрорафинированием с изготовлением катодов весом 80–90 кг.

Методом холодной протяжки получают твердотянутую медь (марка МТ). Она имеет высокий предел прочности при растяжении, малое относительное удлинение, твердость и упругость при изгибе (пружинит).

Отожженная медь (марка ММ), нагретая до нескольких сот градусов Цельсия с последующим охлаждением, пластична, имеет меньшую прочность, твердость, но более высокую удельную проводимость. Стандартная отожженная медь имеет $\rho = 0,017241$ мкОм · м.

В нашей стране наиболее распространены марки меди М1 и М0. М1 содержит 99,9 % Cu и не более 0,08 % кислорода. Кислород – вредная примесь в металлической меди. Он ухудшает механические свойства, затрудняет пайку и лужение. При $[O_2] > 0,1$ % при горячей обработке давлением медь разрушается.

Марка М0 содержит не менее 99,95 % Cu, кислорода в ней должно быть не более 0,02 %. Ее механические свойства лучше.

Бескислородная медь содержит 99,97 % Cu. Ее получают переплавкой в восстановительной атмосфере СО. При этом кислород из нее удаляется за счет протекания реакции



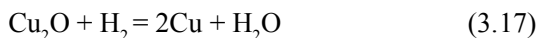
Бескислородная медь используется преимущественно в электровакуумной технике.

Еще более чистая – вакуумная медь, выплавленная в вакуумных индукционных печах при остаточном давлении газа $\sim 10^{-3}$ Па. Содержит 99,99 % Cu. Основное преимущество – высокая пластичность, ρ такое же, как у отожженной меди.

Удельная проводимость меди сильно зависит от примесей. Так, 0,5 % Zn, Cd, Ag уменьшают проводимость меди на 5 %. Такое же количество Ni, Sn, Al снижают проводимость на 25–40 %, а Be, As, Fe, Si, P – на 55 % и больше.

Коррозионная стойкость меди сильно уменьшается с повышением температуры (образуются оксидные и сульфидные пленки). Из-за этого металлическая медь непригодна для слаботочных контактов. Сильно (в несколько раз) ухудшает механические свойства

меди примесь водорода, особенно если кислород в меди находится в виде Cu_2O . В этом случае возможно протекание реакции



Присутствие воды обеспечивает повышение давления за счет парообразования до нескольких тысяч атмосфер, что приводит к микротрещинам и хрупкости меди. Это получило название водородной болезни. При наличии в меди водорода он и сам способен выделяться из твердого раствора с медью под большим давлением, разрушая структуру металла и скапливаясь на границах зерен.

3.8. Алюминий

Алюминий в электронной технике применяется в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние дают связь между элементами схемы и обеспечивают внешние присоединения. Его наносят в виде пленок испарением в вакууме. Рисунок схемы выполняется с помощью фотолитографии. Металл имеет хорошую адгезию к Si и SiO_2 . Дает хорошие омические контакты с кремнием. Существенный недостаток алюминия при этом – склонность к электромиграции, что может приводить к увеличению электрического сопротивления межсоединений.

Сравнение алюминия с медью в качестве проводящего материала показывает, что проводимость алюминия в 1,6 раза меньше, чем у меди, но зато алюминий в 3,5 раза легче меди. Таким образом, при одинаковых проводящих свойствах алюминиевый проводник в 2 раза легче медного, к тому же он значительно дешевле. Интересно, что при температуре жидкого азота проводимость алюминия становится выше, чем у меди. В этой связи он перспективен как криопроводник.

Алюминий по сравнению с медью имеет и худшие механические свойства: так, его прочность на разрыв в 3 раза меньше, чем у меди.

Получают алюминий электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_2AlF_6 при температуре 950 °С.

Для электротехнических целей использую марку алюминия АЕ (содержит 0,5 % примесей) технической чистоты. Отожженная проволока из алюминия марки АЕ имеет $\rho_{20^\circ} = 0,028$ мкОм · м.

Алюминий высокой чистоты (марка А 97, содержит 0,03 % примеси) используют для изготовления фольги, электродов, электролитических конденсаторов.

Алюминий особой чистоты (марка А 999) содержит не более 0,001 % примеси.

Примеси увеличивают электрическое сопротивление алюминия. Так 0,5 % Ni, Si, Zn, Fe, As, Sb, Pb, Bi увеличивают его сопротивление на 2–3 %, а содержание 0,5 % Cu, Ag, Mg на 5–10 %. Примеси ванадия, титана, марганца повышают сопротивление еще значительнее.

Поверхность алюминия на воздухе покрыта тонкой оксидной пленкой с большой плотностью. Пленка предохраняет металл от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах электрических контактов. Это делает невозможным пайку алюминия без использования специальных паст, припоев или УЗ-паяльников. Иногда электрохимической обработкой увеличивают толщину пленки для повышения электроизоляции. Пленка толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение около 100 В, а толщиной 0,04 мм – примерно 250 В. Это позволяет делать из алюминиевой проволоки катушки без дополнительной изоляции. Однако оксидная пленка имеет плохую гибкость и гигроскопична. Места контакта алюминия и меди подвержены сильной гальванической коррозии, особенно в присутствии воды (алюминиевый проводник при этом может быть разрушен). Поэтому места контакта алюминия с медью защищают от воды лаком.

3.9. Сверхпроводящие металлы и сплавы

С в е р х п р о в о д и м о с т ь – это свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже определенного значения (критической температуры). Явление впервые было обна-

ружено у ртути при температуре 4,2 К голландским физиком Каммерлинг-Оннесом в 1911 г. Температура, при которой электрическое сопротивление резко падает до нуля, называется критической температурой перехода. Если в кольце сверхпроводника при этом индуцировать ток, то он долго не затухает. Электрическое сопротивление сверхпроводника приблизительно в 10^{17} раз меньше электрического сопротивления меди при 20 °С. Квантовая теория сверхпроводимости была разработана в 1957 г. американскими физиками Бардиным, Купером, Шлиффером (теория БКШ). Явление сверхпроводимости возникает, когда электроны с противоположным направлением спина и импульса связываются в пары, называемыми куперовскими. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между ними. Силы притяжения возникают в результате обменного фононного взаимодействия. Суть образования электронной куперовской пары заключается в том, что один электрон смещает ионы в металле, образуя положительно заряженную область, к которой притягивается 2-й электрон, образуя с первым пару (рис. 3.7).

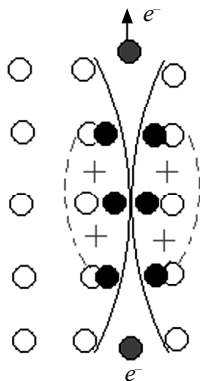


Рис. 3.7. Схема образования электронной куперовской пары

Примерно 10^{-4} часть электронов создает куперовские пары, которые распадаются и вновь образуются. За счет образования элект-

ронных пар энергия системы уменьшается и в энергетическом спектре материала появляется область запрещенных состояний – энергетическая щель. Размер щели зависит от температуры: чем меньше температура, тем больше изменение энергии. При $T \geq T_{\text{св}}$ щель исчезает. Так как электрическое сопротивление обусловлено рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки, то при $T \leq T_{\text{св}}$ энергии тепловых колебаний не хватает для перевода электронов в возбужденное состояние. Отсюда электроны теряют способность рассеиваться, и электрическое сопротивление материала стремится к нулю.

Переход в сверхпроводящее состояние происходит в интервале сотых долей градуса. Неупорядоченность структуры немного расширяет температурный интервал.

Важной особенностью сверхпроводников является то, что внешнее магнитное поле не проникает в их объем, затухая в поверхностном слое ($\delta = 10^{-7} - 10^{-8}$ м) за счет круговых токов. Это получило название *э ф ф е к т а М е й с н е р а*.

Сверхпроводник – идеальный диамагнетик ($\mu = 0$), он выталкивается из магнитного поля с большой силой. При напряженности поля выше критического состояние сверхпроводимости может быть разрушено. Если этот переход скачкообразный, то сверхпроводимость называется сверхпроводимостью 1-го рода, а если постепенный, то сверхпроводимость 2-го рода. Для сверхпроводимости 1-го рода $H_{\text{крит}} = 10^5$ А/м, а для 2-го рода – 10^7 А/м. Сверхпроводимость может быть разрушена также большим током $I > I_{\text{крит}}$.

$$I_{\text{крит}} = 2 \pi r H_{\text{крит}}, \quad (3.18)$$

где r – радиус проводника.

К сверхпроводящим относят 26 металлов (ртуть, свинец, олово, таллий, уран и др.). Еще 13 элементов (кремний, германий, теллур, селен, сурьма и др.) проявляют сверхпроводимость под давлением, сверхпроводящими являются также многие сплавы. Всего известно более 2 тыс. соединений, обладающих сверхпроводимостью. Из металлических сплавов максимальную температуру сверхпроводимости имеют Nb_3Sn (18,3 К); Nb_3Ga (20,3 К); Nb_3Ge

(21,0–24,3 К). Эти материалы могут охлаждаться жидким водородом, что дешевле гелия.

В 1986–1987 гг. была открыта так называемая высокотемпературная сверхпроводимость у ряда металлооксидных соединений: La–Sr–Cu–O; Y–Ba–Cu–O с $T_{\text{крит}} = 100\text{--}150\text{ К}$ и больше. Открытие далеко отодвинуло температурную границу сверхпроводимости и позволило практически использовать сверхпроводящие материалы не только при температуре кипения жидкого азота (77 К), но и гораздо более дешевой криогенной жидкости. Однако из-за непостоянства свойств и малой механической прочности металлооксидных соединений они пока не нашли широкого практического применения.

Применение сверхпроводящих материалов – создание сверхсильных магнитных полей ($H > 10^7\text{ А/м}$) для накопителей энергии, силовые кабели, трансформаторы и линии электропередач большой мощности, удержание плазмы в реакторах термоядерного синтеза, железнодорожный транспорт на магнитной подушке, высокочувствительные ИК-датчики, быстродействующие ячейки ЭВМ. За счет исключения сердечников из электрических машин масса машин может уменьшиться в 5–6 раз.

3.10. Специальные сплавы

К специальным относят сплавы высокого сопротивления ($\rho > 0,3\text{ мкОм} \cdot \text{м}$). Их используют в электроизмерительных и электронагревательных приборах, резисторах, реостатах. Наиболее распространены следующие сплавы.

М а н г а н и н (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni), он хорошо вытягивается в проволоку диаметром до 0,02 мм. Для получения высокой стабильности манганин отжигают при 350–550 °С в вакууме.

К о н с т а н т а н (60 % Cu, 40 % Ni) хорошо обрабатывается (лента, проволока), имеет температурный коэффициент ~ 0 . Используют до 400–450 °С. При нагревании до 900 °С в течение 3 с дает прочную оксидную пленку, что позволяет изготавливать из него реостаты без изоляции проволоки. В паре с медью или железом дает высокую термоЭДС, что используется при изготовлении термопар.

Н и х р о м ы (Ni–Cr–Mn–Fe). Хорошо вытягиваются. $T_{\text{раб}}$ 1000–1100 °С. Используются в нагревательных элементах. Образуют прочную оксидную пленку. Однако кратковременные частые включения/выключения уменьшают срок работы нагревательных элементов в 20–30 раз по сравнению с непрерывным режимом из-за возникающих трещин в слое оксида.

3.11. Сплавы для термопар

Наиболее стабильными по своим свойствам являются термопары, изготовленные из металлических сплавов: к о п е л ь (56 % Cu, 44 % Ni), а л ю м е л ь (95 % Ni, 5 % Al, Si, Mn), х р о м е л ь (90 % Ni, 10 % Cr), п л а т и н о р о д и й (90 % Pt, 10 % Rh). Объединяя их в пары, можно получить относительно высокие значения термоЭДС. Наиболее широко используются термопары из следующих комбинаций:

PtRh–Pt имеет рабочий диапазон до 1600 °С; медь – константан и медь – копель используются до 350 °С; железо – константан, железо – копель, хромель – копель работают до 600 °С; хромель – алюмель – до 900–1000 °С.

Наибольшая термоЭДС у пары хромель – копель, далее у пар железо – копель, медь – копель, наименьшая у PtRh–Pt.

Большинство металлических термопар устойчиво в окислительной среде. При длительной работе удельная термоЭДС уменьшается за счет загрязнения, окисления, деформации. Наиболее точны PtRh–Pt-термопары из-за химической инертности этих металлов.

3.12. Сплавы для корпусов приборов

Для корпусов полупроводниковых и электровакуумных приборов, работающих в диапазонах температур до 500 °С, используют сплавы железа (стали). Их достоинством является малое газовыделение.

Хорошее сопряжение со стеклом (температурный коэффициент $(4,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) обеспечивает сплав ковар, состоящий из 29 % Ni, 17 % Co, 54 % Fe). Его используют для впаивания стеклянных входных окон в корпусах фотоприемников, других оптических приборов, в вакуумной технике (вместо вольфрама и молибдена).

3.13. Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относят металлы с $T_{\text{пл}} > 1700 \text{ }^\circ\text{C}$. Они широко используются в электровакуумной технике, элементах электронных устройств и т. п. К ним относят вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий, рений. Тугоплавкие металлы получают чаще всего методом порошковой металлургии и плавкой электронным или лазерным лучом. Ряд металлов дают при нагревании летучие оксиды, поэтому должны работать в вакууме или защитной среде. Из тугоплавких металлов часто изготавливают испарители для установок вакуумного осаждения пленок.

Вольфрам – тяжелый, твердый металл серого цвета. $T_{\text{пл}} = 3400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$. Исходное сырье – минералы: вольфрамит ($\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$) и шеелит (CaWO_4). Восстановлением в атмосфере водорода оксида вольфрама WO_3 при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ получают металлический порошок, который при 2000 атм. прессуют в стержни. Далее в атмосфере водорода проводят ковку, волочение, прокатку. Технология достаточно сложна. За счетковки и волочения появляется волокнистая структура и гибкость вольфрама. Нагрев тянутого вольфрама приводит к рекристаллизации и увеличению размеров зерен. Такой вольфрам становится хрупким из-за слабого межзеренного сцепления. Поэтому проволоки и спирали из вольфрама при высоких температурах неформоустойчивы. Для улучшения механических свойств металла вводят присадки (Th_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3), препятствующие росту кристаллитов. Такой вольфрам принято называть непровисающим. Из него делают нити ламп накаливания.

Вольфрам – важнейший материал электровакуумной техники (электроды, испарители, подогреватели, аноды в рентгеновских

трубках и т. д.). С Si–Al-присадкой вольфрам имеет марку ВА, с присадкой из Th_2O_3 – марку ВТ. Из-за низкого температурного коэффициента линейного расширения вольфрам широко используется в термически согласованных спаях.

Молибден по внешнему виду и по технологии получения и обработки близок к вольфраму. $T_{\text{пл}} = 2620^\circ\text{C}$, $\rho = 10,2 \text{ г/см}^3$. Основная руда – молибденит (MoS_2). Более пластичен, чем вольфрам, но химически активнее. Окисляется начиная с 300°C . Из всех тугоплавких металлов молибден самый электропроводный. Используется для изготовления деталей сложной формы, работающих при повышенных температурах, – сеток и электродов электронных ламп, рентгеновских трубок, вакуумплотных соединений со стеклом, нагревательных элементов печей (до 1700°C). Марки молибдена МЧ (чистый), МК (с присадкой SiO_2) имеют высокую механическую прочность.

Тантал имеет $T_{\text{пл}} = 3000^\circ\text{C}$, $\rho = 16,6 \text{ г/см}^3$. Основная руда – танталит $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, сопутствует также другим тяжелым металлам. Технология получения – порошковая металлургия, как у вольфрама и молибдена. Спекание проводят только в вакуумных печах, так как тантал склонен поглощать газы. Из тантала делают проволоку, прут, листы, фольгу, ленту. Марки тантала: Т – тантал повышенной чистоты, ТЧ – тантал высокой чистоты, ТН – сплавы тантала с ниобием. Металл очень пластичен, его оксидная пленка устойчива до 1500°C . Тантал используется в особо ответственных узлах и изделиях вакуумной техники (испарители, катоды, сетки ламп, конденсаторы большой удельной емкости, тонкопленочные прецизионные резисторы). Пленки тантала получают методом катодного или ионно-плазменного распыления в аргоне. Наиболее стабильны пленки нитрида тантала Ta_3N для резисторов.

Хром имеет $T_{\text{пл}} = 1900^\circ\text{C}$, $\rho = 7,19 \text{ г/см}^3$. Недефицитен, стоек к окислению, поэтому используется в защитных покрытиях, в том числе при повышенных температурах. Хромирование поверхностей делают либо электролитически, либо за счет термодиффузии. Тонкие пленки хрома используют для изготовления резисторов и адгезионных слоев для контактных площадок и токопрово-

дящих соединений в интегральных схемах, а также в фотошаблонах. Хром обладает хорошей адгезией к стеклу, ситаллам, керамике, хорошо совместим с любым проводящим материалом, легко напыляется.

3.14. Благородные металлы

В электронной технике используются такие благородные металлы, как золото, серебро, платина, палладий, иридий.

З о л о т о в электронике может быть до 99,998 % чистоты. Золото – очень ковкий металл, так его относительное удлинение может составлять более 40 %. Используется как контактный материал для коррозионно-устойчивых покрытий. Обладает большой химической стойкостью, не образует оксидные и сернистые пленки даже при нагревании. Тонкая пленка золота применяется в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и фотоэлементах, межсоединениях в интегральных схемах, в качестве проводников. Из-за плохой адгезии пленок золота к кремнию перед его нанесением на кремний используется подслоя хрома. Следует знать, что из-за образования интерметаллических соединений золота с алюминием контакты этих металлов очень ненадежны (высокая хрупкость, большое электрическое сопротивление).

С е р е б р о в изделиях может быть до 99,999 % чистоты, его относительное удлинение достигает 50 %. Это лучший проводник из металлов, стоек к окислению. Используется как контактный материал в аппаратуре (быстрый отвод тепла). Из серебра изготавливают электроды путем вжигания металла или напыления на диэлектрики. Недостатки серебра – склонность к миграции внутрь диэлектриков, образование непроводящих пленок Ag_2S из-за взаимодействия с сероводородом (сероводород всегда присутствует в воздушной атмосфере, особенно в присутствии влаги). Серебро также не должно быть в контакте с такими серосодержащими материалами, как резина, эбонит.

П л а т и н а может иметь 99,9998 % чистоты. Ее применяют для термпар (работающих до 1600 °С). Платина является основой

для некоторых контактных сплавов. Например, контакты на основе сплава платина – иридий имеют наименьший износ и высокую твердость, являясь самыми надежными. Из платины делают проводники диаметром до 0,001 мм в ответственных приборах.

П а л л а д и й может быть до 99,94 % чистоты, имеет относительное удлинение до 40 %. По своим свойствам близок к платине, но дешевле ее в 4–5 раз. В электронике для газоразрядных приборов используется его способность поглощать водород (до 850 объемов на один объем металла), сплавы палладия с медью и серебром – хороший контактный материал.

3.15. Припой

Припой – это сплавы, используемые для пайки. Пайка применяется для герметизации или создания электрического контакта. На границе расплавленного припоя и твердого металла происходят процессы смачивания, растекания, диффузии, растворения металла в припое. От них зависит прочность соединения. Припои бывают мягкие (температура плавления до 300 °С) и твердые (температура плавления более 300 °С). Твердые припои примерно в 5–6 раз прочнее. Наиболее распространены мягкие припои. Среди них Sn–Pb-сплавы, марки этих припоев от ПОС-10 до ПОС-90 с содержанием олова в них от 10 до 90 %. Проводимость Sn–Pb-сплавов составляет 9–15 % проводимости меди. Некоторые Sn–Pb-припои содержат сурьму: например, ПОС-61-05 (61 % Sn, 38,5 % Pb, 0,5 % Sb), ПОС-8-3 (8 % Sn, 89 % Pb, 3 % Sb), Припой марки ПОСК содержат кадмий.

Твердыми припоями являются медноцинковые (ПМЦ), серебряные (ПСр) с различными добавками.

Вспомогательным материалом при пайке служат флюсы, их роль – растворять и удалять окислы, защищать от окисления, уменьшать поверхностное натяжение, улучшать смачиваемость поверхности. Флюсы могут быть активными или кислотными (HCl, ZnCl₂ и т. п.), бескислотными (канифоль со спиртом, глицерином); активированными (канифоль + солянокислый анилин, канифоль + са-

лициловая кислота); антикоррозионными (H_3PO_4 с органическими соединениями). От флюсов должна быть хорошая отмывка мест пайки. Кислотные флюсы для монтажа электронных приборов запрещены.

3.16. Неметаллические проводящие материалы

Неметаллические проводящие материалы используются в качестве резистивных, контактных, токопроводящих элементов в полупроводниковых приборах. Это следующие материалы:

- природный графит, пиролитический углерод, стеклоуглерод (продукт полимеризации органических смол);

- контактолы (композиции эпоксидных, фенолформальдегидных смол с мелкодисперсными порошками серебра, никеля, палладия;

- керметы (металлодиэлектрические композиции с неорганическими связующими, например хром – SiO_2 , продукты спекания стекла с порошком палладия, серебра;

- тонкие пленки оксида четырехвалентного олова SnO_2 имеют $\rho = 10^{-5}$ Ом · м (получают вакуумным напылением, окислением олова). Пленки имеют хорошую адгезию к подложкам из оксидных материалов и прозрачны в ИК-области. Высокой проводимостью обладает также оксид индия In_2O_3 .

4. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Общее определение полупроводников отсутствует из-за разнообразия свойств и материалов. Ранее существовало определение полупроводников как веществ, удельная электропроводность которых имеет промежуточное значение между металлами и диэлектриками. Но оно не является строгим. Известны так называемые вырожденные полупроводники, удельная электропроводность которых примерно равна удельной электропроводности металлов, а также известны соединения, которые относят к полупроводникам, имеющие удельную электропроводность примерно такую же, как у диэлектриков (ZnS). Более правильным является определение полупроводников как веществ, способных сильно изменять свои свойства под влиянием слабых внешних воздействий температуры, давления, света, электрических и магнитных полей. Полупроводниковыми свойствами обладают многие органические вещества (антрацен, индиго и некоторые другие вещества).

4.1. Классификация полупроводниковых материалов

В электронной технике самое большое применение нашли неорганические полупроводники. Они могут быть кристаллическими и аморфными (стеклообразными), твердыми и жидкими, магнитными и немагнитными, простыми по составу и сложными. Одной из особенностей полупроводников, позволяющей отличать их от металлов, является отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления, открытый Фарадеем в 1833 г. на соединении сульфида серебра Ag_2S . Кроме того, в отличие от металлов, примесь в полупроводниках может

по-разному влиять на их проводимость (у металлов примеси всегда увеличивают удельную электропроводность).

В настоящее время ни один класс материалов не влияет так на развитие техники, как полупроводники. В то же время массовое применение находят только несколько десятков полупроводниковых материалов, таких как кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, твердые растворы КРТ (кадмий – ртуть – теллур), СОТ (свинец – олово – теллур) и некоторые другие. Классификацию полупроводников по составу и свойствам можно представить в следующем виде (рис. 4.1).

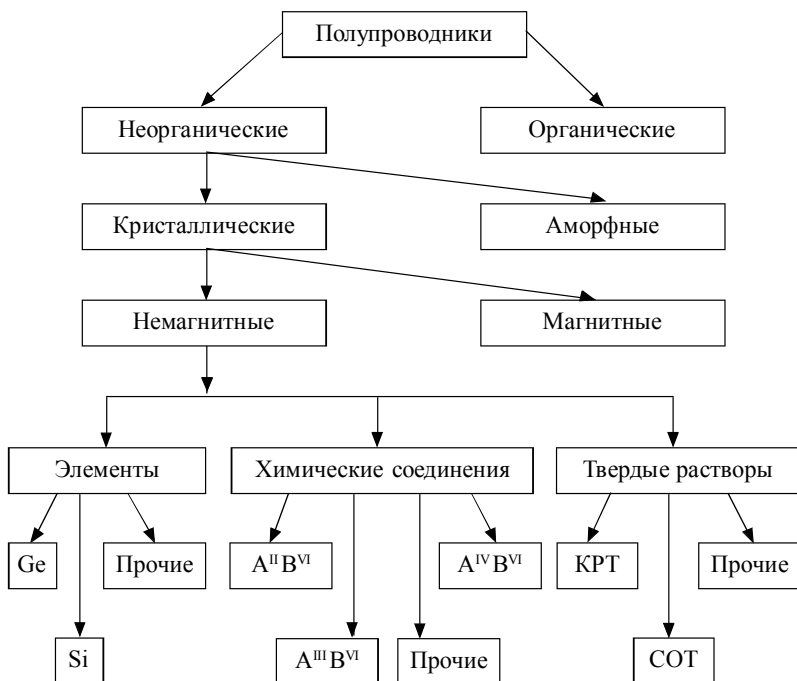


Рис. 4.1. Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам

4.2. Собственные и примесные полупроводники

В отличие от металлов, электрический ток в которых связан с наличием свободных электронов, в полупроводниках проводимость определяется в первую очередь чистотой материала и температурой.

С о б с т в е н н ы й п о л у п р о в о д н и к – это полупроводник, в котором можно пренебречь влиянием примесей при данной температуре. Согласно зонной теории твердого тела для полупроводников характерно наличие не очень широкой запрещенной зоны на энергетической диаграмме. Она выражает количественно энергетические затраты на разрыв связи и освобождение электронов из валентной зоны. Собственный полупроводник при абсолютном нуле температур (0 К) не обладает электропроводностью (зона проводимости свободна). При температуре выше 0 К из-за тепловых флуктуаций некоторые электроны могут оказаться в зоне проводимости. При этом в валентной зоне образуются дырки. Дырки тоже участвуют в электропроводности за счет своих «эстафетных» переходов под действием приложенного внешнего электрического поля.

Чем больше температура и меньше ширина запрещенной зоны ΔE , тем выше скорость генерации носителей. Одновременно в полупроводнике идет обратный процесс, называемый рекомбинацией носителей заряда, т. е. возвращение электронов в валентную зону. В результате в полупроводнике устанавливается n - p -равновесие. Специфика собственного полупроводника в том, что в нем выполняется равенство концентраций электронов (n_i) и дырок (p_i):

$$n_i = p_i \text{ и } n_i + p_i = 2n_i. \quad (4.1)$$

Концентрация носителей в нем определяется выражением

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-\Delta E / 2RT), \quad (4.2)$$

где N_c и N_v – эффективные плотности состояния в зоне проводимости и в валентной зоне. График в координатах $\ln n = f(1/T)$ пред-

ставляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой ($\operatorname{tg} \alpha$) характеризует величину ΔE . Однако собственный полупроводник в приборах используют редко.

П р и м е с н ы м называют полупроводник, электрофизические свойства которого определяют различные примеси. Примеси создают дополнительные уровни в запрещенной зоне. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют, и примесные энергетические уровни являются дискретными. Примеси, исходя из своего местонахождения, являются примесями замещения или примесями внедрения.

Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости, называются донорными. Их уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи нижнего края зоны проводимости. В таком полупроводнике концентрация электронов превышает концентрацию дырок ($n_i > p_i$), поэтому его называют полупроводником n -типа. Уровни, расположенные несколько выше валентной зоны, называются акцепторными, создающие их примеси – также акцепторными. Так как электроны, «зброшенные» на них, не участвуют в проводимости, в таком полупроводнике концентрация дырок превышает концентрацию электронов ($p_i > n_i$), поэтому полупроводник называют полупроводником p -типа.

На поведение примесных атомов влияет их валентность. Примеси замещения, валентность которых больше валентности основных атомов решетки, проявляют свойства доноров, а если их валентность меньше валентности основных атомов, – свойства акцепторов. Так, мышьяк, сурьма, фосфор по отношению к кремнию являются донорами, а алюминий, бор, галлий – акцепторами. Носители, концентрация которых больше, называются основными.

Соотношение $n_i \cdot p_i = n_i^2$ называется соотношением действующих масс в полупроводнике для носителей заряда.

4.3. Температурная зависимость концентрации носителей заряда

Рассмотрим кремний, легированный донорной примесью, представив это в координатах $\ln n = f(1/T)$ (рис. 4.2).

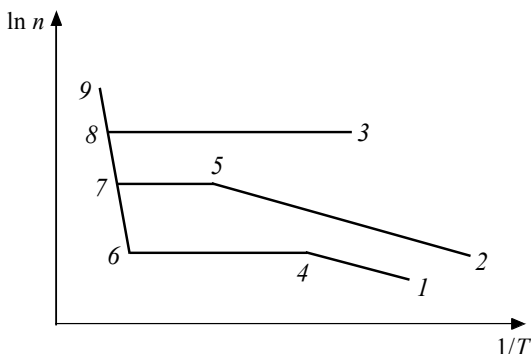


Рис. 4.2. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда в примесном полупроводнике

Отрезок 1–4 на рисунке характеризует энергию ионизации примеси. Дальнейшее увеличение температуры приводит все электроны примеси в зону проводимости, а для активизации своих валентных электронов энергии еще недостаточно. Участок 4–6 характеризует область истощения примеси, а отрезок 6–9 – область собственной электропроводности.

С увеличением концентрации примеси отмеченные участки кривых смещаются на графике вверх. При этом в полупроводнике могут возникать уже примесные зоны из-за расщепления дискретных примесных уровней. Чем больше концентрация примеси, тем выше температура их истощения.

При достаточно большой концентрации примесей их энергия ионизации может обратиться в нуль, так как примесная зона будет перекрываться зоной проводимости. Такой полупроводник называется вырожденным и считается полуметаллом. Концентрация электронов в таком полупроводнике постоянная во всем диапазоне

примесной электропроводимости (участки 3–8–9). Температурная зависимость удельной проводимости полупроводника похожа на температурную зависимость концентрации носителей.

4.4. Подвижность носителей заряда в полупроводниках

Под действием внешнего электрического поля носители заряда приобретают некоторую скорость направленного движения. Отношение средней скорости v к напряженности электрического поля E называется подвижностью μ :

$$\mu = v/E. \quad (4.3)$$

Различают подвижность электронов μ_n и дырок μ_p . Плотность тока I определяется как

$$I = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E. \quad (4.4)$$

Удельная проводимость равна

$$\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p. \quad (4.5)$$

В примесных полупроводниках одним из слагаемых в уравнении 4.5 пренебрегают. Как правило, $\mu_p < \mu_n$.

Подвижность носителей в полупроводниках может быть больше, чем в металлах. Большая подвижность может быть обусловлена малой массой носителя заряда и большим временем свободного пробега или временем релаксации (время уменьшения тока после снятия электрического поля). Масса носителя в полупроводнике может быть равна массе носителя в металле и даже быть больше. Время релаксации τ_0 определяется частотой столкновений носителей с узлами кристаллической решетки. С увеличением частоты столкновений уменьшается время релаксации. Частота столкновений носителей с узлами кристаллической решетки в полупроводниках меньше, чем в металлах, а в ионных кристаллах она несколько больше, чем в атомных кристаллах.

4.5. Электрофизические явления в полупроводниках

4.5.1. Фотопроводимость

Зависимость показателя поглощения α от длины волны или энергии фотонов называется спектром поглощения вещества. В полупроводниках различают несколько механизмов оптического поглощения. Каждому из них соответствует определенная область спектра (рис. 4.3).

Собственное поглощение обусловлено переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Переходы могут быть прямыми (электроны и дырки имеют одинаковые квазиимпульсы) и непрямыми (в каждом акте поглощения участвуют электроны, дырки и фотон, который компенсирует разность импульсов электрона и дырки).

По краю собственного поглощения может быть определена оптическая ширина запрещенной зоны $E_g^{\text{опт}}$.

$$E_g^{\text{опт}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{гр}}} = \frac{1,2398 [\text{мкм} \cdot \text{эВ}]}{\lambda_{\text{гр}} [\text{мкм}]}, \quad (4.6)$$

где $\lambda_{\text{гр}}$ – граничная длина волны поглощения фотонов, мкм; c – скорость света в вакууме; h – постоянная Планка.

$E_g^{\text{опт}}$ зависит от температуры:

$$E_g^{\text{опт}}(T) = E_g^{\text{опт}}(T) - bT, \quad (4.7)$$

где b – температурный коэффициент, равный $(2 - 6) \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Экситонное поглощение сопровождается образованием особого возбужденного состояния электронов – экситонов ($n + p$).

Поглощение света носителями заряда сопровождается переходами электронов и дырок на более высокие уровни.

Примесное поглощение света сопровождается ионизацией или возбуждением примесных атомов.

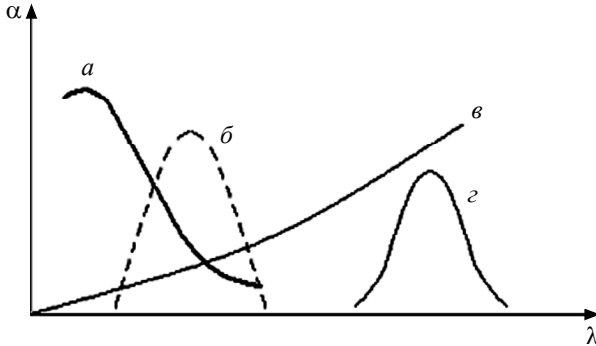


Рис. 4.3. Полный спектр оптического поглощения полупроводника:
a – собственное поглощение; *б* – экситонное поглощение; *в* – поглощение света носителями заряда; *г* – примесное поглощение

Лишь собственное и примесное поглощения генерируют носители заряда и изменяют электрические свойства полупроводника. Поэтому эти механизмы называют **фотол активными**. Изменение электрической проводимости полупроводника под воздействием излучения называется **фотопроводимостью** (фоторезистивный эффект).

Фотопроводимость количественно равна разности проводимости полупроводника на свету и в темноте:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{св}} - \gamma_{\text{тем}} = e\Delta n\mu_n - e\Delta p\mu_p. \quad (4.8)$$

Количество пар носителей заряда, генерированных одним поглощенным фотоном, называют **квантовым выходом внутреннего фотоэффекта**. В фотоэлектрически активной области квантовый выход равен 1. С возрастанием потока излучения фотопроводимость стремится к насыщению. Спектру оптического поглощения полупроводника соответствует спектральная зависимость фотопроводимости (рис. 4.4).

Фотопроводимость имеет большое практическое значение. Ее используют в различных сферах человеческой деятельности: в приборах и устройствах применяемых в медицине, экологии, военном деле.

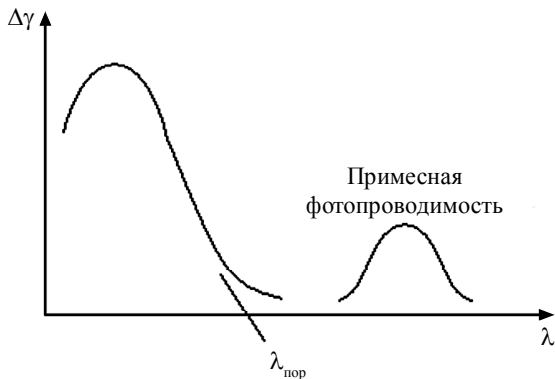


Рис. 4.4. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводника

4.5.2. Люминесценция

Люминесценцией называется электромагнитное нетепловое излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами (кристаллофосфорами, если это кристаллы). Для ее наблюдения вещество нужно возбудить. При люминесценции акты возбуждения и излучения разделены во времени.

В зависимости от вида возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодлюминесценцию (возбуждение электронным лучом), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем).

Фотолюминесценция подчиняется закону Стокса – Ломмеля (максимум спектра излучения всегда смещен по отношению к максимуму спектра поглощения в сторону больших длин волн). Однако стало известно, что при высокой плотности оптического возбуждения (с использованием лазера) может быть и обратная зависимость. Такие люминофоры называются антистоксовскими. С их помощью можно преобразовать ИК-излучение в видимое излучение.

Примесные атомы, ответственные за свечение, называются активаторами люминесценции.

Различные виды люминесценции находят разнообразное практическое применение:

- преобразование невидимого излучения в видимое (лампы дневного света УФ-излучение переводят в видимое излучение);
- телевидение (катодолюминесценция), дисплеи компьютеров;
- светодиоды, полупроводниковые лазеры (в основе их работы лежит инжекционная электролюминесценция, которая возникает при включении p - n -перехода в прямом направлении);
- транспаранты – светящиеся схемы, буквы и т. п., в их основе лежит предпробойная электролюминесценция.

4.5.3. Термоэлектродвижущая сила

Как и в металлах, в полупроводниках под действием разности температур на спаях двух материалов возникает разность потенциалов $\Delta\phi$, которую называют термоэлектродвижущей силой (термоЭДС). Относительно большая термоэлектродвижущая сила полупроводников позволяет использовать их в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую. Основой являются термоэлементы, составленные из последовательно включенных полупроводников p - и n -типа. Обратный эффект получил название эффекта Пельтье, используемого для изготовления термоэлектрических холодильников.

4.5.4. Эффект Холла

Относится к классу гальваномагнитных. Суть его состоит в том, что если пластину полупроводника, по которой проходит электрический ток, поместить в магнитное поле, перпендикулярное току, то на боковых гранях пластины в направлении, перпендикулярном току, возникает электродвижущая сила, или ЭДС (эффект) Холла. Эту величину используют для определения характеристик полупроводников и концентрации носителей. Она лежит в основе приборов для измерения магнитной индукции, бесконтактных измерителей тока, анализаторов спектра, модуляторов и фазочувствительных детекторов.

4.5.5. Эффект Ганна

Заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического поля при воздействии на полупроводник постоянно-го электрического поля высокой напряженности. Для полупроводника GaAs пороговая напряженность поля составляет 0,3 МВ/м. На этом эффекте разработаны приборы, генерирующие частоты в диапазоне до сотен гигагерц.

4.6. Кремний

Кремний по распространенности в природе занимает второе место после кислорода. Это основной полупроводниковый материал микроэлектроники. На его основе изготавливается до 70 % электронных приборов. Основными областями применения кремния являются:

- интегральные микросхемы (ИМС) с очень малыми размерами для электронной аппаратуры и вычислительной техники;
 - биполярные, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью (ПЗС);
 - выпрямительные плоскостные диоды, пропускающие ток в прямом направлении до 1500 А;
 - стабилитроны и тиристоры;
 - быстродействующие фотодиоды, работающие в интервале длин волн от 0,3 до 1,1 мкм;
 - солнечные батареи;
 - детекторы ядерного излучения;
 - датчики Холла;
 - тензодатчики.
- Кремниевые приборы могут работать при температурах до 180°C.

4.6.1. Получение кремния

Исходным сырьем является кремнезем (SiO_2), из которого в электрических печах кремний восстанавливают углеродсодержащими материалами. Технический кремний представляет собой

мелкокристаллическую спеченную массу, имеющую около 1 % примеси. Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает следующие операции:

- превращение технического кремния в легколетучее соединение (в большинстве случаев в трихлорсилан (SiHCl_3));
- очистка легколетучего соединения химическими и физическими методами;
- восстановление кремния до металлического состояния;
- проведение окончательной кристаллизационной очистки и выращивание монокристалла кремния.

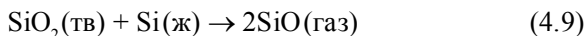
Легколетучим соединением является, как правило, трихлорсилан SiHCl_3 . Его получают в интервале температур от 300 до 400 °С по реакции



Трихлорсилан в обычном состоянии является жидкостью с температурой кипения, равной 32 °С. Очищают ее методами экстракции, адсорбции, ректификации. Далее SiHCl_3 восстанавливают водородом, кремний при этом осаждается в специальных камерах на стержнях-затравках, нагретых до температуры 1300 °С.

Объемные монокристаллы кремния выращивают методом вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавкой. Первый метод применяется для получения крупных монокристаллов с удельным электрическим сопротивлением ρ меньше 2,5 Ом · м, а второй – для получения высокоомных монокристаллов с $\rho \approx 200$ Ом · м и малым содержанием примесей, особенно кислорода.

При вытягивании из расплава тигель из оптического кварцевого стекла нагревают индукционным током. Скорость вытягивания кристалла составляет примерно 20–40 мкм/с в атмосфере инертного газа или в вакууме. Основным недостатком метода является загрязнение кремния кислородом до концентрации от 10^{23} до 10^{24} ат./м³, который поступает из кварцевого тигля. При этом протекает реакция



В качестве легирующей примеси используют фосфор или бор, дающие соответственно электронный (марка КЭФ) и дырочный (марка КДБ) тип проводимости. Слитки кремния могут быть диаметром до 300 мм и длиной до 1 м. При вертикальной бестигельной зонной плавке получают бескислородный кремний с большим временем жизни неосновных носителей (тысячи микросекунд). В этом методе узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка силами поверхностного натяжения (рис. 4.5). Нагрев ведут высокочастотным индуктором на частоте 5 МГц в вакууме или в атмосфере защитных газов.

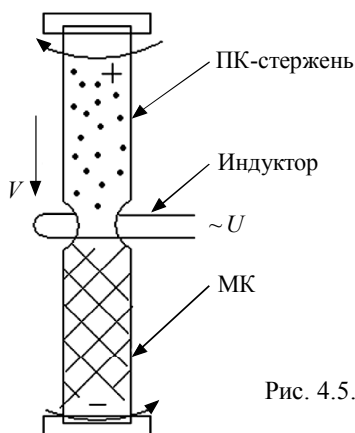
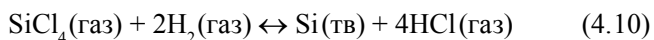


Рис. 4.5. Схема вертикальной бестигельной зонной плавки кремния

Верхняя и нижняя части кристалла кремния вращаются в разные стороны со скоростью 30 оборотов в минуту. Диаметр монокристаллов может достигать 100 мм.

В планарной технологии кремниевых приборов и интегральных схем важную роль играют процессы эпитаксиального осаждения тонких слоев кремния. Э п и т а к с и я – это ориентированное наращивание одного кристаллического вещества на подложке из другого кристалла. Наиболее распространенная технология основана на восстановлении силана (SiCl_4) водородом:



Реакция проходит в кварцевых реакторах при температуре 1200 °С. Подложками являются монокристаллические пластины кремния, подвергнутые механической и химической полировке. Перед осаждением подложки подвергают химическому травлению с добавкой HCl. Скорость эпитаксиального наращивания слоя составляет от 15 до 20 нм/с. Слои имеют кристаллографическую ориентацию подложки и толщину от 2 до 20 мкм. Легируют кремний парами соединений PCl_3 , VBr_3 , AsH_3 и т. п. Малые скорости процесса обеспечивают высокую чистоту и структурное совершенство слоев. При изготовлении ИМС слои кремния наращивают также на диэлектрические подложки, такие как сапфир (Al_2O_3), BeO , SiO_2 и др. Это позволяет создавать ИМС с идеальной изоляцией элементов.

4.6.2. Свойства кремния

Кремний кристаллизуется в структуре алмаза. Ковалентный тип связи в кремнии является преобладающим. Постоянная решетки равна 0,357 нм, температура плавления составляет 1414 °С. Кремний имеет плотность 2,33 г/см³, а ширина запрещенной зоны кремния составляет 1,12 эВ.

В химическом отношении кремний относительно инертен, хорошо растворяется лишь в смеси азотной и фтористоводородной кислот и в кипящих щелочах. Окисление кремния до SiO_2 происходит при температурах более 900 °С. В интервале температур от 1100 до 1300 °С взаимодействует с азотом N_2 с образованием Si_3N_4 . Хорошо растворим во многих расплавленных металлах, а с рядом из них образует силициды. При взаимодействии кремния с углеродом образуется карбид кремния SiC , являющийся очень устойчивым химическим соединением с полупроводниковыми свойствами.

Собственная проводимость кремния может при концентрации примесей не превышать 10^{16} м⁻³, что невозможно достичь современными методами очистки.

Расплав кремния имеет удельное сопротивление в 30 раз меньше, а плотность на 10 % больше, чем у кремния в твердом состоянии. В расплаве удельное сопротивление составляет 10^{-4} Ом · м, и кремний ведет себя подобно жидким металлам.

Атомы элементов III и V групп Периодической системы Менделеева, являясь соответственно акцепторами и донорами, создают мелкие уровни в запрещенной зоне с энергией ионизации примерно 0,05 эВ. Одним из основных методов легирования полупроводниковых пластин кремния и создания *p-n*-переходов является диффузия электрически активных примесей. Их максимум растворимости находится в интервале температур от 1200 до 1300 °С. Из-за ограничений в растворимости примесей и относительно низкой подвижности носителей заряда затруднено получение монокристаллов кремния с удельным сопротивлением менее 10^{-5} Ом · м.

4.6.3. Марки кремния

В условное обозначение слитка монокристалла кремния входят следующие элементы:

- 1) наименование (К – кремний);
- 2) тип проводимости (Э – электронный, Д – дырочный);
- 3) вид легирующей примеси (Б – бор, Ф – фосфор, С – сурьма);
- 4) номинал удельного электрического сопротивления (от 0,005 до 80 Ом · см);
- 5) группа марки;
- 6) подгруппа по диаметру монокристалла и базовой длине: диаметр 62,5 мм (а), 78,5 мм (б), 102,5 мм (в), 127,5 мм (г), 152,5 мм (д), длина – 100 мм (а), 15 мм (б), 250 мм (в, г, д).
- 7) отклонение ($\pm 0/1$) от номинального диаметра после калибровки до 60, 76, 100, 125, 150 мм;
- 8) кристаллографическая ориентация: [111] – нет индекса, [100] – м, [013] – э;
- 9) отсутствие свирлевых дефектов: c_1 – для [100] и [013], c_2 – для [111];
- 10) ГОСТ.

Пример: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

К Э Ф – 20 – 6 б К₂ м С₁ ГОСТ 19658–81

78,5 ±0,1 [100]

Иногда при изготовлении слитков по другим технологиям в обозначение вводят буквы «М» – моносилановый метод, «Б» – бестигельное зонное плавление (БКЭ-2А).

Эпитаксиальные слои по ТУ обозначают $n-n^+$, $n-p$, $p-n^+$, где первый индекс – электропроводность полупроводникового слоя, а второй индекс – подложки. Знак «+» обозначает сильное легирование.

Для интегральных микросхем (ИМС) обозначение имеет вид дроби.

Пример:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15 К Э Ф – 1,5 – 1 а б в г										Слой
78,5										
400 К Э С – 0,01 – 5 а [111]										Подложка
19	11	12	13	14	15	16	17	18		

1, 11 – толщина, мкм; 2, 12 – наименование (К – кремний); 3, 13 – тип проводимости (Э – электронный, Д – дырочный); 4, 14 – вид легирующей примеси (Б – бор, Ф – фосфор, С – сурьма); 5, 15 – номинал удельного электрического сопротивления (от 0,005 до 80 Ом · см); 6, 16 – группа марки; 7, 17 – подгруппа по диаметру монокристалла и базовой длине: диаметр 62,5 мм (а), 78,5 мм (б), 102,5 мм (в), 127,5 мм (г), 152,5 мм (д); длина – 100 мм (а), 15 мм (б), 250 мм (в, г, д); 8, 9, 10 – отклонение удельного электрического сопротивления и размеров; 18 – кристаллографическая ориентация; 19 – диаметр (мм).

Для защиты поверхности кремния в приборах наращивают защитное покрытие из SiO₂ путем нагрева в интервале температур от 1100 до 1300 °С в атмосфере кислорода до толщин от 0,2 до 1,2 мкм.

В изготовлении больших интегральных схем (БИС) все большее распространение получает полукристаллический кремний. Осаждение проводят путем термического разложения силана SiH₄ при температурах от 700 до 1000 °С. При этом удельное сопротивление находится в пределах от 10⁴ до 10⁶ Ом · м, значительно пре-

вышая сопротивление монокристалла. Из полукристаллического кремния изготавливают резисторы, элементы транзисторов, обеспечивая надежную электрическую изоляцию между элементами ИС. Таким образом, используется комбинация элементов монокристаллического и поликристаллического кремния, что увеличивает плотность элементов и быстродействие ИС. Для увеличения проводимости поликристаллического кремния его легируют.

4.7. Германий

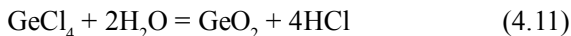
Германий является одним из самых первых открытых полупроводниковых материалов и применяется:

- в выпрямительных плоскостных диодах с рабочим током от 0,3 до 1000 А;
- транзисторах;
- диодах;
- варикапах (полупроводниковый диод с регулируемой емкостью);
- датчиках Холла и в других магниточувствительных приборах.

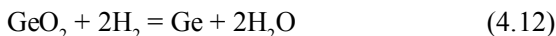
Недостатком германия является сравнительно низкая рабочая температура (не более 60 °С).

4.7.1. Получение германия

Германий является рассеянным элементом. Основными источниками получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, концентраты из Cu–Pb–Zn-руд. Сырье хлорируют, получая при этом GeCl_4 (жидкость с температурой кипения до 83 °С), которую очищают экстракцией и ректификацией. Путем гидролиза GeCl_4 переводят в GeO_2 :



Далее германий восстанавливают водородом в электрических печах в интервале температур от 650 до 700 °С в графитовых тиглях:



Восстановление совмещают с плавлением и кристаллизацией.

Поликристаллические слитки подвергают зонной плавке для получения Ge особой чистоты либо выращивают легированные монокристаллы методом вытягивания из расплава.

4.7.2. Свойства германия

Германий имеет металлический блеск, характеризуется твердостью и хрупкостью. Его температура плавления равна 936 °С, плотность составляет 5,3 г/см³. Имеет структуру алмаза с периодом решетки 0,35666 нм и ширину запрещенной зоны 0,665 эВ при 300 К. При комнатной температуре химически стоек, а при температуре больше 650 °С окисляется до двуокиси германия GeO₂, которая заметно растворяется в воде, из-за чего не может служить защитой поверхности германия (в отличие от SiO₂). Кристаллический германий при комнатной температуре нерастворим в воде, соляной кислоте, разбавленной серной кислоте. Растворяется в смеси HNO₃ + HF и в растворе перекиси водорода H₂O₂. При нагревании взаимодействует с галогенами и серой. До температуры плавления не взаимодействует с графитом и кварцем и поглощает водород до концентрации 4 · 10²⁴ м⁻³.

Для температуры больше 200 К справедливо выражение

$$\Delta E = 0,782 - 3,9 \cdot 10^{-4}T. \quad (4.13)$$

Прозрачен для излучения с $\lambda > 1,8$ мкм.

В качестве доноров и акцепторов при легировании используют элементы групп V и III: As, Sb, Bi; Al, Ga, In. Энергия ионизации примесей составляет 0,01 эВ. Элементы групп I, II, VI, VII, VIII создают более глубокие уровни в запрещенной зоне. В нормальных условиях концентрация носителей заряда в Ge определяется концентрацией примесей (уже для температуры > 90 К).

Собственная электропроводность появляется при 50 °С при концентрации примеси, равной 8 · 10¹⁹ м⁻³, и 200 °С при содержании 7 · 10²¹ м⁻³. Удельное сопротивление при 20 °С составляет 0,47 Ом · м, а в расплаве – 6,5 · 10⁻⁷ Ом · м (близкое к жидким металлам).

4.8. Карбид кремния

Карбид кремния SiC в природе встречаются очень редко. Вследствие сильных ковалентных связей отличается высокой температурной и химической стойкостью и твердостью. Его получают в электрических печах по реакции восстановления кварцевого песка углеродом



До температуры 2000 °С SiC имеет кубическую β -модификацию с периодом решетки, равным 0,4359 нм, а при температуре больше 2600 °С возгоняется. Первоначально его получают в виде друзы кристаллов, которые дробят до порошка, а для получения полупроводниковой чистоты возгоняют в атмосфере аргона при температуре от 2400 до 2600 °С. Карбид кремния образует до 100 политипов, различающихся наложением атомных слоев. В зависимости от политипа SiC имеет ширину запрещенной зоны, находящуюся в пределах от 2,39 до 3,33 эВ. Фактически это группа полупроводниковых соединений одного химического состава. Управление политипизмом представляет собой сложный процесс. В то же время химические и механические свойства SiC слабо зависят от политипа.

Карбид кремния не окисляется до температуры 1400 °С. При комнатной температуре он не взаимодействует с кислотами. При нагревании взаимодействует с расплавами щелочей, фосфорной кислотой H_3PO_4 и смесью азотной и фтористоводородной кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. Электропроводность у карбида кремния примесная, и от ее вида зависит внешняя окраска. Примеси P, As, Sb, Bi, Fe дают зеленую окраску, N, B – желтую и *n*-тип, а примеси Ca, Mg, V, Al, Ge, In – голубую и фиолетовую окраски и *p*-тип электропроводности. Избыток Si дает *n*-тип, а избыток углерода – *p*-тип. Собственная электропроводность наступает при температуре более 1400 °С.

Особенностью SiC является способность к люминесценции в видимой области спектра. Изменяя его политип и примеси, входящие в него, можно получить излучение в интервале от красного до фиолетового цвета. Это используется для создания светодиодов

на принципе инжекционной электролюминесценции. Основой светодиодов является $p-n$ -переход, формирующийся за счет диффузии примесей в интервале температур от 1800 до 2000 °С. Наиболее распространены желтые светодиоды (содержат примеси бора и азота). Несмотря на невысокую эффективность с точки зрения преобразования энергии, они не деградируют и очень стабильны. Поэтому их используют как световые эталоны. Применяют их также для изготовления мощных выпрямителей, тензорезисторов, полевых транзисторов, варисторов. Высокую твердость карбида кремния используют при получении абразивных материалов.

4.9. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ являются ближайшими электронными аналогами Si и Ge и образуются в результате взаимодействия элементов большой подгруппы III Периодической системы (B, Al, Ga, In) с элементами большой подгруппы V (N, P, As, Sb). Висмут (Bi) и таллий (Tl) не образуют подобных соединений. Классифицируют соединения $A^{III}B^V$ по типу металлоида как нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды.

Соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются (кроме нитридов) в решетке кубического типа сфалерита. Нитриды имеют гексагональную решетку вюрцита. Каждый атом окружен четырьмя другими. Грани [111], сложенные из разноименных атомов, имеют отличающееся поведение при выращивании, травлении и окислении. В этих соединениях преобладает донорно-акцепторный тип связи.

Соединения $A^{III}B^V$ образуют гомологические ряды, в которых закономерно изменяются свойства (табл. 4.1).

Они разлагаются (кроме антимонидов) при нагревании на жидкие и газообразные составляющие $A_{\text{ж}}^{III} + 1/2 B_{\text{газ}}^V$. Для них характерно незначительное отклонение от стехиометрии. Их сравнительно легко легировать для формирования $p-n$ -переходов. Примеси группы II (Be, Mg, Zn, Cd) образуют с ними твердые растворы замещения (ТРЗ), являясь акцепторами. Примеси группы VI (S, Se, Te) рас-

Т а б л и ц а 4.1

Основные свойства соединений $A^{III}B^V$

$A^{III}B^V$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E, эВ$	$A^{III}B^V$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E, эВ$
AlP	2000	2,45	AlSb	1060	1,58
GaP	1467	2,26	GaSb	710	0,72
InP	1070	1,35	InSb	525	0,18

полагаются в узлах B^V , являясь донорами. Примеси группы IV могут быть как донорами, так и акцепторами, исходя из места, которое они занимают. У InSb, InAs, GaAs энергия ионизации доноров находится в пределах от 0,002 до 0,005 эВ.

Ценным свойством многих полупроводников типа $A^{III}B^V$ является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Фосфид галлия GaP излучает в видимой области спектра от 0,4 до 0,6 мкм (в зависимости от концентрации Zn), а GaAs – в инфракрасной области. Наиболее важна инжекционная электролюминесценция.

При получении неразлагающихся соединений (антимонидов) сплавляют исходные компоненты, далее следуют очистка и выращивание монокристалла (МК), как в технологии для Ge. Для разлагающихся соединений (арсенидов и фосфидов) используется двухтемпературный метод (рис. 4.6).

В закрытом объеме кварцевая ампула располагается в нагревательном блоке с градиентом температуры. В первой зоне пары As растворяются в расплаве металла, а затем раствор кристаллизуется.

Другим методом является «вытягивание на затравку» (рис. 4.7) из-под прозрачного инертного флюса (B_2O_3). Толщина флюса составляет примерно 1 см. Монокристаллы после вытягивания не имеют достаточной чистоты. Поэтому большинство полупроводниковых приборов изготавливают на основе эпитаксиальных слоев соединений $A^{III}B^V$, осажденных из «жидкой» или «газовой» фазы. При этом подложками служат пластины, вырезанные из монокристалла. Наиболее распространен метод «многокамерной лодочки»

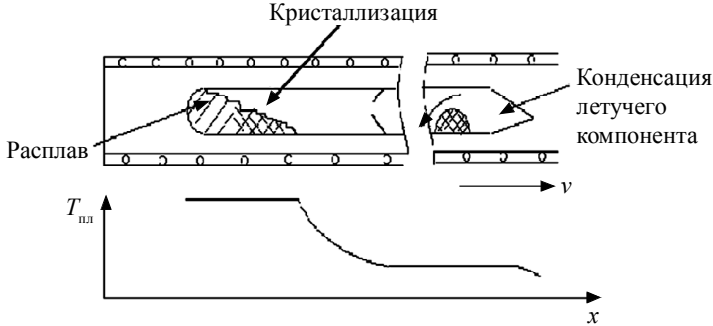


Рис. 4.6. Получение разлагающихся соединений $A^{III}B^V$ двухтемпературным методом

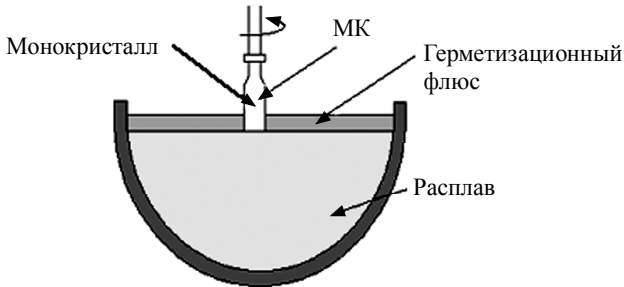


Рис. 4.7. Получение соединений $A^{III}B^V$ методом «вытягивания на затравку»

(рис. 4.8). Подложка перемещается, и из каждой камеры осаждается слой вещества. Охлаждение ячеек производят в определенном температурном интервале.

Соединения $A^{III}B^V$ нашли широкое применение.

- Арсенид галлия GaAs является первым материалом, из которого в 1962 г. был создан инжекционный лазер, работающий на основе генерации когерентного излучения с помощью $p-n$ -перехода. В настоящее время GaAs является одним из лучших материалов для солнечных батарей. В оптоэлектронике GaAs используют как излучатель в инфракрасной области. Он является материалом фото-катодов, туннельных диодов и генераторов Ганна.

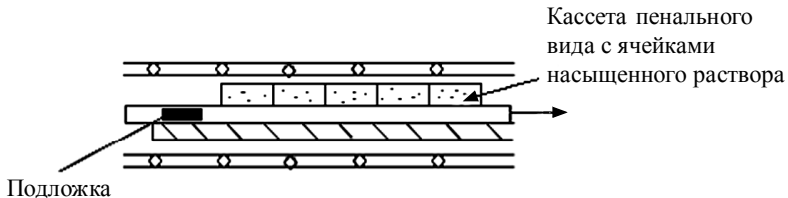


Рис. 4.8. Получение соединений $A^{III}B^V$ методом «многокамерной лодочки»

- Антимонид индия InSb является материалом для туннельных диодов (рабочая температура выше, чем у германия), а также лучшим фотоприемником для ИК-излучения в диапазоне от 3 до 7 мкм.
- Соединения InP, InAs используют для генераторов Ганна, работающих на частоте от 10^9 до 10^{10} Гц.
- Из соединений $A^{III}B^V$ изготавливают светодиоды, отличающиеся высокой эффективностью, малыми размерами и совместимостью с элементами интегральных схем. Они являются материалом для люминофоров, фотодиодов и фотоэлементов широкого спектрального диапазона, магниторезисторов, преобразователей Холла, полевых транзисторов и больших интегральных схем (БИС).

4.10. Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$

Твердый раствор позволяет существенно расширить набор электрофизических параметров, определяющих области их применения, по сравнению с элементарными полупроводниками. Среди соединений $A^{III}B^V$ распространены твердые растворы замещения (ТРЗ). Составы ТРЗ: $A_xB_{1-x}C$ (A, B – металлы группы III); AC_yD_{1-y} (C, D – металлоиды группы V); x, y – мольная доля (может изменяться от 0 до 1 в зависимости от степени замещения). С изменением x , как правило, наблюдается линейное изменение периода решетки. Эта закономерность известна как **п р а в и л о В е г а р д а**. Она позволяет рентгеновским методом определить состав ТРЗ.

ТРЗ на основе $A^{III}B^V$ легко легируются. Особый интерес к ТРЗ проявляется в связи с возможностью плавного изменения ширины запрещенной зоны ΔE . Так, для ТРЗ $Ga_x In_{1-x} As$ и $InP_y As_{1-y}$ ΔE практически линейно изменяется от 0,37 до 1,4 эВ (рис. 4.9). Соединения имеют различную зонную структуру.

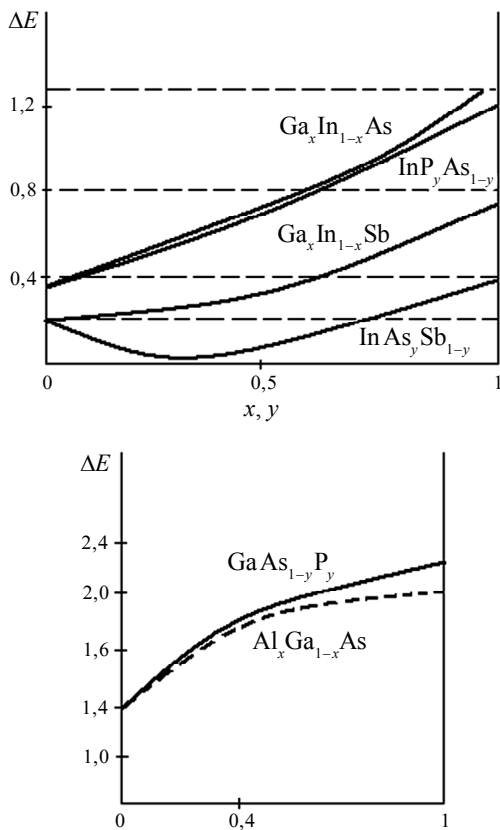


Рис. 4.9. Твердые растворы замещения на основе соединений $A^{III}B^V$

Изменение ширины запрещенной зоны у ТРЗ сопровождается соответственно смещением спектров фоточувствительности, люминесценции, поглощения.

ТРЗ $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x, y = 0,3-0,4$) эффективны как источники красного излучения (светодиоды, лазеры), а ТРЗ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x = 0,5-0,7$) эффективно люминесцируют в желто-зеленой области.

Монокристаллический слой ТРЗ получают эпитаксией из газовой фазы ($\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$), или из жидкой фазы ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$). Подложками при этом могут являться GaAs , GaP и GaSb . Растворителями могут быть In или Ga в жидком состоянии.

ТРЗ открывают возможности создания гетеропереходов (ГП). Под гетеропереходом понимают контакт двух проводников с различной шириной запрещенной зоны. Решающим критерием выбора материалов для гетеропереходов является соответствие периодов решеток и температурных коэффициентов линейного расширения. Наилучшими парами для гетеропереходов являются $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{GaSb}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

Гетеропереходы позволяют плавно изменять свойства материалов на границе контакта. Это материалы для инжекционных лазеров. Гетероструктура может быть двойной (рис. 4.10):



Такая структура обеспечивает непрерывную генерацию когерентного излучения при комнатной температуре, при высоком квантовом выходе и низком пороговом токе.

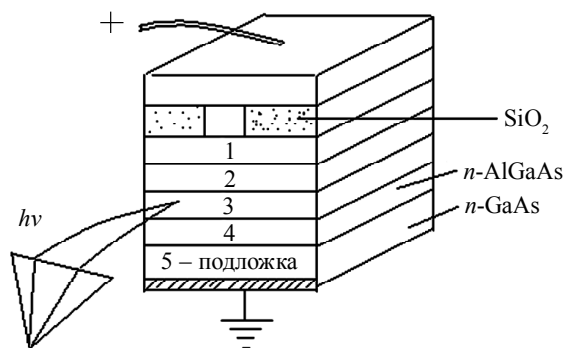


Рис. 4.10. Двойная гетероструктура

Дополнительные степени свободы для изменения параметров полупроводниковых материалов при создании идеальных ГП дают четырехкомпонентные ТРЗ $A_xB_{1-x}C_yV_{1-y}$. Наиболее изучен ТРЗ $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ (исходными компонентами являются GaP, InP, GaAs, InAs). Ширина запрещенной зоны изменяется от 0,75 до 1,35 эВ.

Инжекционные лазеры на основе InP– $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ перспективны для волоконно-оптических линий связи, так как спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям в кварцевых волноводах.

4.11. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ и ТРЗ на их основе

К полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{VI}$ и ТРЗ на их основе относятся сульфиды, селениды и теллуриды кадмия, цинка и ртути. Они кристаллизуются в структуры кубического сфалерита или гексагонального вюрцита. По сравнению с соединениями $A^{III}B^V$ в них более сильная ионная связь. В табл. 4.2 приведены значения ширины запрещенной зоны ΔE для некоторых соединений типа $A^{II}B^{VI}$.

Т а б л и ц а 4.2

*Ширина запрещенной зоны ΔE
для некоторых соединений типа $A^{II}B^{VI}$*

$A^{II}B^{VI}$	ΔE , эВ	$A^{II}B^{VI}$	ΔE , эВ	$A^{II}B^{VI}$	ΔE , эВ
ZnS	3,7	ZnSe	2,73	ZnTe	2,23
CdS	2,5	CdSe	1,85	CdTe	1,51
HgS	1,78	HgSe	0,12	HgTe	0,08

Тип электропроводности у ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, HgS, HgSe – *n*-типа, ZnTe – *p*-типа, а CdTe и HgTe могут быть как *p*-типа, так и *n*-типа.

Проводимость соединений $A^{II}B^{VI}$ может быть на несколько порядков изменена путем термообработки в парах собственных ком-

понентов. Например, обработка CdS в парах S снижает проводимость селенида кадмия на 10 порядков.

Технология получения соединений $A^{III}B^{VI}$ разработана хуже, чем для $A^{III}B^V$. Это трудные объекты для получения, так как они имеют высокие температуры плавления. Синтез соединений $A^{III}B^{VI}$ часто проводят электрохимическим методом. Порошки из них получают после обработки раствора соли металла в парах сероводорода H_2S , а пленки получают гидрохимическим методом, смешивая раствор соли, тиомочевину, лиганды и щелочную среду.

Наиболее широко используются в промышленности ZnS и CdS.

- Сульфид цинка ZnS является люминофором и используется для телеэкранов. По квантовому выходу он превосходит все другие соединения $A^{III}B^{VI}$. Предпочтение отдают кубической сфалеритной модификации из-за повышенной яркости свечения. Активация его медью дает зеленое или голубое свечение. С медью вводят соактиваторы – галогены. При введении хлора образуется соединение $Zn_{1-2y}Cu_{2y}S_{1-2x}Cl_{2x}$. Активация ZnS марганцем дает желтое свечение. Недостатком люминофоров на основе ZnS является высокая скорость деградации приборов из-за высокой ионности связи, усиливающей процессы электролиза.

- Сульфид кадмия CdS является материалом для высокочувствительных фоторезисторов (ФР) видимой области спектра. Введение специальных примесей, таких как Cl и Cu, значительно повышает чувствительность ФР. Получают его гидрохимическим методом в виде пленок. Медь дает примесную проводимость. В качестве ФР используют также пленки CdSe (рис. 4.11).

- Соединения HgSe, HgTe используют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Соединения $A^{III}B^{VI}$ перспективны для полупроводниковых лазеров. Большое значение имеют ТРЗ $Cd_xZn_{1-x}S$, $Cd_xZn_{1-x}Se$ и $CdS_{1-y}Se_y$ в качестве материалов солнечной энергетики.

- Особое значение имеет ТРЗ $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), спектр фото чувствительности которого перекрывает окно прозрачности атмосферы 8–14 мкм, в котором излучают все объекты окружающей среды. Поэтому этот материал является основой современной инфра-

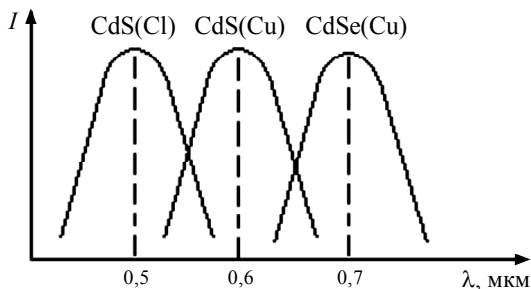


Рис. 4.11. Спектры фоточувствительности фоторезисторов на основе CdS и CdSe, активированных примесями Cl и Cu

красной техники, используется в военном деле, экологии, медицине и других областях. Получают его как в виде монокристалла, так и в пленочном виде эпитаксией из жидкой или газовой фазы. Недостатком является деградация материала за счет сегрегации ртути. Его получение перспективно в космосе в условиях невесомости.

4.12. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ и ТРЗ на их основе

Наиболее изучены сульфиды, селениды и теллуриды свинца и олова PbS, PbSe, PbTe, SnS, SnSe и SnTe. Они с 40-х гг. XX в. используются в качестве материалов инфракрасных датчиков (основные характеристики соединений свинца приведены в табл. 4.3).

Т а б л и ц а 4.3

Основные характеристики PbS, PbSe, PbTe

Соединение	Период решетки, нм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны (ΔE), эВ
PbS	0,5940	7,61	1114	0,40
PbSe	0,6120	8,15	1076	0,27
PbTe	0,6460	8,16	917	0,32

Все три соединения кристаллизуются в кубической решетке NaCl с выраженной ионностью. Они характеризуются нестехиометрией до 10^{-3} ат. %. Избыток Pb дает электронную проводимость, а избыток халькогена – дырочную. Зафиксирована сверхпроводимость при температуре ниже 7,2 К.

Примеси Na, Cu, Ag являются акцепторами, а Bi – донором. Галогены дают электронную проводимость.

Есть трудности в получении $A^{IV}B^{VI}$ с концентрацией носителей до 10^{23}M^{-3} .

Особенностью халькогенидов свинца являются аномальные значения температурных коэффициентов ширины запрещенной зоны, т. е. с ростом температуры увеличивается, а не уменьшается значение ширины запрещенной зоны ΔE : $d\Delta E/dT = 3,3 \cdot 10^{-4}$ [эВ/К] для PbS, $d\Delta E/dT = 4,0 \cdot 10^{-4}$ [эВ/К] для PbSe и $d\Delta E/dT = 4,3 \cdot 10^{-4}$ [эВ/К] для PbTe (рис. 4.12).

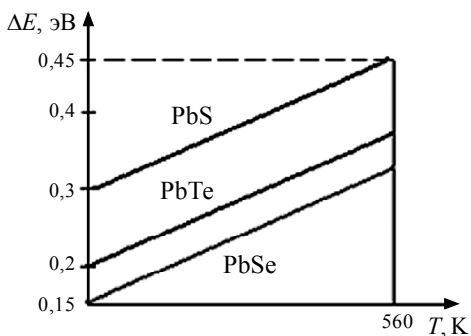


Рис. 4.12. Зависимость ширины запрещенной зоны соединений PbS, PbSe и PbTe от температуры

Халькогениды свинца получают, как правило, гидрхимическим синтезом из водных сред, а также вакуумным напылением (например, PbTe).

PbS является лучшим материалом для фотоприемников ближней инфракрасной области (0,6–3,0 мкм), а PbSe – для средней инфракрасной области – до 5,0 мкм (рис. 4.13). Они являются фоторезисторами.

Правая граница спектральной чувствительности у халькогенидов свинца смещается с уменьшением температуры в длинноволновую область. PbSe является материалом для тепловых головок наведения.

Соединения $A^{IV}B^{VI}$ перспективны для лазеров инжекционного типа, термоэлементов и термоэлектрических генераторов.

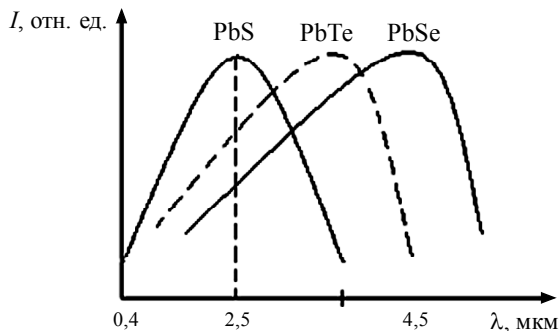


Рис. 4.13. Спектральная чувствительность соединений PbS, PbSe и PbTe при 300 К

Большой интерес представляет ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$, разработчиком и изготовителем которого является кафедра физической и коллоидной химии УГТУ-УПИ. При изготовлении этого ТРЗ возможно плавное изменение области спектральной чувствительности от 0,3 до 3,0 мкм.

ТРЗ $Pb_xSn_{1-x}Te$ является одним из основных материалов оптоэлектроники и работает в окне прозрачности 8–14 мкм. Получают его в виде монокристаллов и эпитаксиальных пленок. Уникальный характер имеет изменение ширины запрещенной зоны ΔE в зависимости от состава. При содержании Sn порядка 60 % при 300 К или 40 % при 77 К значение ΔE проходит через нуль и при дальнейшем увеличении содержания Sn имеет отрицательные значения.

ТРЗ $Pb_xSn_{1-x}Te$ с большим содержанием SnTe имеет электропроводность p -типа. На его основе разработаны инжекционные лазеры с максимальной длиной волны излучения 30 мкм.

ТРЗ $\text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ слабо изучены, но перспективны, являясь узкозонными полупроводниками. ТРЗ $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ обладает инверсией зон. Ширина запрещенной зоны ΔE PbSe составляет 0,28 эВ, у SnSe равна 0,6 эВ, а у гидрхимически полученных ТРЗ находится в пределах от 0,10 до 0,12 эВ при температуре 300 К.

ТРЗ $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$ исследован мало. Получены, но слабо исследованы ТРЗ $\text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$, $\text{Pb}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Pb}_x\text{Ag}_{1-x}\text{S}$.

5. ДИЭЛЕКТРИКИ

Диэлектриками называют твердые, жидкие и газообразные вещества, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации. Этот термин введен Фарадеем для обозначения веществ, проницаемых для электрического поля. По-другому определению, это вещества с удельным электрическим сопротивлением, находящимся в пределах от 10^6 до 10^{16} Ом·м, либо имеющие ширину запрещенной зоны ΔE , превышающую 3 эВ.

5.1. Классификация и основные свойства диэлектриков

Диэлектрики – это большая и разнообразная группа веществ, которую по функциональному назначению в электронной технике разделяют на две подгруппы:

1) электроизоляционные и конденсаторные материалы (пассивные диэлектрики).

2) управляемые материалы (активные диэлектрики).

Требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Для первых диэлектрическая проницаемость ϵ должна быть малой, а для вторых, наоборот, большой.

Управляемые диэлектрики подразделяют по принципу управления. Они используются для усиления сигналов по мощности, создания преобразователей, элементов памяти, датчиков, генераторов колебаний и т. п.

Иногда классификация диэлектриков основывается на особенностях их строения или их свойствах (рис. 5.1).

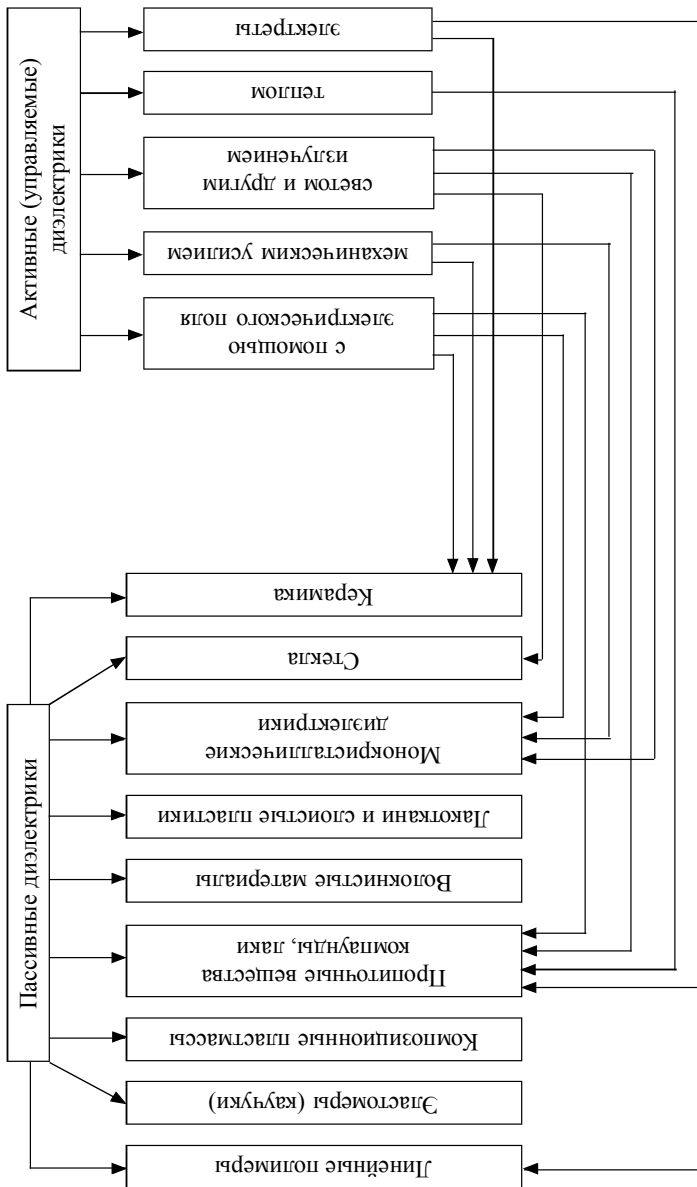


Рис. 5.1. Классификация диэлектриков

Поляризация – это состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента объема. Различают поляризацию под действием внешнего электрического поля, спонтанную и поляризацию под действием механических напряжений.

Способность поляризоваться в электрическом поле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon = C_d / C_0, \quad (5.1)$$

где C_d – емкость конденсатора, изготовленного из данного диэлектрика; C_0 – емкость конденсатора в вакууме (геометрическая емкость).

Абсолютная проницаемость ε_a связана с относительной выражением

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0, \quad (5.2)$$

где ε_0 – это переводной коэффициент, зависящий от системы единиц.

В системе СИ $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ ф/м (const).

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектрика связанных электрических зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри вещества.

Количественной характеристикой поляризации служит поляризованность P :

$$P = dp/dV, \quad (5.3)$$

где dp – единичный электрический момент; dV – единица объема.

Механизмы поляризации различны.

• **Электронная поляризация** – это упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов и ионов, $\tau = 10^{-15}$ с, поэтому ее называют мгновенной (рис. 5.2). Имеет место у всех видов диэлектриков.



Рис. 5.2. Электронная поляризация

- Ионная поляризация обусловлена смещением связанных ионов в кристаллической решетке на расстояние меньше периода решетки (рис. 5.3). В кристаллах NaCl при ионной поляризации Na^+ смещается в направлении приложенного внешнего поля, а Cl^- – против поля. Время этого процесса составляет $\tau = 10^{-13}$ с.

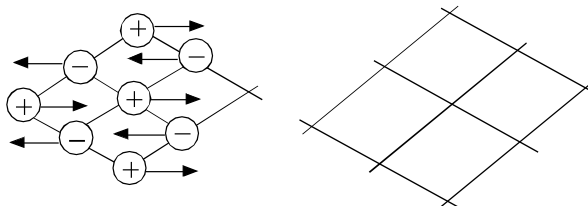


Рис. 5.3. Ионная поляризация

- Дипольно-релаксационная поляризация происходит, когда дипольные моменты ориентируются в электрическом поле (рис. 5.4). Она свойственна полярным, жидким и твердым органическим веществам. Время релаксации – это промежуток времени, в течение которого поляризация под действием тепловой энергии уменьшается в 2,7 раза. Сильное влияние оказывает значение температуры.

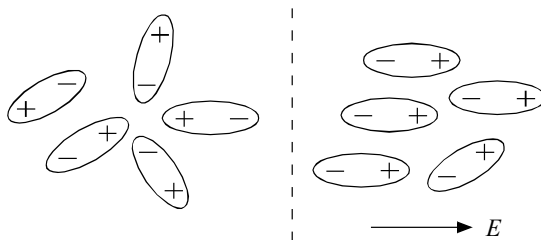


Рис. 5.4. Дипольно-релаксационная поляризация

- Ионно-релаксационная поляризация имеет место, когда слабо связанные ионы перемещаются на расстояния больше величины постоянной решетки (неорганические стекла, ионные диэлектрики с неплотной упаковкой). После снятия внешнего поля ионы постепенно возвращаются на свои места.

- Электронно-релаксационная поляризация имеет тот же механизм, что и в предыдущем случае, но касается слабосвязанных носителей заряда.

- Резонансная поляризация наблюдается в диэлектриках при световых частотах и относится к собственной частоте электронов или ионов, при которой резко возрастает поглощение электромагнитной энергии. Изменение ϵ с изменением частоты называется диэлектрической дисперсией.

- Миграционная поляризация имеет место в неоднородных по структуре и проводимости материалах при наличии проводящих примесей. Перемещения ограничиваются границами неоднородностей.

- Самопроизвольная поляризация существует у группы материалов, обладающих особенностями сегнетовой соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и поэтому названных сегнетоэлектриками.

В зависимости от влияния напряженности внешнего поля на диэлектрическую проницаемость диэлектрики подразделяются на линейные и нелинейные (активные) (рис. 5.5).

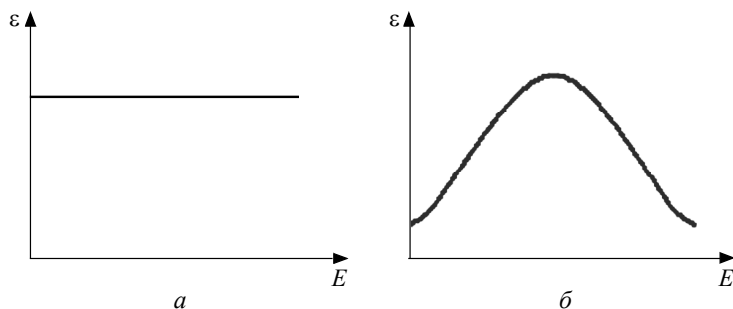


Рис. 5.5. Линейные (а) и нелинейные (б) диэлектрики

Линейные диэлектрики можно разделить на несколько групп с учетом механизмов поляризации:

- Неполярные (газы, жидкости и твердые тела) – это диэлектрики, которые обладают электронной поляризацией (водород, бензол, сера, парафин, полиэтилен).

• **Полярные (дипольные)** – это органические жидкие и твердые вещества, обладающие одновременно электронной и дипольно-релаксационной поляризацией (нитробензол, фенол-формальдегидные смолы, хлоруглеводороды, капрон).

• **Ионные** – это твердые неорганические диэлектрики:

– с ионной и электронной поляризацией (кварц, слюда, корунд и другие)

– с ионной, электронной и релаксационной поляризацией (неорганические стекла, многие виды керамики).

Большое влияние на диэлектрическую проницаемость ϵ линейных диэлектриков оказывает их агрегатное состояние.

У газов поляризация незначительна, значение ϵ близко к 1, и для них выполняется условие $\epsilon \approx n^2$, где n – показатель преломления. Поляризация бывает либо электронная, либо дипольная, если молекулы газа полярны. Диэлектрическая проницаемость тем больше, чем больше радиус молекул, пропорциональна давлению и обратно пропорциональна температуре. Для воздуха значение ϵ составляет 1,0006.

Жидкости могут состоять из полярных и неполярных молекул. Для неполярных молекул справедливо выражение $\epsilon \approx n^2$, значение ϵ не превышает 2,5, и для них характерна электронная поляризация. Для полярных жидкостей имеют место электронная и дипольно-релаксационная поляризации. Чем больше электрическое значение диполя, тем больше ϵ . При частотах более 10^9 Гц ϵ уменьшается. Значение ϵ для H_2O находится в пределах от 60 до 85.

В твердых телах возможны все виды поляризации. Наименьшее значение ϵ у твердых тел из неполярных молекул (электронная поляризация, $\epsilon \approx n^2$). Значение ϵ парафина равно 2,0, серы – 3,8, а алмаза – 5,7. Твердые тела, состоящие из ионных кристаллов, имеют большее значение ϵ . У корунда Al_2O_3 значение ϵ равно 10, у TiO_2 – 110, у $CaTiO_3$ – 150, а у стекла находится в пределах от 4 до 20.

У полярных органических диэлектриков ϵ сильно зависит от температуры и частоты.

5.2. Электропроводность диэлектриков

Поляризация приводит к появлению поляризационных токов или токов смещения. При электронной и ионной поляризации токи очень кратковременны и не фиксируются приборами. При релаксационных видах поляризации токи смещения называются абсорбционными ($I_{\text{абс}}$). При постоянном напряжении ток возникает только в периоды его включения и выключения. При переменном напряжении ток имеет место в течение всего времени действия приложенного напряжения.

При наличии в диэлектриках свободных зарядов могут появиться токи сквозной электропроводности ($I_{\text{скэл}}$). Полная плотность тока называется током утечки ($I_{\text{ут}}$):

$$I_{\text{ут}} = I_{\text{абс}} + I_{\text{скэл}}. \quad (5.4)$$

В большинстве диэлектриков электропроводность ионная, реже – электронная.

У твердых диэлектриков различают объемную и поверхностную электропроводность, а также удельное объемное сопротивление ρ_v и удельное поверхностное сопротивление ρ_s . Для них характерно соотношение

$$\rho_v = RS/h, \quad (5.5)$$

где R – объемное сопротивление; S – площадь электрода; h – толщина образца.

ρ_s численно равно сопротивлению квадрата любых размеров:

$$\rho_s = R_s d/l, \quad (5.6)$$

где R_s – поверхностное сопротивление образца между электродами шириной d и межэлектродным расстоянием l .

Значения $1/\rho_v$ и $1/\rho_s$ называются удельной объемной и поверхностной проводимостями γ_v и γ_s .

Полная проводимость складывается из объемной и поверхностной проводимостей. Электропроводность диэлектриков зависит от их агрегатного состояния, температуры и влажности среды.

При длительной работе диэлектрика под напряжением значение $I_{\text{скэл}}$ может уменьшиться или увеличиться. Это связано либо с электронной оболочкой, либо с процессами старения диэлектрика под напряжением.

Электропроводность газов незначительна, если газ неионизированный. Ионизация может быть внешняя (ультрафиолет, рентгеновское излучение, нагревание) и ударная (соударение частиц газа ускоренных электрическим полем).

До напряжения насыщения $U_{\text{н}}$ выполняется закон Ома (рис. 5.6). Дальнейшему росту тока до значения, соответствующего критическому напряжению $U_{\text{кр}}$, препятствует рекомбинация заряженных частиц. Далее ток снова начинает расти.

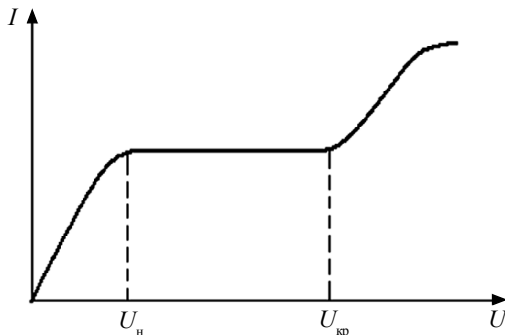


Рис. 5.6. Вольт-амперная характеристика диэлектриков

Электропроводность жидких диэлектриков сильно связана со строением молекул диссоциирующих примесей, возможностью диссоциации самой жидкости и может быть обусловлена также коллоидными и другими крупными частицами.

С ростом ϵ электропроводность жидкости растет. Сильнополярные жидкости уже рассматриваются как проводники с ионной электропроводностью. Электропроводность жидкости сильно зависит от температуры, увеличиваясь с ее ростом. Электропроводность твердых диэлектриков может быть обусловлена свободными электронами, ионами и примесями.

Вид электропроводности определяется экспериментально. Подвижность электронов на 9–12 порядков больше подвижности ионов.

В телах с кристаллической ионной решеткой электропроводность связана с валентностью ионов. В кристаллах NaCl γ больше, чем у MgO или Al_2O_3 . В анизотропных кристаллах γ различается по его осям. Для кварца значение γ в направлении главной оси в 1000 раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси.

В кристаллических телах с молекулярной решеткой (сера, алмаз) значение γ мало и определяется в основном примесями. У пористых диэлектриков большой вклад в величину γ вносит адсорбированная вода. Влага еще сильнее увеличивает γ , если в составе материала есть растворимые примеси (электролиты).

Поверхностная γ_s во многом обусловлена наличием влаги, загрязнениями и различными дефектами поверхности. Поскольку адсорбция влаги связана с природой материала диэлектрика, то увеличение γ в этом случае рассматривают как свойство самого диэлектрика. На это сильно влияет относительная влажность воздуха.

Загрязнения сильнее сказываются на гидрофильных диэлектриках, чем на гидрофобных. Усиливают значение γ растворимость в воде материала диэлектрика и адсорбционная активность поверхности к загрязнениям.

Для уменьшения величины γ , применяют промывку в спирте, нагрев, кипячение в дистиллированной воде, нанесение кремний-органических лаков.

5.3. Потери в диэлектриках

Д и э л е к т р и ч е с к и м и п о т е р я м и называют электрическую мощность, затраченную на нагрев диэлектрика, находящегося в электрическом поле. В инженерной практике для обозначения способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь, а также тангенс этого угла.

Углом диэлектрических потерь δ называют угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между током I и напряжением U_c в емкостной цепи (рис. 5.7).

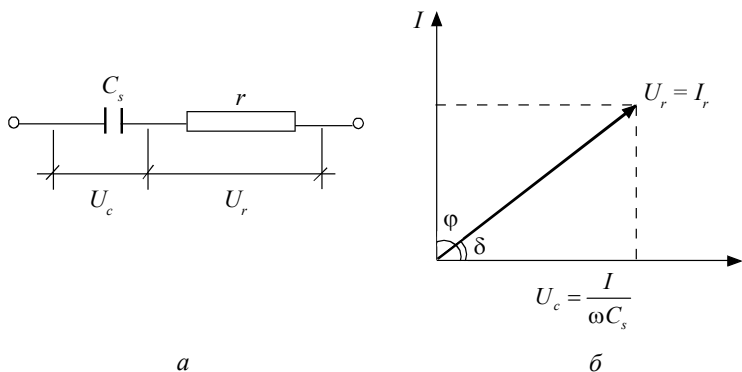


Рис. 5.7. Емкостная цепь (*a*) и угол диэлектрических потерь δ (*б*), характеризующие способность диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле

Для идеального диэлектрика $\delta = 0$. Чем больше рассеивается мощность, тем больше значение δ .

Материалы, используемые в установках с высоким напряжением и в высокочастотной аппаратуре, должны иметь малые значения δ и ϵ . Большие диэлектрические потери приводят к нагреву изделия и могут привести к его разрушению.

Различают следующие виды диэлектрических потерь:

- 1) потери на электропроводность обнаруживаются в диэлектриках, имеющих заметную объемную или поверхностную электропроводность, не зависят от частоты напряжения;
- 2) релаксационные потери обнаруживаются в диэлектриках, обладающих замедленными видами поляризации, и проявляются в области высоких частот;
- 3) ионизационные потери свойственны диэлектрикам в газообразном состоянии;

4) резонансные потери наблюдаются в некоторых газах при строго определенной частоте и связаны с сильным поглощением электромагнитного излучения.

Диэлектрические потери в газах очень малы при напряжениях ниже $U_{кр}$. Связаны они в основном с электропроводностью. Они незначительны также в неполярных жидкостях без примесей (например, чистое конденсаторное масло).

В полярных жидкостях из-за дипольно-релаксационных потерь, особенно в вязких жидкостях, общие потери значительно выше, чем потери на электропроводность. Особенно их увеличивает повышение частоты напряжения (полярные жидкости нельзя использовать в высокочастотных устройствах).

В твердых диэлектриках потери зависят от структуры материала, а в веществах с молекулярной структурой – от вида молекул.

Для материалов с неполярными молекулами δ мала (сера, полиэтилен, полистирол). Их можно использовать в высокочастотных устройствах. В случае полярных молекул значение δ может быть очень большим, особенно на радиочастотах (гетинакс, лавсан, капрон, фенолформальдегидные смолы, эпоксидные компаунды, кремнийорганика).

В веществах с ионной решеткой в отсутствие примесей и с плотной упаковкой ионов значение δ мало (корунд, хлорид натрия). При неплотной упаковке ионов δ велико (некоторые материалы из керамики и фарфора).

В квазиаморфных веществах (стеклах) δ может быть различно и определяется временем релаксации. На высоких частотах могут быть резонансные потери.

5.4. Пробой диэлектриков

Явление образования проводящего канала в диэлектрике под действием электрического поля называется пробоем. Минимальное напряжение, приводящее к пробую, называется пробойным напряжением $U_{пр}$ (рис. 5.8).

При пробое теряются изоляционные свойства. Предпробойное состояние характеризуется резким ростом тока и отступлением от закона Ома.

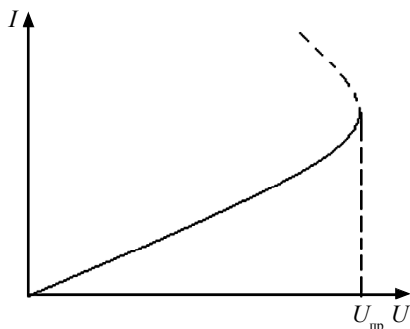


Рис. 5.8. Пробойное напряжение $U_{пр}$ на вольт-амперной характеристике диэлектрика

За $U_{пр}$ принимают значение $dU/dI = \infty$. Кроме природы материала, на величину $U_{пр}$ влияет также толщина диэлектрика d , форма электрического поля и конфигурация образца диэлектрика.

Для сравнения свойств различных материалов используют понятие электрической прочности $E_{пр}$. Это минимальное значение напряженности однородного электрического поля:

$$E_{пр} = U_{пр} / d. \quad (5.7)$$

При уменьшении толщины d значение $E_{пр}$ может увеличиться из-за трудностей в формировании разряда. Пробой в твердом диэлектрике может его разрушить.

Пробой газом наступает как следствие развития процесса ударной ионизации (возбуждение атомов за счет столкновений при направленном движении). Основная роль в ионизации принадлежит электронам ввиду их высокой подвижности. Возбуждая молекулы, электрон может генерировать фотоны. Они, в свою очередь, вызывают внутреннюю фотонную ионизацию. В результате возникает проводящий канал – стример. Одновременно может возникать встречный лавинный поток к катоду положительно

заряженных частиц (газоразрядная плазма). Если длительность воздействия напряжения U мала, то значение $U_{\text{пр}}$ растет (может увеличиться в 1,5 раза).

Длительность подготовки пробоя на длине, равной 1 см, находится в пределах от 10^{-7} до 10^{-8} с. Значение $E_{\text{пр}}$ для воздуха составляет 3,2 МВ/м при давлении 0,1 МПа и длине 1 см. При увеличении давления $E_{\text{пр}}$ будет более 3,2 МВ/м, а при снижении давления значение $E_{\text{пр}}$ сначала несколько уменьшится, а затем, при достижении вакуума, увеличится до 10^2 МВ/м (пробой все равно будет иметь место за счет холодной эмиссии – вырывания электронов с поверхности катода). Зависимость $U_{\text{пр}}$ от частоты f также сложна (сначала значение $U_{\text{пр}}$ падает с ростом частоты, а затем возрастает). Значение $U_{\text{пр}}$ минимально при частоте $5 \cdot 10^6$ Гц.

Электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ зависит также от химического состава газа. Для инертных газов она меньше, чем для воздуха. У соединения SF_6 и фреона (CCl_2F_2) значение $U_{\text{пр}}$ больше, чем для воздуха, в 2,5 раза. При неоднородном электрическом поле возникают сначала корона, далее искровой разряд и дуга.

Ж и д к о с т и имеют более высокие значения $E_{\text{пр}}$. Наличие примесей понижает ее. Пробой может быть следствием перегрева и вскипания жидкости в местах нахождения примесей. Повышение частоты f понижает значение $U_{\text{пр}}$.

Д л я т в е р д ы х д и э л е к т р и к о в может быть три вида пробоя (электрический, тепловой и электрохимический) даже для одного диэлектрика.

- Э л е к т р и ч е с к и й п р о б о й имеет время развития от 10^{-7} до 10^{-8} с. Сопровождается разрушением диэлектрика в узком канале. Это чисто электронный процесс. Развитие электронной лавины сопровождается фотоионизацией. В канале температура увеличивается вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$, растет давление, возникают трещины. Значение $E_{\text{пр}}$ окислов и хлорида натрия может быть больше 1000 МВ/м. Тонкие пленки имеют более высокое значение $E_{\text{пр}}$, чем массивные образцы. Это свойство называется электрическим упрочением материалов. Оно используется при изоляции элементов микроэлектроники. Так, эксплуатационное зна-

чение $E_{\text{пр}}$ в тонких пленках может достигать 10^8 В/м. Это значение примерно соответствует пробойным напряжениям для объемных образцов.

- **Тепловой пробой** возникает ввиду высоких диэлектрических потерь и нарушения теплового равновесия. Сводится к разогреву материала до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и более. Это характеристика не столько материала, сколько изделия из него. На тепловой пробой влияют температура окружающей среды, условия охлаждения и температурная устойчивость вещества. Типичным признаком теплового пробоя является понижение значения $U_{\text{пр}}$ с ростом температуры окружающей среды, а также уменьшение величины $E_{\text{пр}}$ от времени. Разновидностью теплового пробоя является ионизационный пробой, характерный для пористых диэлектриков.

- **Электрохимический пробой** имеет значение при повышенной температуре и высокой влажности воздуха и наблюдается при необратимом падении сопротивления (электрохимическое старение). Может иметь место при высоких частотах из-за электрохимических процессов в порах (восстановление окислов и т. п.). Для его развития требуется длительное время. В материалах, содержащих металлы переменной валентности Ti (TiO_2 в керамике), встречается чаще, чем в керамике из окислов Al, Si, Mg, Ba. Электрохимический пробой характерен для органических материалов.

- **Поверхностный пробой** – это пробой газа или жидкости вблизи поверхности твердого тела. Электрическая прочность твердого тела диэлектрика не нарушается, однако образование проводящего канала на поверхности снижает рабочее напряжение изолятора. Поверхностный пробой зависит от температуры, влажности, давления среды и частоты. Может быть меньше $U_{\text{пр}}$ для газа в тех же условиях. Для предотвращения поверхностного пробоя увеличивают длину пробивного пути за счет создания ребристой поверхности изоляторов, нанесения защитных изолированных пленок, замены воздуха жидким диэлектриком (трансформаторным маслом).

5.5. Полимеры в электронной технике

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из структурно повторяющихся звеньев – мономеров. Это основные электроизоляционные материалы в электротехнике, которые получают химическим синтезом по реакциям полимеризации или поликонденсации. Во втором случае электрические свойства хуже (из-за побочных веществ – воды, спиртов).

Полимеризацией получают полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид (ПВХ), полиизобутилен.

Поликонденсацией получают фенолформальдегидные и полиэфирные смолы.

Полимеры подразделяют на линейные (длина цепей значительно больше их диаметра) и пространственные (сетчатое строение). Линейные полимеры эластичны, гибки, размягчаются с повышением температуры (термопластичны). Пространственные полимеры более жестки, плавятся, а иногда обугливаются при высоких температурах (терморезистивны). Пространственными полимерами являются эпоксидные смолы и сильно вулканизированный каучук (эбонит).

По химическому составу полимеры могут быть органические и элементоорганические (главная цепь не содержит углерода).

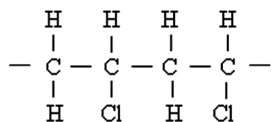
Строение макромолекул определяет электрические свойства у неполярных или слабо полярных материалов. Большинство полимеров имеют рабочую температуру, не превышающую 100 °С. Более стойки к нагреву полиимиды, кремнийорганические и фторсодержащие соединения. Рассмотрим некоторые примеры полимеров.

Полиэтилен – это продукт полимеризации этилена, бывает высокого, среднего и низкого давления. Его удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 10^{14} до 10^{15} Ом·м, значения диэлектрической проницаемости ϵ – от 2,3 до 2,4, а значение $E_{пр}$ – от 40 до 150 мВ/м. Он эластичен (относительное удлинение составляет до 400 %) и химически стоек. Полиэтилен используется в качестве изоляции полупроводникового оборудования и посуды.

Полистирол – это продукт полимеризации стирола. Его удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 10^{14} до 10^{16} Ом · м; значения диэлектрической проницаемости ϵ – от 2,5 до 2,6, а значение $E_{\text{пр}}$ – от 20 до 110 мВ/м. Полистирол используется для изготовления изоляторов, конденсаторов и вспомогательного материала.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) имеет близкие с полистиролом электрические характеристики, но термостоек до 300 °С, негорюч, химически стоек (превосходит Pt), гидрофобен, не размягчается с повышением температуры. При температуре 415 °С начинает выделять фтор. Политетрафторэтилен используется в пленочном виде в качестве материала термостабильных, высокочастотных конденсаторов и как изолирующий и вспомогательный материал.

Полихлорвинил (ПХВ) – это продукт полимеризации винилхлорида. Его удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 10^{11} до 10^{14} Ом · м, значения диэлектрической проницаемости ϵ – от 3,0 до 6,0, а значение $E_{\text{пр}}$ – от 15 до 50 мВ/м, негибок. Для повышения гибкости добавляют пластификаторы (желательно с высокой температурой кипения). Полихлорвинил используется как изоляционный и конструкционный материал. Используется при низких частотах. Его удельное электрическое сопротивление сильно зависит от влажности. Химически стоек. Схема межатомных связей (структурная формула) полихлорвинила



Полиэтилентерефталат (лавсан) получают из этиленгликоля и терефталевой кислоты. Механически прочен. Не термостоек (окисляется). Пленки из лавсана являются основой для лент магнитной записи, межслойной изоляции в трансформаторах, дрос-

селях, рассчитанных до рабочих температур, находящихся в пределах от 60 до 150 °С.

Полиамидные смолы. Наиболее распространен капрон. Он эластичен, механически прочен, стареет под воздействием света, влаги, температуры, термопластичен (с повышением температуры склонен к деформации), относительно гигроскопичен. Полиамидные смолы используют для корпусов приборов, кнопок, ручек, клавишей управления и т. п. На основе полиамидов изготавливаются лаки для эластичных диэлектрических покрытий на металлические провода.

5.6. Композиционные пластмассы и пластики

Композиционные пластмассы изготавливаются из искусственных смол, наполнителей (древесная мука, каолин, очесы хлопка, кварцевый песок, стеклянное волокно), красителей и пластификаторов. В качестве искусственных смол (связующих) используются фенолформальдегидные смолы, анилиноформальдегидные, карбамидоформальдегидные, крезолоформальдегидные, кремний-органические и другие смолы.

Композиционные пластмассы используются для изготовления деталей электронной аппаратуры и корпусов приборов путем литья под давлением и формовки под прессом.

Лучшими электрическими свойствами обладают аминокформальдегидные пластмассы. Для яркой окраски изделий применяют аминокпласты, так как фенолформальдегид из-за коричневого цвета самой смолы может окрашивать изделие только в коричневый и черный цвета. Коричневый краситель вводят также в пластмассы с высоким удельным сопротивлением.

Химический синтез с участием 1 моля формальдегида и 1 моля фенола приводит к получению бакелита. Его широко используют при получении пластмасс с удельным электрическим сопротивлением 10^{11} Ом · м. Он склонен к обугливанию, создавая при этом проводящие электрический ток следы.

Разновидностью композиционных пластмасс являются слоистые пластики, в которых в качестве наполнителей используются листовые и волокнистые материалы гетинакс и текстолит.

Г е т и н а к с получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной фенолформальдегидной смолой. Листы прочной нагревостойкой бумаги пропитывают водной суспензией формальдегидной смолы. Далее эту смесь пакетируют и прессуют при 160 °С под давлением 100–120 атм. Из-за слоистого строения гетинакс имеет анизотропию свойств. Удельное электрическое сопротивление вдоль слоев в 50–100 раз больше, чем поперек, а значение $E_{пр}$ в 5–8 раз меньше. Значения диэлектрической проницаемости ϵ находятся в пределах от 6,0 до 7,0. Гетинакс является основным подложечным материалом для фольгирования меди и изготовления на его основе печатных плат. Толщина медной фольги на нем может составлять от 0,035 до 0,05 мм. Выпускается около 10 марок этого материала.

Т е к с т о л и т – это пластик, аналогичный гетинаксу, но изготавливаемый из пропитанной смолой хлопчатобумажной ткани.

5.7. Электроизоляционные компаунды

К о м п а у н д ы – это смеси различных изоляционных веществ (смол, битумов, целлюлозы), которые переводят в жидкое состояние, а отверждение проводят при его использовании. Используются для пропитки, заливки отдельных узлов аппаратуры, конденсаторов, дросселей и т. п., для герметизации полупроводниковых приборов и интегральных схем, а также в качестве иммерсионных линз и оптических согласующих сред.

Э п о к с и д н ы е компаунды отличаются механической прочностью, высоким удельным электрическим сопротивлением, нагревостойки. Они представляют композицию из эпоксидных смол и отвердителя (амины). В них могут также входить пластификаторы и наполнители. Температура отверждения – от комнатной до более высокой. Эпоксидные компаунды подразделяют на пропиточные и заливочные, термопластичные и термореактивные.

Термопластичные компаунды размягчают при нагреве и отверждают при охлаждении. К ним относят битумы (сложные углеводороды из нефти).

Термореактивные компаунды отверждаются в жидком состоянии в процессе химических реакций. Их недостатком является то, что они не размягчаются при нагреве, а значит, исключается ремонт залитых деталей. Наиболее распространены.

5.8. Неорганические стекла

Стекла – это неорганические квазиаморфные твердые вещества, в которых отсутствует упорядоченность в распределении частиц. Стекла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные.

Свойства диэлектриков имеют только оксидные стекла. Их основу составляют стеклообразные окислы SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Наиболее распространены силикатные стекла (доступны, дешевы, химически стойки). Получают в стекловарочных печах, сырьем служат SiO_2 (кварцевый песок), Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (бура), H_3BO_3 , Pb_3O_4 и т. п. Чтобы избежать кристаллизации, расплав быстро охлаждают. Температура текучести оксидных стекол находится в пределах от 700 до 900 °С, а температура стеклования – от 400 до 600 °С.

Силикатные стекла подразделяют на следующие группы:

1) бесщелочные стекла (отсутствуют Na_2O , K_2O), нагревостойки, имеют высокое удельное электрическое сопротивление, но трудно обрабатываются механически;

2) щелочные стекла без тяжелых окислов, бывают натриевые и калиевые; технологичны, но менее нагревостойки, имеют меньшее удельное электрическое сопротивление;

3) щелочные стекла, содержащие тяжелые окислы (Pb_3O_4 , BaO), обрабатываются удовлетворительно, удельное электрическое сопротивление несколько больше, чем у щелочных без тяжелых окислов. У щелочных стекол имеет место полищелочной эффект (присутствие двух и более различ-

ных щелочных окислов обеспечивает лучшие электрические свойства, чем присутствие одного щелочного окисла);

4) кварцевые стекла (чистый SiO_2), температура плавления составляет 1700°C , имеют наименьший коэффициент линейного расширения из всех известных веществ (у других стекол он в 10–20 раз больше); они обладают высокой механической прочностью, стойки к тепловым импульсам, химически стойки; представляют собой хороший конструкционный материал для реакторов и ампул. Прозрачны в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях до 4 мкм; из них изготавливают линзы, оптические окна, призмы, баллоны, ультрафиолетовые лампы; удельное электрическое сопротивление составляет 10^{16} Ом·м, а значение диэлектрической проницаемости ϵ равно 3,8.

Значения $E_{\text{пр}}$ у стекол составляют менее 500 мВ/м. Пробой носит тепловой характер.

По техническому назначению неорганические стекла подразделяют на следующие группы.

- Электрорвакуумные стекла. Из них изготавливают ножки, баллоны, электрорвакуумные приборы. Главным их функциональным параметром является температурный коэффициент линейного расширения, т. к. он имеет важное значение при сварке стекол, впаечке металлической проволоки, впаечке ленты. Значения температурных коэффициентов линейного расширения должны быть близки. Кроме того стекло должно иметь низкие диэлектрические потери. По согласованию с металлом подразделяются на платиновые, молибденовые, вольфрамовые. По химическому составу это боросиликатные ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), алюмосиликатные ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) стекла с добавлением щелочных окислов.

- Изоляторные стекла. Используют в качестве герметичных выводов в металлических корпусах приборов (стеклянные бусы). Химический состав представляет собой щелочное силикатное стекло.

- Цветные стекла. Используют для светофильтров, эмалей, глазурей. Добавление CaO дает синюю окраску, Cr_2O_3 – зеленую, MnO_2 – фиолетовую и коричневую, VO_3 – желтую.

- **Л а з е р н ы е с т е к л а.** Являются рабочими телами твердотельных лазеров. Характерным примером является баритовый крон ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2$), активированный Nd^{3+} . У лазерных стекол есть преимущества перед монокристаллами: технологичность, изотропность, оптическая однородность. Недостатки – уширение полосы лазерного луча и малая теплопроводность.

- **С т е к л о в о л о к н о.** Используют для изготовления лент, шлангов, изоляции. Волокна из щелочных и бесщелочных стекол получают вытяжкой через фильеры диаметром 4–7 мкм. Можно ткать, так как им присуща высокая гибкость. Преимуществом является высокая механическая прочность, нагревостойкость, малая гигроскопичность, высокое удельное электрическое сопротивление.

- **С в е т о в о д ы.** Служат для передачи светового излучения между источником и приемником излучения. Из них изготавливают жгуты с межволоконной изоляцией. Это основной материал волоконной оптики. Направленное действие волокна достигается за счет эффекта многократного полного внутреннего отражения. Преимуществами волоконной оптики перед линзовой: оптический путь может быть искривленным, более высокая разрешающая способность, скрытность, высокая помехозащищенность излучения, передача большого объема информации, возможность кодирования. Обычно используют волокна диаметром 5–15 мкм. На поверхность наносят светоизоляционную оболочку. Материалами для их изготовления являются кварц, твердые растворы $\text{AgCl}-\text{AgBr}$, $\text{AgCl}-\text{AgI}$. В настоящее время разрабатываются плоские световоды для оптических интегральных схем.

5.9. Ситаллы

С и т а л л а м и называются стеклокристаллические материалы, получающиеся путем стимулированной кристаллизации стекол специального состава. Они занимают положение между стеклом и керамикой, отличаются от стекол кристаллическим строением, а от керамики – малыми размерами кристаллических зерен. Кристаллизация может быть обусловлена каталитическими про-

цессами (добавлением Cr_2O_3 , FeS , V_2O_5), при которых получают термоситаллы, или фотохимическими процессами (добавлением Ag , Au , Cu , Al) с получением фотоситаллов.

Ситаллы имеют высокую механическую прочность, высокую химическую стойкость, теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. Плотность ситаллов находится в пределах от 2,3 до 2,8 г/см³, температура текучести – от 750 до 1350 °С, удельное электрическое сопротивление – от 10^8 до 10^{12} Ом · м и значение $E_{\text{пр}}$ – от 25 до 75 мВ/м. Ситаллы используются в качестве подложек гибридных интегральных схем, тонкопленочных резисторов, а также для изготовления конденсаторов с высоким значением $E_{\text{пр}}$.

5.10. Керамики

К е р а м и к и – это большая группа диэлектриков, объединенных общностью технологического цикла. Достоинствами являются высокая нагревостойкость, отсутствие гигроскопичности, высокое удельное электрическое сопротивление, высокая механическая прочность, стабильность характеристик и надежность, стойкость к излучениям, развитию плесени и т. д.

Керамический материал состоит из кристаллической фазы и связывающей ее стекловидной составляющей, определяющей температуру спекания и пластичность керамики. Сырьем для изготовления керамики служат кварц, глинозем, тальк, окислы и карбонаты.

Т е х н о л о г и я получения керамического материала включает несколько стадий:

- 1) тонкое измельчение и смешивание компонентов (мельницы);
- 2) пластификация массы добавлением парафина, поливинилового спирта;
- 3) формование заготовок прессованием или выдавливанием;
- 4) спекание изделий (обжиг) при температуре 1300 °С и выше. Усадка ввиду выгорания пластификатора и удаления воды может достигать 20 %.

Керамику подразделяют на установочную и конденсаторную.

Установочная керамика используется для изготовления изоляторов, конструкционных изделий, подложек для интегральных схем, ламповых панелей, корпусов резисторов, внутриламповых изоляторов и т. п.

Изоляторный фарфор представляет собой низкочастотный установочный материал. При обжиге сырья (глина, кварцевый песок, полевой шпат) образуется основная кристаллическая фаза – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Он обладает низкой пористостью, высокой плотностью, водонепроницаемостью, механической прочностью. Радиофарфор отличается добавлением BaO , что в 100 раз увеличивает удельное электрическое сопротивление. Ультрафарфор содержит до 80 % ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$) и имеет высокую механическую прочность (марки УФ-46, УФ-53).

Корундовая керамика содержит до 99 % Al_2O_3 и называется алюминооксидом (температурная стойкость до 1600°C , теплопроводна, механически прочна). Она используется для вакуумноплотных изоляторов и подложек интегральных схем, внутриламповых изоляторов с пористой структурой (не трескается). Разновидностью алюминооксида является поликор, отличающийся особо плотной структурой, прозрачностью. Используется для изготовления колб, источников света, подложек для гибридных интегральных схем. Преимуществом керамических подложек перед ситаллами является большая теплопроводность. Среди неметаллов наибольшая теплопроводность у BeO . Керамика на основе BeO (95–99 %) называется брокеритом. Его теплопроводность в 250 раз больше теплопроводности стекол и ситаллов, удельное электрическое сопротивление составляет 10^{16} Ом·м. Он используется для подложек интегральных схем, в мощных СВЧ-приборах, при получении вакуумных спаев керамики с Cu и коваром.

Конденсаторная керамика. Более 50 % конденсаторов изготавливаются из керамики. Для этого используется титановая керамика (тиконды) на основе TiO_2 , CaTiO_3 (перовскит), SrTiO_3 , а также Ti-Zr -керамика (твердые растворы на основе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$), лантановая ($\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$) и станнатная ($\text{CaSnO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$) керамика.

Основу низкочастотной конденсаторной керамики составляет BaTiO_3 (конденсаторная сегнетокерамика). Ее диэлектрическая проницаемость находится в пределах от 900 до 8000, но она термически нестабильна.

5.11. Активные диэлектрики

Активные диэлектрики – это органические и неорганические материалы, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий, используя эти воздействия для создания функциональных элементов электроники.

К ним относятся сегнето-, пьезо-, пироэлектрики, электреты, материалы квантовой электроники, жидкокристаллические, электро-, магнито- и акустооптические материалы и др.

Резкой границы между пассивными и активными диэлектриками не существует. Один и тот же материал может выполнять пассивные (изолятор, подложка, конденсатор) и активные функции преобразующего элемента.

Активные диэлектрики часто классифицируют по роду физических эффектов, которые можно использовать для управления их свойствами. Однако один и тот же материал может проявлять чувствительность к различным видам энергетических воздействий. Наиболее универсальны сегнетоэлектрики (они же пьезо-, пироэлектрики, нелинейнооптические материалы и т. д.)

Активные диэлектрики по важнейшим свойствам подразделяются на сегнето-, пьезо- и пироэлектрики.

5.11.1. Сегнетоэлектрики

Это вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля.

В отсутствие электрического поля сегнетоэлектрики имеют доменную структуру с различным направлением электрических моментов доменов. Суммарная поляризация может быть равна

нулю. Внешнее электрическое поле изменяет направление электрических моментов, что создает эффект сильной поляризации. Поэтому значение диэлектрической проницаемости ϵ может вырасти до сотен тысяч. Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряженности внешнего электрического поля и наличием диэлектрического гистерезиса (из-за необратимого смещения доменных границ) (рис. 5.9).

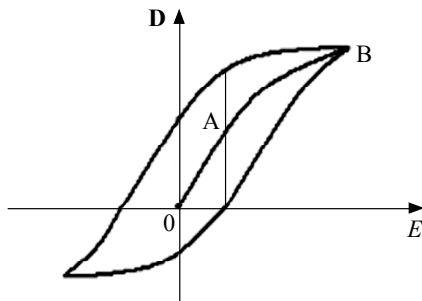


Рис. 5.9. Зависимость электрической индукции сегнетоэлектриков от напряженности внешнего электрического поля:

E – напряженность внешнего электрического поля; D – электрическая индукция

В точке В все домены ориентированы по направлению поля. До точки А изменение доменных границ обратимо, а на участке АВ – необратимо.

При отключении внешнего поля индукция не понизится до нуля, а примет некоторое значение. При изменении полярности поля оно быстро снизится и изменит свое направление. При повышении температуры доменная структура распадается. Температура фазового перехода называется сегнетоэлектрической точкой Кюри T_C . В точке Кюри диэлектрическая проницаемость ϵ максимальна. Для BaTiO_3 T_C равна 120°C .

Существует несколько сотен соединений со свойствами сегнетоэлектриков. Это могут быть ионные и дипольные кристаллы. Температура точки Кюри изменяется от 15 К ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_4$) до 1483 К (LiNbO_3).

Ионными кристаллами являются BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , LiTaO_3 , а дипольными – сегнетовая соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), KH_2PO_4 , NaNO_2 .

Сегнетоэлектрики применяются для изготовления:

- малогабаритных конденсаторов с большой удельной емкостью;
- диэлектрических усилителей, модуляторов;
- ячеек памяти в вычислительной технике;
- пьезоэлектрических и пьезоэлектрических преобразователей.

Для изготовления конденсаторов используются сегнетокерамические материалы (твердые растворы, смеси кристаллических фаз), которые не имеют сильных температурных зависимостей. Примером служит материал Т-900 (это твердый раствор SrTiO_3 и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Точка Кюри этого материала составляет 140°C , а диэлектрическая проницаемость ϵ при 20°C равна 900. Материал СМ-1 ($\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$) используют для малогабаритных конденсаторов. Его диэлектрическая проницаемость ϵ при 20°C равна 3000. Материал Т-9000 (твердый раствор $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$) используют для высоковольтных конденсаторов, ϵ при 20°C равна 8 000.

У материалов для варикондов (нелинейных конденсаторов), применяемых для управления параметрами электрических цепей, диэлектрическая проницаемость ϵ изменяется в 4–50 раз (твердые растворы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$).

В качестве материалов для ячеек памяти используют сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса (рис. 5.10). В первую очередь это триглицинсульфат.

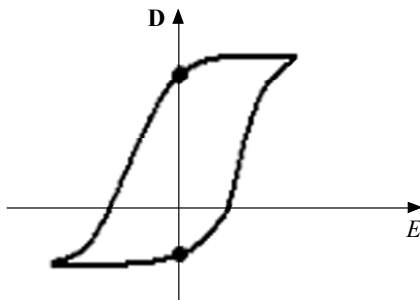


Рис. 5.10. Прямоугольная петля гистерезиса сегнетоэлектриков

При значении $E = 0$ возможны два устойчивых состояния, которые используются для хранения «1» и «0». Считывание информации может проводиться без ее разрушения – оптическим методом или измерением сопротивления полупроводниковой пленки, нанесенной на сегнетоэлектрик. Время переключения ячейки – несколько микросекунд (меньше, чем в монокристаллах).

Электрооптические кристаллы изменяют показатель преломления среды n под влиянием внешнего электрического поля E . Если $n \sim E$, то электрооптический эффект является линейным (эффект Поггеля), а если $n^2 \sim E$, то квадратичным (эффект Керра).

Электрооптический эффект используется для модуляции лазерного излучения. Электрооптические модуляторы света создаются на базе соединений LiNbO_3 , KH_2PO_4 и ТРЗ $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$.

Материалы нелинейной оптики используют эффект нелинейной поляризации среды под действием мощных световых пучков, создаваемых лазерами (показатель преломления среды n зависит от длины световой волны). Это позволяет преобразовывать частоты оптических сигналов (ИК-излучение переводить в видимое излучение). Для изготовления материалов нелинейной оптики эффективны соединения KH_2PO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 и др.

5.11.2. Пьезоэлектрики

Это материалы с сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом – поляризацией диэлектриков под действием механических напряжений. Явление открыто в 1880 г. братьями Кюри. Эффект обратим: при изменении E меняются геометрические размеры пьезоэлектрика.

Пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо сильно поляризованные диэлектрики, у которых отсутствует центр симметрии в структуре и которые имеют высокое удельное электрическое сопротивление.

Известно более 1 тыс. пьезоэлектриков. Однако чаще всего используется монокристаллический кварц (β -кварц, устойчив до температуры 573°C). Это горный хрусталь. Атомы Si в структуре квар-

ца располагаются по винтовой линии. Кроме кварца, используют Li_2SO_4 , сегнетова соль, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, LiNO_3 , LiTaO_3 .

Большое распространение для изготовления активных элементов большого размера и сложной формы получила пьезоке- р а м и к а (поляризованная сегнетокерамика). Из пьезокерамики на основе соединения PbZrO_3 – PbTiO_3 изготавливают гидролокаторы, микрофоны, ультразвуковые генераторы, телефоны, детонаторы для оружия и поджига газовых смесей.

Плоскопараллельная кварцевая пластина с электродами представляет собой пьезоэлектрический резонатор, т. е. колебательный контур с определенной частотой колебаний. Используется как высокочувствительный детектор для газоанализаторов.

5.11.3. Пироэлектрики.

Пьезоэлектрический эффект

Это изменение спонтанной поляризованности $P_{\text{спон}}$ при изменении температуры T . Уравнение эффекта выглядит как

$$dP_{\text{спон}} = p dT, \quad (5.8)$$

где p – пироэлектрический коэффициент. При постоянной температуре спонтанный электрический момент диэлектрика скомпенсирован.

Пироэлектрическими свойствами обладают LiSO_4 , турмалин, триглицинсульфат (ТГС) и др. Для ТГС пироэлектрический коэффициент равен $360 \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{К}$, т. е. для пластинки толщиной 1 мм при нагреве ее на 1°C приобретенный заряд обеспечивает разность потенциалов 1600 В.

Пироэлектрики используются для датчиков ИК- и СВЧ-излучения. Они недороги, имеют широкий спектральный диапазон чувствительности, не требуют охлаждения, имеют быстроедействие до 10 мкс, однако не избирательны и уступают по чувствительности полупроводникам.

5.12. Электреты

Электреты – это диэлектрики, длительно сохраняющие поляризацию и создающие в связи с этим электрическое поле в окружающем пространстве (аналог постоянного магнита). Среди них выделяют термо-, фото- и электроэлектреты.

Термоэлектреты получают в сильном электрическом поле с охлаждением (смесь канифоли и пальмового воска).

Фотоэлектреты производят при одновременном воздействии электрического поля и света (CdS, сера). Работают в темноте.

Электроэлектреты - короноэлектреты получают в сильном электрическом поле.

Воздействия на диэлектрики приводят к созданию структурных дефектов. Время жизни материалов в электретном состоянии составляет от нескольких месяцев до нескольких десятков лет и сильно зависит от температуры и влажности среды, с повышением которых это состояние может исчезнуть.

Практическое применение получили пленки лавсана, поликарбоната, политетрафторэтилена (фторопласт-4). При повышении влажности наиболее стабилен лавсан.

Электреты используются для изготовления микрогенераторов переменного тока, микрофонов, телефонов, дозиметров, измерителей атмосферного давления и влажности, пылеуловителей, в электрофотографии.

5.13. Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами называются вещества, находящиеся в промежуточном (мезофазном) состоянии между жидкостью и твердым кристаллическим телом. Обладая текучестью, имеют анизотропию оптических свойств. Были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Рейнитцером. Это необычные вещества, которые совмещают в себе свойства кристаллического твердого тела и жидкости. Как жидкость они текучи, как кристаллы обладают анизотропией. Строение молекул жидких кристаллов та-

ково, что концы молекул очень слабо взаимодействуют друг с другом, в то же время боковые поверхности взаимодействуют очень сильно и могут прочно удерживать молекулы в едином ансамбле.

Такое состояние образуют в основном органические соединения с удлинённой палочкообразной формой молекул, многие из ароматического ряда (например, пара метоксибензилиден – бутиланилин (МББА)), более 3 тыс. соединений. Для расширения разности температур ΔT мезофазы используют смеси (МББА ($C_{18}H_{21}NO$) + ЭББА ($C_{19}H_{23}NO$), ΔT которых находится в пределах $-5 \dots +60$ °С, используются в калькуляторах.

Наибольший интерес для техники представляют холестерические жидкие кристаллы. Углы поворота осей зависят от температуры, а от угла поворота зависит окраска кристалла. Эта зависимость используется в медицине: можно непосредственно наблюдать распределение температуры по поверхности человеческого тела, а это важно для выявления скрытых под кожей очагов воспалительных процессов. Для исследования изготавливают тонкую полимерную плёнку с микроскопическими полостями, заполненными холестерином. Когда такую плёнку накладывают на тело, то получается цветное отображение распределения температуры. Этот же принцип используется в жидкокристаллических термометрах. Наиболее широкое применение жидкие кристаллы получили в буквенно-цифровых индикаторах электронных часов, микрокалькуляторов и т. п. Нужная цифра или буква воспроизводятся с помощью комбинации небольших ячеек, выполненных в виде полосок. Каждая ячейка заполнена жидким кристаллом и имеет два электрода, на которые подается напряжение. В зависимости от величины напряжения «загораются» те или иные ячейки. Индикаторы можно делать чрезвычайно миниатюрными, они потребляют мало энергии.

По признаку общей симметрии жидкие кристаллы подразделяют на следующие группы (рис. 5.11):

1) смектические, которые имеют слоистое строение, оси и центры тяжести молекул параллельны, имеют высокую вязкость, применяются редко;

2) нематические, имеющие симметрию более низкого порядка (оси параллельны, а центры тяжести молекул ориентированы беспорядочно); скольжение слоев возможно вдоль общего направления (нематического директора);

3) холестерические, у них в каждом слое имеется свой нематический директор, расстояние между слоями составляет порядка 300 нм.

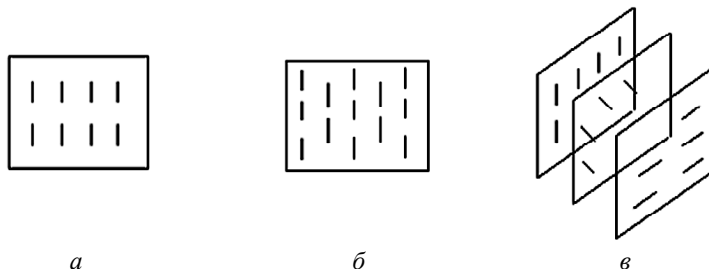


Рис. 5.11. Строение жидких кристаллов по признаку общей симметрии: *а* – смектические; *б* – нематические; *в* – холестерические

С изменением температуры меняется шаг между слоями, что ведет к изменению длины волны рассеянного излучения. Поэтому меняется цвет жидких кристаллов. Изменение цвета при изменении температуры называется термохромным эффектом и используется в цветовых термометрах для визуализации ИК- и СВЧ-излучения. Можно измерять температуру от -40 до $+250$ °С с точностью до $0,01$ °С (даже тысячных долей градуса). Нематики имеют удельное электрическое сопротивление от 10^6 до 10^{10} Ом · м. Для получения цветных изображений в жидкие кристаллы иногда вводят красители, молекулы которых ориентируются так же, как жидкие кристаллы.

Жидкие кристаллы используются в индикаторных устройствах (дисплеях, табло, циферблатах часов, измерительных приборах). Они имеют низкую потребляемую мощность (от 10^{-4} до 10^{-6} Вт/см), совместимы с интегральными схемами, дешевы, используются также для изготовления электрооптических ячеек управления световым потоком в результате проявления эффекта динамического рас-

сеяния света при изменении в жидких кристаллах электрического поля. Турбулентность в мезофазе при определенной напряженности поля дает центры рассеяния.

Недостатками жидких кристаллических индикаторов является малое быстродействие, старение из-за электро- и фотохимических процессов.

5.14. Материалы для твердотельных лазеров

Л а з е р – это источник оптического когерентного излучения, характеризующийся высокой направленностью и большой плотностью энергии. В основе лежит явление вынужденного (стимулированного) излучения. Рабочее тело лазера состоит из матрицы и активатора:

Л а з е р	М а т р и ц а	А к т и в а т о р	λ , мкм	КПД, %
Рубиновый	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	Cr^{3+}	0,7	1
Y–Al-гранат	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1,06	5–7
Алюминат иттрия	YAIO_3	Nd^{3+}	1,06	1
Шеелит	CdWO_4	Nd^{3+}	1,06	1,7

6. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

6.1. Классификация магнитных материалов

Любое вещество, помещенное в магнитное поле, приобретает магнитный момент. Магнитный момент единицы объема называется намагниченностью J (А/м):

$$J = \chi_m \cdot H, \quad (6.1)$$

где H – напряженность магнитного поля (А/м); χ_m – магнитная восприимчивость – способность вещества к намагничиванию, величина безразмерная.

Намагниченное тело создает свое магнитное поле, которое по направлению соответствует или противоположно внешнему полю.

Магнитная индукция B (Тл):

$$B = \mu_0(H + J), \text{ или } B = \mu_0 \cdot \mu \cdot H, \quad (6.2)$$

где μ_0 – магнитная постоянная в СИ, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ (Гн/м), а $\mu = 1 + \chi_m$ – относительная магнитная проницаемость среды.

Величина μ показывает, во сколько раз магнитная индукция B в данной среде больше магнитной индукции в вакууме B_0 . Магнитные свойства атома целиком определяются электронами. По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутренней упорядоченности все вещества можно подразделить на 5 групп: 1) диамагнетики, 2) парамагнетики, 3) ферромагнетики, 4) антиферромагнетики и 5) ферримагнетики. Этим группам соответствует 5 различных типов магнитного состояния вещества.

• Д и а м а г н е т и к и имеют отрицательную магнитную восприимчивость, не зависящую от внешнего магнитного поля. К ним относятся H_2 , N_2 , H_2O , нефть, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, Ga, большинство полупроводников (Si, Ge, AlI, BVI и т. д.), стекла, а также все ве-

щества с ковалентной связью и сверхпроводники. Величина χ_m для диамагнетиков находится в пределах от 10^{-6} до 10^{-7} . Они намагничиваются против магнитного поля. Внешним проявлением диамагнетиков является их выталкивание из неоднородного магнитного поля.

• **П а р а м а г н е т и к и** – это вещества с положительным значением χ_m , не зависящим от напряженности внешнего магнитного поля. Для них зависимость χ_m от температуры подчиняется закону Кюри – Вейса:

$$\chi_m = C/(T - u), \quad (6.3)$$

где величины C и u – постоянные для данного вещества. Значение χ_m для парамагнетиков находится в пределах от 10^{-3} до 10^{-6} . Парамагнетики втягиваются в магнитное поле. К ним относятся O_2 , NO , Na , K , Ca , Mg , соли Fe , Co , Ni , редкоземельные элементы.

• **Ф е р р о м а г н е т и к и** – это вещества со значением величины χ_m до 10^6 , сильно зависимой от H и T .

• **А н т и ф е р р о м а г н е т и к и** – это вещества, в которых ниже некоторой температуры перехода T_N спонтанно возникает антипараллельная ориентация магнитных моментов атомов. Температура T_N называется точкой Нееля (антиферромагнитной точкой Кюри). Выше T_N антиферромагнетики теряют свои специфические магнитные свойства и превращаются в парамагнетики (фазовый переход 2-го рода). Выше этой температуры они являются парамагнетиками, а значение χ_m находится в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} . К ним относятся Ce , Nd , Sm , Tm , окислы, галогениды, сульфиды, карбонаты переходных металлов. Всего более 1000 соединений.

• **Ф е р р и м а г н е т и к и** – это вещества, магнитные свойства которых обусловлены некомпенсируемым антиферромагнетизмом. Они имеют высокие значения χ_m , которые зависят от T и H . К ним относятся некоторые металлические сплавы, некоторые ферриты. К ферритам относятся сотни соединений: $MeFe_2O_4$ – шпинели и твердые растворы на их основе, Fe_2O_3 , $Y_3Fe_5O_{12}$ – феррогранаты иттрия, сплавы Гейслера (Cu_2MnAl), $MnBi$, $MnSb$.

Диа-, пара- и антиферромагнетики являются слабомагнитными материалами. Ферро- и ферримагнетики – сильномагнитные материалы.

Экспериментально доказано, что свойства ферромагнетиков обусловлены их доменным строением. Д о м е н ы – это области размером от 10^{-2} до 10^{-5} см, намагниченные до насыщения.

В монокристаллических ферромагнитных веществах существует магнитная анизотропия, т. е. направления легкого и трудно намагничивания, определяемые симметрией кристаллической решетки.

Если ферромагнетик намагнитить до насыщения B_s , а затем отключить внешнее поле, то индукция не обратится в нуль, а примет некоторое значение B_r , называемое остаточной индукцией (рис. 6.1). Чтобы убрать B_r , необходимо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность размагничивающего поля H_c , при которой индукция обращается в нуль, называется коэрцитивной силой. Это одна из главных характеристик магнитного материала.

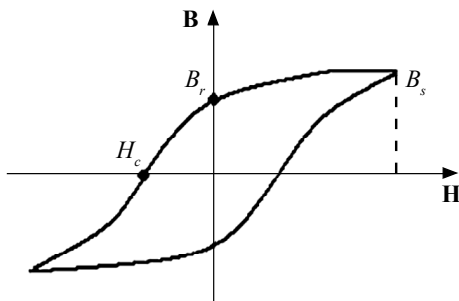


Рис. 6.1. Зависимость магнитной индукции от напряженности внешнего магнитного поля:

H – напряженность магнитного поля; B – магнитная индукция

Изменение магнитного состояния ферромагнетика при его циклическом перемагничивании характеризуется явлением гистерезиса, а также сопровождается изменением его линейных размеров и формы. Это явление называется м а г н и т о с т р и к ц и е й.

Различают спонтанную магнитострикцию (возникает при переходе вещества из парамагнитного в ферромагнитное состояние при температуре ниже точки Кюри). Линейная магнитострикция связана с искажением кристаллической решетки под действием внешнего поля. Коэффициент магнитострикции λ_s – это относительная деформация образца. Он может быть положительным и отрицательным (сплавы никеля, Fe–Pt, Fe–Co, Fe–Al, ряд керамик, NiFe₂O₄).

6.2. Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы имеют малую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость (менее 800 А/м, а у лучших – менее 1 А/м). Они используются в качестве магнитопроводов, сердечников трансформаторов, электромагнитов, в электроизмерительных приборах. Магнитомягкие материалы должны пропускать максимальные магнитные потоки, иметь минимальные потери на перемагничивание (малые вихревые токи) и повышенное удельное сопротивление. К магнитомягким относятся следующие материалы.

- Электролитическое железо ($\mu_{кр} = 600$, $H_c = 30$ А/м, удельное электрическое сопротивление равно 0,1 мкОм·м) получают путем электролиза раствора Fe₂(SO₄)₃ или FeCl₃. Анодом служит чистое железо, а катодом – мягкая сталь. Осажденные слои толщиной от 4 до 6 мм измельчают в порошок в шаровых мельницах, подвергают вакуумному отжигу и переплавке в вакууме.

- Карбонильное железо ($\mu_{кр} = 2000\text{--}3000$, $H_c = 6,4$ А/м, удельное электрическое сопротивление составляет 0,1 мкОм·м) получают по реакции



Fe(CO)₅ получают при взаимодействии Fe и CO при температуре 200 °С и давлении 150 атм. В порошке карбонильного железа отсутствуют Si, P, S, но есть углерод.

- Электротехническая сталь ($\mu_{кр} = 200\text{--}600$, $H_c = 10\text{--}65$ А/м, удельное электрическое сопротивление находится

в пределах от 0,25 до 0,6 мкОм · м). Ее получают холодной прокаткой листов электротехнической стали и отжигом в интервале температур от 900 до 1000 °С. Это приводит к сильной магнитной анизотропии ввиду текстурированности материала. Толщина листов составляет 0,05–1 мм. Она может иметь электроизоляционное покрытие. Применяется для ленточных сердечников трансформаторов, понижая их массу на 20–40 %.

• **С п л а в ы п е р м а л л о и** – это Fe–Ni-сплавы (содержание Ni от 40 до 80 %). Бывают двух видов, отличаются по свойствам:

1) $\mu_{кр} = 1500–4000$, $H_c = 5–32$ А/м, удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 0,45 до 0,9 мкОм · м;

2) $\mu_{кр} = 7000–100\,000$, $H_c = 0,65–5$ А/м, удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 0,2 до 0,8 мкОм · м.

Пермаллои 45Н, 50Н (содержат 45–50 % Ni) используют для изготовления сердечников трансформаторов, реле магнитных цепей. В них добавляют Co, Mn, Cr, Si, Cu.

• **А л ь с и ф е р ы** (содержат 9,5 % Si, 5,6 % Al, остальное – Fe). Они тверды, хрупки, но не уступают по свойствам высоконикелевым пермаллоям. Используют для магнитных экранов, корпусов приборов ($\mu_{кр} = 35\,400$, $H_c = 1,8$ А/м, удельное электрическое сопротивление равно 0,8 мкОм · м). Альфиферы получают путем литья.

К высокочастотным магнитомягким материалам относят **ф е р р и т ы**. Их удельное электрическое сопротивление в $10^3–10^{13}$ раз больше, чем у Fe. Получают ферриты в виде керамики и монокристаллов. Это оксидные материалы, в основном со структурой шпинели $MeFe_2O_4$. Ферритовую керамику получают по технологической схеме аналогично радиокерамике, но предъявляют более высокие требования к чистоте сырья, степени его дисперсности и активности. В ней отсутствует стекловидная фаза. Процессы массопереноса происходят за счет диффузии. Исходные окислы измельчают и перемешивают, затем брикетируют или гранулируют. Далее проводят предварительный обжиг с целью ферритизации продукта. Затем снова измельчают и формуют с использованием пластификаторов (водный раствор поливинилового спирта, парафин). Далее проводят спекание в интервале температур от 1100 до 1400 °С в контролируемой газовой среде.

Ф е р р и т ы являются твердыми и хрупкими материалами, допускают только шлифовку и полировку (исключена обработка резанием). Наиболее распространены твердые растворы замещения: Ni–Zn, Mn–Zn – ферриты; NiFe₂O₄, MnFe₂O₄ – ферримагнетики; ZnFe₂O₄ – немагнитен.

Марки ферритов: 6000НМ, 1000НН, 2000НМ1, 100ВЧ и пр. Здесь цифра означает магнитную проницаемость, буква Н означает «низкочастотный», М говорит о содержании марганца (Mn), вторая буква Н говорит о содержании никеля Ni, ВЧ означает «высокочастотный». Значение H_c находится в пределах от 0,24 для относительно низкочастотных (до 50 МГц) до 1000 для высокочастотных, а удельное электрическое сопротивление находится в пределах от 0,1 до 10⁷ мкОм · м. Применяются в сердечниках трансформаторов, контурных катушках, фильтрах, магнитных антеннах. Монокристаллы используют для магнитных головок записи и воспроизведения сигналов в магнитофонах (положительное качество – твердость к истиранию).

6.3. Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы используют для изготовления постоянных магнитов и материалов для записи и длительного хранения звука и изображения. Значения H_c у них превышают 4 кА/м (у лучших материалов величина H_c превышает 500 кА/м). К ним относятся следующие материалы.

• Л и т ы е в ы с о к о к о э р ц и т и в н ы е с п л а в ы. К ним относятся сплавы: Fe–Ni–Al, Fe–Ni–Co–Al. Они имеют хорошие магнитные свойства и относительно дешевы. Однако они отличаются твердостью и хрупкостью (допускают обработку только шлифованием). Сплавы ЮНД (без Co) дешевы. Сплавы ЮНДК (с Co). Содержание Co может находиться в пределах от 15 до 35 %. Отличаются повышенными магнитными свойствами. Лучшие магнитные свойства проявляются у монокристаллических сплавов (АА): ЮНДК35Т5АА, но они дороги (буква Т говорит о присутствии титана).

- **Магниты из порошка.** Это металлокерамические и металлопластичные материалы. Первые получают путем прессования и последующего спекания, а для вторых процесс аналогичен производству деталей из пластмасс (под давлением 500 МПа).

- **Магнитотвердые ферриты.** К ним относится $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (феррооксидур). Среди них различают марки: БИ – изотропные; БА – анизотропные; 1БИ – $H_c \approx 128$ кА/м; 2,4БА – $H_c \approx 224$ кА/м. Технология получения их похожа на получение магнитомягких ферритов, но используют более тонкий помол (в водной среде) и относительно низкие температуры спекания, чтобы избежать кристаллизации. Из них делают шайбы и тонкие диски, которые не боятся ударов и тряски. Плотность в 10^4 – 10^7 раз больше. Стоимость в 10 раз дешевле сплава ЮНДК24. Температура использования не ниже 60 °С.

- **Сплавы на основе редкоземельных элементов.** Они еще недостаточно изучены. Примером служат SmCO_5 ($H_c = 500$ кА/м, $T_c = 725$ °С); $\text{Sm}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CO}_5$ ($H_c = 700$ кА/м). Получают путем спекания из порошков при температуре порядка 1100 °С в присутствии жидкой фазы (Sm + Co).

- **Материалы для магнитной записи.** Из них изготавливают магнитную ленту на основе лавсана. На полимерную основу наносится магнитный лак (магнитный порошок, связующее, растворитель, добавки для смачивания). Магнетик с содержанием 30–40 % по объему, имеет игольчатую форму. Ленту после нанесения лака помещают в сильное магнитное поле. Разрезают широкую ленту специальными дисковыми ножницами или лазером. Для выравнивания слоя лака ленту подвергают каландрированию – пропускают между нагретыми вальцами, каландрами. Магнитным материалом является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, длина кристаллов составляет 1 мкм при диаметре 0,1 мкм. Его получают окислением Fe_3O_4 на воздухе при температуре 250 °С. Чем меньше частицы и равномернее слой, тем меньше шумовой фон. Качественный скачок в магнитной записи произошел после начала использования CrO_2 . Имеет большое значение H_c (магнитные ленты имеют черный цвет). Порошковые ленты воспроизводят полосу частот от 10 до 27 000 Гц.

7. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Кристаллам ряда химических элементов и их соединений присущи замечательные механические, электрические, магнитные и оптические свойства. Главным отличием кристаллов от других твердых тел является наличие кристаллической решетки – совокупности периодически расположенных атомов, молекул или ионов. В природе может существовать только 230 различных пространственных групп, охватывающих все возможные кристаллические структуры.

В основе классификации кристаллов и объяснения их физических свойств могут лежать не только форма элементарной ячейки, но и другие виды симметрии, например поворот вокруг оси. Осью симметрии называют прямую, при повороте вокруг которой на 360° кристалл несколько раз совмещается сам с собой. Число этих совмещений называют **п о р я д к о м о с и**. Существуют кристаллические решетки, обладающие осями симметрии 2, 3, 4, 6-го порядков. Возможна симметрия кристаллической решетки относительно плоскости симметрии, а также комбинация разных видов симметрии.

Существует три основных способа выращивания кристаллов: 1) кристаллизация из расплава, 2) из раствора и 3) из газовой фазы. Наиболее крупные (до 1 м) кристаллы получают из расплава или раствора. Выбор метода выращивания определяется областью устойчивости вещества, наличием, типом и температурой фазовых переходов, химическими свойствами, давлением насыщенного пара и т. п. Большие совершенные кристаллы получают, применяя так называемые затравки и создавая оптимальные условия кристаллизации.

7.1. Выращивание монокристаллов из расплавов

Процессы роста монокристаллов при реализации их технологии подчиняются практически тем же основным термодинамическим и кинетическим закономерностям, что и синтез порошковых и пленочных материалов. Так, важнейшим фактором является высокотемпературная фазовая диаграмма компонентов шихты в области ликвидуса и солидуса. Рост кристаллов происходит через возникновение зародышей, которые в зависимости от температуры и химического потенциала компонентов могут растворяться или, достигнув критического размера, расти далее. Кристаллизация происходит, как правило, при охлаждении до температур ниже точки насыщения. Выращивание монокристаллов возможно как с использованием монокристаллических затравок, так и спонтанно. Рост кристаллов на затравках одноименного материала называют гомоэпитаксией, на других подходящих по кристаллографическим параметрам поверхностях – гетероэпитаксией.

При выращивании монокристаллов для защиты их поверхности от воздушной среды и понижения температуры плавления расплава во многих методах применяют флюсы. В качестве легкоплавких флюсов используют обычно ряд оксидов: PbO (886 °C), PbF_2 (824 °C), V_2O_3 (450 °C), Bi_2O_3 (817 °C), V_2O_5 (670 °C) и др. К флюсам предъявляются следующие требования: они не должны быть летучими и токсичными, по возможности минимально входить в состав монокристаллов (если не являются их компонентами), обладать умеренной вязкостью расплавов. Основным недостатком их использования является загрязнение ими выращиваемых монокристаллов. Например, для выращивания кристаллов железо-итриевого граната (ЖИГ) берут шихту, содержащую (в моль %): 10 Y_2O_3 , 20,4 Fe_2O_3 , 36,8 PbO 27,1 PbF_2 , 5,5 V_2O_3 .

При выращивании монокристаллов из расплавов применяют различные способы и технологические приемы, отличающиеся условиями проведения и организацией процесса. По методу Чохральского на вращающейся затравке переохлаждение создается регулируемым теплоотводом от поверхности кристалла и мениска при-

легающего к нему расплава (рис. 7.1, *а*). В методе Степанова получают профилированные кристаллы, например трубы, пластины, путем их вытягивания через щель на поверхности расплава (рис. 7.1, *б*). В методе Киропулоса при выращивании монокристалла внутри расплава создается охлаждение держателя затравки, например проточной водой (рис. 7.1, *в*).

При направленной кристаллизации по методу Стокбергера – Бриджмена (рис. 7.1, *з*) и методу «лодочки» (рис. 7.1, *д*) контейнер с расплавом перемещают в горизонтальном или вертикальном направлениях из горячей в холодную зону печи, при этом кристаллизацию начинают в специальном образом суженной передней части контейнера, что обеспечивает получение монокристаллического слитка.

Для тугоплавких веществ используют плавление порошка, сыплющегося в горячую плазму, с оседанием получающихся капель расплава на затравку (метод Вернейля, рис. 7.1, *е*). Монокристаллы в виде волокон толщиной 10–200 мкм получают вытягиванием через фильеру либо из капли расплава, образующейся на стержне (в 1,5–2 раза большей толщины) при нагревании его лазерным лучом (метод «пьедестала», рис. 7.1, *ж*). В методе гарнисажа контейнер сам может быть из кристаллизующегося материала, охлаждаемого снаружи водой, тогда как его внутренняя часть плавится токами высокой частоты. Выращивание монокристалла проводится «вытягиванием на затравку» или медленным охлаждением.

В методе зонной плавки расплавленная зона передвигается от затравки через поликристаллический слиток. Одновременно в зоне расплава концентрируются примеси и происходит очистка кристалла, конечную часть которого затем удаляют. Зонная плавка может проводиться в контейнере или без него (рис. 7.1, *з*). В последнем случае мениск расплава удерживается капиллярными силами, а иногда и электромагнитной «поддержкой». Нагрев осуществляется индукционным, радиационно-оптическим или другим методом.

Скорости выращивания из расплавов 0,1–1 см/ч. Однородные кристаллы получают из расплава устойчивого химического соединения. В присутствии примесей для получения однородных крис-

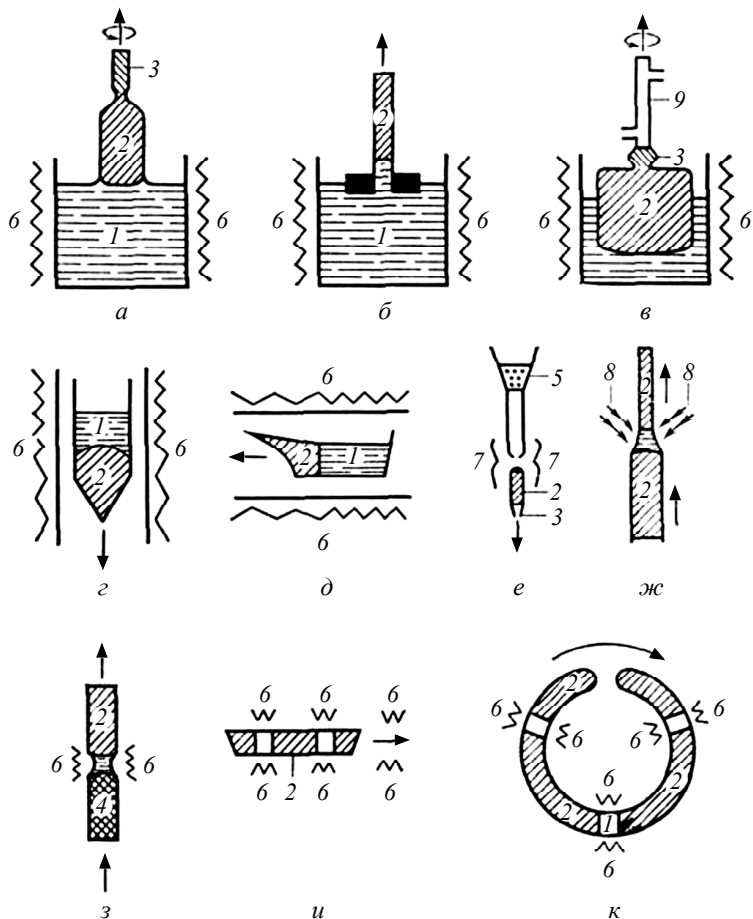


Рис 7.1. Выращивание монокристаллов из расплава:

а – метод Чохральского; *б* – метод Степанова; *в* – метод Киропулоса; *г* – метод Стокберга – Бриджмена; *д* – метод «подочки»; *е* – метод Вернейля; *ж* – метод «пьедестала»; *з* – зонная плавка без тигля; *и*, *к* – способы зонной плавки; *1* – расплав; *2* – монокристалл; *3* – затравка; *4* – поликристалл; *5* – порошок; *6* – электрический нагреватель; *7* – газовый нагреватель; *8* – лазерное излучение; *9* – охлаждаемый водой держатель затравки

таллов целесообразно использовать метод вытягивания, обеспечив при выращивании постоянство формы границы раздела фаз.

Главные усилия при выращивании монокристаллов из расплава направляются на управление полем температур способом перемешивания расплава (естественная или принудительная конвекция), контролем атмосферы выращивания. Рассмотрим ряд основных методов выращивания монокристаллов подробнее.

• М е т о д В е р н е й л я (рис. 7.2), как уже говорилось, реализуется путем просыпки маленьких порций порошковой шихты в трубчатую печь, где эта шихта расплавляется во время падения в кислородно-водородном пламени и питает каплю расплава на поверхности затравки. Затравка при этом вытягивается постепенно вниз, а капля пребывает на одном и том же уровне по высоте печи.

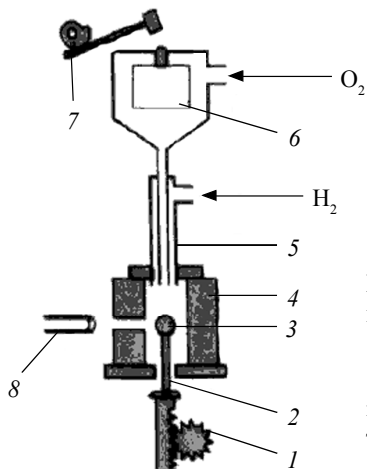


Рис. 7.2. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Вернейля:

1 – механизм опускания кристалла; 2 – кристаллодержатель; 3 – растущий кристалл; 4 – муфель; 5 – горелка; 6 – бункер; 7 – механизм встряхивания; 8 – катетометр

П р е и м у щ е с т в а данного метода: отсутствие флюсов и дорогостоящих материалов тиглей; отсутствие необходимости точного контроля температуры; возможность постоянного контроля за ростом монокристалла. Н е д о с т а т к и: из-за высокой температуры роста кристаллы имеют внутренние напряжения; стехиометрия состава может нарушаться вследствие восстановления компонентов водородом и испарения летучих веществ. Скорость

выращивания – несколько миллиметров в час. По методу Вернейля в больших количествах выращиваются кристаллы корунда с различными легирующими добавками.

- В методе С т о к б е р г е р а – Б р и д ж м е н а (рис. 7.3) зарождающиеся в нижней части тигля с расплавом монокристаллы служат затравкой. Тигель опускается в более холодную зону печи. Нижняя часть тигля – коническая. Скорость выращивания кристалла составляет несколько миллиметров в час. Кристаллы, выращенные по этому методу, в общем случае имеют нестехиометрический состав и содержат большое количество включений (газовых пузырей). Метод используют для промышленного получения кристаллов GaAs *n*-типа, легированных Si.

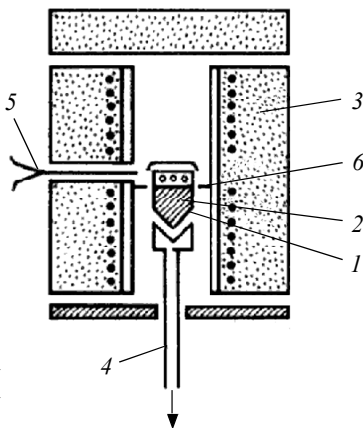


Рис. 7.3. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Стокберга – Бриджмена:
 1 – тигель с расплавом; 2 – кристалл; 3 – печь; 4 – холодильник; 5 – термopара; 6 – тепловой экран

- М е т о д Ч о х р а л ь с к о г о. Это метод выращивания кристаллов путем вытягивания их вверх от свободной поверхности большого объема расплава с инициацией начала кристаллизации путем приведения затравочного кристалла (или нескольких кристаллов) заданной структуры и кристаллографической ориентации в контакт со свободной поверхностью расплава (рис. 7.4). Метод может использоваться для выращивания кристаллов элементов и химических соединений, устойчивых при температурах плавления-кристаллизации. В 1950 г. сотрудники американской

корпорации использовали метод Чохральского для выращивания монокристаллов германия высокой чистоты, положив тем самым начало его использованию для промышленного производства полупроводниковых кристаллов.

За время промышленного использования (с 1950-х гг.) были разработаны различные модификации метода Чохральского. Так, для выращивания профилированных кристаллов используется модификация метода Чохральского, называемая методом Степанаова. Модификация наиболее известна применительно к выращиванию сапфира и кремния.

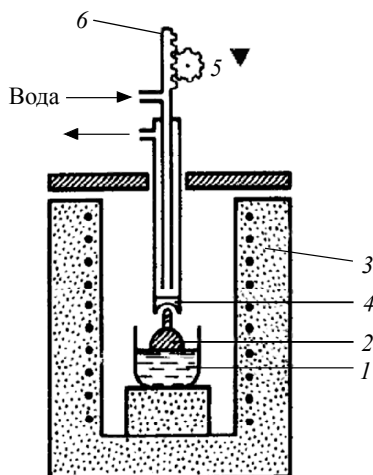


Рис. 7.4. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского:

1 – тигель с расплавом; 2 – кристалл;
3 – печь; 4 – холодильник; 5, 6 – механизм вытягивания

Метод Чохральского относят к тигельным, поскольку при выращивании используются контейнеры из материалов, устойчивых к расплаву. При выращивании кристаллов происходит загрязнение расплава материалом тигля (так, для кремния, выращиваемого из кварцевого тигля, главными загрязняющими элементами являются содержащиеся в кварце кислород, бор, фосфор, алюминий, железо). Метод характеризуется наличием большой открытой площади расплава, поэтому летучие компоненты и примеси активно испаряются с поверхности расплава, поэтому содержанием летучих легирующих компонентов управляют, изменяя давление и/или

состав атмосферы в ростовой установке. Так, к примеру, с поверхности расплава кремния, выращиваемого из кварцевого тигля, активно испаряется моноксид кремния SiO , образующийся при ростовании материала тигля.

Расплав постепенно обедняется компонентами, более интенсивно встраивающимися в кристалл, и обогащается компонентами, отгесняемыми при росте кристалла. По мере роста концентрации компонента в расплаве его концентрация повышается и в кристалле, поэтому распределение компонентов по длине слитка неравномерно (для кристаллов кремния характерно повышение концентраций углерода и легирующих примесей к концу слитка). Кроме того, при уменьшении объема расплава уменьшается площадь контакта расплава с материалом тигля, что уменьшает поступление загрязнений из тигля в расплав (в случае монокристалла кремния кислород из тигля непрерывно поступает в расплав и затем испаряется с поверхности в виде монооксида кремния; в результате из-за уменьшения площади контакта расплава и тигля концентрация кислорода в слитке уменьшается от начала слитка к его концу). В наибольших количествах по методу Чохральского производится монокристаллический кремний (рис. 7.5), германий, корунд, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с примесью Nd, кристаллы LiNbO_3 , LiTaO_3 , GaAs (с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида).



Рис. 7.5. Монокристалл кремния, выращенный по методу Чохральского

7.2. Выращивание монокристаллов из растворов

При выращивании монокристаллов из растворов переохлаждение создается снижением температуры T , испарением растворителя (рис. 7.6, *а*) или путем подпитки более концентрированным раствором (рис. 7.6, *б*). В методе температурного градиента в аппаратуре создается более горячая зона, где вещество растворяется, а затем диффузией или конвекцией переносится к растущему кристаллу (рис. 7.6, *в*, *г*).

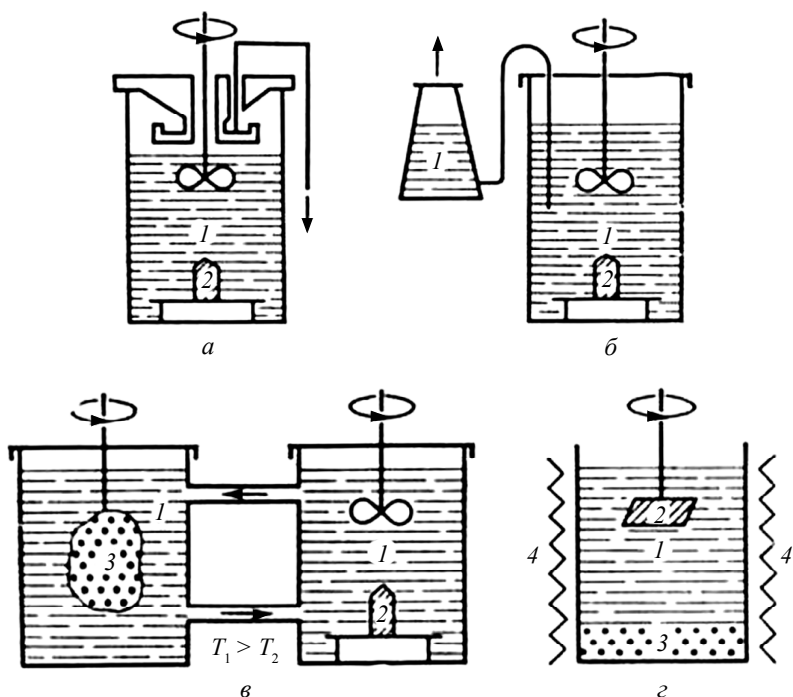


Рис. 7.6. Выращивание монокристалла из раствора:

а – метод испарения растворителя; *б* – метод подпитки; *в*, *г* – метод температурного градиента;

1 – раствор; 2 – монокристалл; 3 – порошок; 4 – нагреватель

Гидротермальное выращивание малорастворимых веществ проводят в автоклавах при высоких температурах и давлениях. Скорость выращивания составляет 0,1–1,0 миллиметров в сутки. Для получения совершенных кристаллов из раствора необходимо, чтобы подвод вещества к растущей поверхности не лимитировал скорости роста. Это достигается, например, перемешиванием раствора. В таких условиях возможна скорость 1 мм/ч и более (скоростное выращивание). Очень важны степень очистки сырья, стабилизация температуры, создание гидродинамических течений, обеспечивающих равномерное питание граней.

• **Г и д р о т е р м а л ь н о е в ы р а щ и в а н и е.** Для реализации гидротермального метода исходные оксиды или готовый сложный оксид растворяют в водных растворах кислот или щелочей. Выращивание кристалла проводят в автоклавах с защитными коррозионно-стойкими вкладышами (например, для ферритов при температуре 375–725 °С и давлении 1800–2000 атм.). Из-за градиента температур в верхней и нижней зонах автоклава кристалл формируется сверху (рис. 7.7).

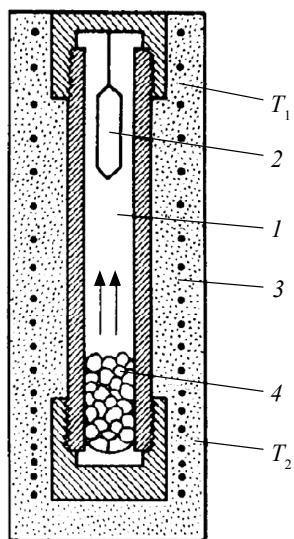


Рис. 7.7 Схема автоклава для гидротермального синтеза:

1 – раствор; 2 – кристалл; 3 – печь; 4 – вещество для кристаллизации ($T_1 < T_2$)

Скорость выращивания составляет от долей миллиметра до нескольких миллиметров в сутки. Выращиваемые монокристаллы обычно имеют высокое качество и характерную кристаллографическую огранку, так как растут в условиях, достаточно близких к равновесным. Гидротермальным методом получают, в частности, кристаллы соединений $A^{IV}B^VI$.

- **Метод температурного перепада.** Этот метод наиболее распространен в практике гидротермального синтеза и выращивания кристаллов. Необходимое пересыщение создается понижением температуры в зоне роста кристалла. Исходный материал (шихту) помещают в нижнюю часть сосуда высокого давления, заполняемого определенным количеством растворителя. Автоклав нагревают таким образом, чтобы создать по высоте его две температурные зоны; температура в нижней части автоклава (зоне растворения) выше температуры верхней части (зоны роста).

Описанный метод обеспечивает непрерывный перенос вещества из нижней зоны автоклава в верхнюю до полного растворения шихты. Метод используется наиболее часто и является практически единственным при промышленном выращивании кристаллов из гидротермальных растворов. Методом температурного перепада были выращены крупные монокристаллы кварца (SiO_2), рубина (Al_2O_3), кальцита ($CaCO_3$), цинкита (ZnO). К настоящему времени этим методом получены монокристаллы практически всех классов соединений – от элементов до сложных силикатов. В любом варианте метод температурного перепада применим только тогда, когда растворимость вещества заметно изменяется с температурой. Для каждого вещества характерна своя величина минимального пересыщения, необходимого для обеспечения заметной скорости роста.

- **Метод общего снижения температуры.** Этот метод предполагает кристаллизацию в отсутствие температурного перепада между зонами роста и растворения; необходимое для роста пересыщение создается плавным понижением температуры раствора в объеме реактора. Перенос вещества к растущему кристаллу осуществляется главным образом посредством

диффузии, принудительная конвекция отсутствует. При понижении температуры раствора в автоклаве спонтанно зарождается и растет большое число кристаллов. Метод снижения температуры был использован для кристаллизации оксида свинца PbO в растворах NaOH. Автоклав выдерживали при температуре 450 °С до полного насыщения раствора и затем охлаждали до 250 °С со скоростью 1–2 град/ч.

Недостаток метода – трудность управления процессом роста и введения затравочных кристаллов (затравку необходимо изолировать от раствора до полного насыщения раствора и начала снижения температуры). В силу этих причин метод общего снижения температуры редко используют в практике гидротермальных работ. Этим методом, например, получают кристаллы $K(H_5D)_2PO_4$.

• Метод «метастабильной фазы». Этот метод базируется на различии растворимостей двух фаз – фазы, которую нужно вырастить, и фазы, которая служит шихтой. В качестве исходной шихты используют соединения (либо полиморфные модификации кристаллизуемого вещества), термодинамически неустойчивые в условиях эксперимента. В случае существования полиморфных модификаций растворимость метастабильной фазы будет всегда выше, чем у стабильной, последняя и будет кристаллизоваться за счет растворения метастабильной фазы. Этот метод обычно используют в комбинации с методами температурного перепада или снижения температуры.

7.3. Выращивание монокристаллов из газовой среды

Осуществляется возгонкой вещества и его конденсацией на охлажденную затравку. Используются также химические реакции (при транспорте вещества к зоне роста, его разложении или синтезе на затравке). Выращивание осуществляется либо в герметическом контейнере, вдоль которого создается градиент темпе-

ратуры, либо в потоке газа. Для получения н и т е в и д н ы х к р и с т а л л о в на поверхность затравки наносят капли растворителя, из которого кристаллизация идет быстрее, чем из пара. Из газовой фазы выращивают кристаллы $A^{IV}B^{VI}$ в замкнутых ампулах. К н е д о с т а т к а м метода следует отнести то, что були, выращенные из газовой фазы, имеют относительно небольшие размеры (объем) при высокой удельной себестоимости.

8. ПЛЕНОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

8.1. Методы получения тонких пленок

Одним из главных направлений в электронном материаловедении является разработка пленочных технологий в получении материалов. Пленочные технологии являются ядром современной научно-технической революции в приборостроении, микроэлектронике, кибернетике, сенсорной технике. Тонкие пленки представляют собой предельные состояния конденсированных сред. Принципиальное отличие тонкопленочного состояния от обычного состояния заключается в наличии размерных и субструктурных эффектов, которые могут сильно изменить физико-химические свойства материала. Т о н к и м и условно считаются пленки, имеющие толщины от десятков нанометров до нескольких микрометров (обычно до 2–3 мкм).

В микроэлектронике находят применение следующие способы получения пленок различных материалов:

- 1) термическое вакуумное напыление;
- 2) катодное вакуумное (ионное) распыление;
- 3) ионно-плазменное распыление;
- 4) эпитаксиальное наращивание;
- 5) осаждение из паровой и газовой фазы;
- 6) термическое окисление;
- 7) электрохимическое осаждение;
- 8) анодное электрохимическое окисление;
- 9) гидрoхимическое осаждение;
- 10) пиролитическое осаждение.

Рассмотрим более подробно некоторые из них.

8.2. Термическое вакуумное напыление

Термическое вакуумное напыление иногда называют методом вакуумной конденсации. Один из наиболее простых в техническом отношении методов, поэтому широко распространен. Сущность его заключается в нагревании вещества в высоком вакууме при остаточном давлении газов не более 10^{-3} Па до температуры, при которой давление его собственных паров на несколько порядков превысит давление остаточных газов с последующей конденсацией вещества на подложку.

Процесс разбивается на 3 этапа: 1) испарение вещества; 2) пролет атомов вещества к подложке; 3) конденсация паров на подложке и образование пленочной структуры (рис. 8.1).

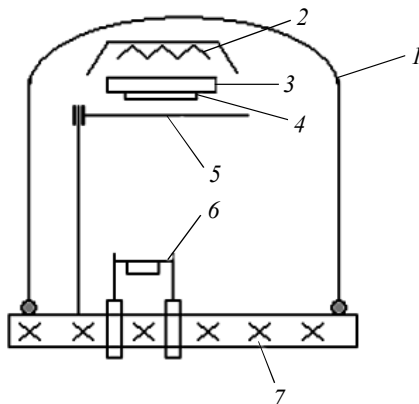


Рис. 8.1. Схема установки для термического вакуумного напыления:

1 – металлический или стеклянный колпак; 2 – нагреватель подложки; 3 – держатель подложки; 4 – подложка; 5 – заслонка; 6 – испаритель; 7 – опорная плита

Температуру, при которой давление паров вещества над его поверхностью составит 10^{-2} мм рт. ст., называют температурой испарения $T_{\text{исп}}$: например, для Al – 999 °С, Ge – 1251 °С, Cd – 264 °С (сублимация), Si – 1342 °С, Se – 234 °С, W – 3309 °С.

Испарение вещества – это результат разрыва химических связей. Скорость испарения определяется количеством вещества, испа-

рившегося с единицы площади в 1 секунду, и определяется уравнением Ленгмюра

$$V_{\text{исп}} = 0,585 P_s \sqrt{M / T}, \quad (8.1)$$

где M – молекулярный вес (г · моль); T – температура (К); P – давление при заданной температуре (Па); используемая размерность скорости испарения – мг · см²/с.

Для большинства веществ при температуре испарения $V_{\text{исп}} \approx 0,1$ мг/см² · с. Уравнение справедливо при остаточном давлении газов менее 10⁻⁴ Па и когда давление пара вещества менее 1–2 Па. При большем давлении пара длина пролета атомов уменьшается из-за образования облачка вещества, которое мешает пролету. На каждые 10–15 % повышения $T_{\text{исп}}$ равновесное давление увеличивается на порядок. Так, повышение $T_{\text{исп}}$ на 30 % в 100 раз повысит скорость испарения вещества.

При получении тонких пленок, как правило, используется форсированный режим испарения, чтобы снизить вредное влияние остаточных газов. Между $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{исп}}$ вещества отсутствует прямая связь. $T_{\text{исп}}$ меньше $T_{\text{пл}}$, например, у хрома и кадмия. При большой скорости испарения к подложке направляется не молекулярный поток газа, а туман (частицы жидкости), что значительно ухудшает качество пленок. При чрезмерно форсированном режиме испарения на подложку могут попадать крупные капли вещества. В особенности это относится к диэлектрикам и полупроводникам (веществам с плохой теплопроводностью). В этом случае поток пара организуют из отверстий или узкой щели.

При испарении из жидкой фазы сплавов или веществ сложного состава может происходить изменение их состава в паровой фазе за счет обеднения ее по труднолетучему компоненту. При сублимации этого не происходит.

Качество пленки сильно зависит от конструкции и материала испарителя.

По способу нагрева испаряемого материала испарители подразделяются на следующие группы:

- резистивные с прямым нагревом;
- резистивные с косвенным нагревом;

- электронно-лучевые;
- импульсные лазерные;
- индукционные (нагрев осуществляется высокочастотным электромагнитным полем);
- взрывные.

В резистивных испарителях с прямым нагревом электрический ток пропускают непосредственно через нагреваемый материал в виде проволоки, ленты. Их достоинство – пленка не загрязняется материалом испарителя. Применение ограничено сублимирующими металлами.

В резистивных испарителях с косвенным нагревом имеется проволочный или ленточный нагреватель, используются также специальные тигли (рис. 8.2).

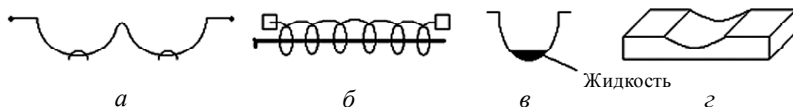


Рис. 8.2. Испарители с проволочными (а, б) и ленточными (в, г) нагревателями

М а т е р и а л ы и с п а р и т е л е й: вольфрам, молибден, тантал, ниобий, платина, графит, керметы. Графитовые испарители используют для материалов, не реагирующих с углеродом. Тигельные испарители изготавливают из кварца для веществ с низкой $T_{\text{исп}}$; из Al_2O_3 (алунд) – для веществ с $T_{\text{исп}}$ менее $1600\text{ }^\circ\text{C}$; из BeO – до $T_{\text{исп}} = 1750\text{ }^\circ\text{C}$; из ThO_2 – до $T_{\text{исп}} = 2200\text{ }^\circ\text{C}$; из графита, керметов – для веществ с $T_{\text{исп}}$ более $2200\text{ }^\circ\text{C}$.

В электронно-лучевых испарителях испарение обеспечивается за счет нагрева вещества потоком электронов. Испаритель содержит термоэмиссионный катод и магнитную фокусировку электронов. Анодом служит испаряющееся вещество. Недостатки электронно-лучевых испарителей – нестабильность нагрева и ионизация остаточных газов и газов, выделяемых испаряющимся материалом. Параметры электронно-лучевых испарителей ИЭЛ-2ЭМ, ИЭЛ-2ПМ: U анода = $6\text{--}10\text{ кВ}$, I накала катода = 14 А , диаметр пятна пучка электронов от $10\text{--}60$ до $3\text{--}15\text{ мм}^2$.

Импульсные лазерные испарители работают в режиме коротких импульсов 1–10 мкс с энергетической плотностью 10 кДж/см². Перспективны для испарения многокомпонентные вещества. Недостаток импульсных лазерных испарителей – сложное оборудование с необходимостью иметь источник лазерного излучения.

В индукционных испарителях разогрев испаряющегося вещества осуществляется высокочастотным магнитным полем ($f = 1$ МГц), создаваемым катушкой-индуктором. Испаряемое вещество помещается в тигель из керамики, где вытягивается в столбик под действием вихревых токов (рис. 8.3). Контакт вещества с материалом тигля минимальный.



Рис. 8.3. Вытягивание в столбик вещества, расплавленного высокочастотным магнитным полем индуктора, расположенного вокруг тигля

Существуют конструкции, в которых вещество массой 0,1–1,0 г целиком удерживается во взвешенном состоянии. Достоинство индукционных испарителей – практическое отсутствие загрязнений от материала тигля. Недостаток – непостоянная скорость испарения, так как с уменьшением объема навески ее температура постепенно возрастает.

Во взрывных испарителях навеска вещества (10–50 мг) с помощью вибродозатора сбрасывается на нагретый до 2000 °С лабиринт испарителя (рис. 8.4). Время испарения навески составляет

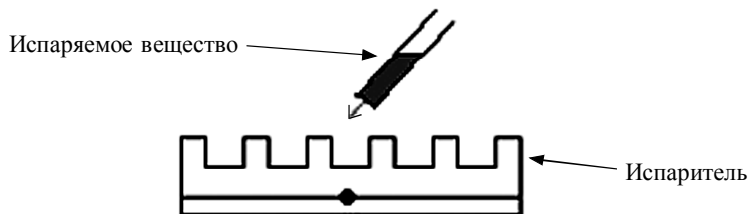


Рис. 8.4. Схема взрывного испарителя с перегретым лабиринтом

до 0,1 с. Затем атомы испаренного вещества осаждаются на подложке. Такие испарители особенно перспективны для испарения многокомпонентных веществ.

Основное влияние на этапе переноса вещества к подложке оказывает степень вакуума в системе, от которой во многом зависит длина свободного пробега до межмолекулярного столкновения. Если молекулы испаряющегося вещества движутся прямолинейно, направленно и не претерпевают на своем пути изменений, то поток называют молекулярным.

Из кинетической теории газов длина свободного пробега молекул рассчитывается как

$$\lambda = 1 / \sqrt{2\pi N \cdot \delta^2}, \quad (8.2)$$

где N – число молекул газа в 1 см^3 ; δ – эффективный диаметр молекул (см).

Пример зависимости длины свободного пробега частиц от величины остаточного давления газа приведен в табл. 8.1.

Т а б л и ц а 8.1

Зависимость длины свободного пробега частиц от величины остаточного давления воздуха

P , мм рт. ст.	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
λ , см	0,55	5,5	54,7	547	5470

Так как между испарителем и подложкой обычно расстояние 15–20 см, то степень вакуума в системе должна быть порядка 10^{-4} мм рт. ст.

К молекулярному потоку пара применимы два закона Ламберта – Кнудсена:

1. Интенсивность излучения частиц с поверхности испарителя под углом к нормали пропорциональна $\cos \varphi$.

2. Количество испаряющихся атомов, достигших подложки в единицу времени при точечном испарении, обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до подложки.

Законы Ламберта – Кнудсена используются с допущениями, так как часть испаряющихся молекул адсорбируется поверхностью камеры, а затем десорбируется.

На третьем этапе происходит конденсация паров испаряемого вещества на подложке. К о н д е н с а ц и я – это переход материала из газообразной в твердую фазу. Процесс конденсации пленки достаточно сложен и зависит от концентрации остаточных газов, материала подложки и ее температуры, плотности атомного пучка, физико-химической природы испаряемого вещества.

Существует такая температура подложки ($T_{кр}$), при повышении которой все атомы отражаются от подложки и пленка вещества не образуется. Обычно это 100–400 °С. Она устанавливается экспериментально. С другой стороны, увеличение температуры подложки выгодно для обеспечения десорбции воды, примесных атомов и молекул остаточных газов. Поглощение остаточных газов – основная причина плохой адгезии пленки к подложке. При выборе температуры подложки ищут компромиссное решение.

В вакуумной камере на подложку поступает два разных потока: 1) полезный – поток испаряемого вещества, 2) паразитный (фоновый) – поток частиц остаточных газов. При $P_{исп-в-ва} = 10^{-2}$ мм рт. ст. и $P_{ост-газ} = 10^{-5}$ соотношение этих потоков ~ 2 , т. е. на два атома испаряемого вещества адсорбируется один атом примесных газов. При увеличении P испаряемого вещества до 1 мм рт. ст. отношение увеличивается до 50, т. е. становится уже приемлемым для проведения процесса.

Скорость конденсации пленки вещества на подложке зависит также от плотности пучка атомов испаряемого вещества. Существует критическая плотность пучка $\nu_{кр}$, ниже которой пленка не образуется. Между $T_{исп}$ и $\nu_{кр}$ Френкелем теоретически была выведена зависимость

$$\nu_{кр} = A \cdot e^{-\frac{U_1}{kT}}, \quad (8.3)$$

где A – постоянная для вещества величина, U_1 – энергия связи атомов, адсорбированных поверхностью.

Особенно важен начальный момент конденсации пленки: он определяет во многом ее последующие свойства.

Газовая атмосфера в вакуумной камере формируется за счет следующих источников: 1) дегазация внутренних поверхностей камеры; 2) остаточные пары масла паромасляных вакуумных насосов; 3) дегазация испаряемого материала; 4) остаточное количество газов при неполном вакууме.

Особенно сильное отрицательное влияние оказывает присутствие паров воды, так как они могут легко образовывать химические связи с веществом пленки, а также хемосорбируются на поверхности подложки. Даже после 10 часов откачки вакуумной камеры на подложке остаются следы воды, которую удаляют обычно ионной бомбардировкой поверхности подложки.

Однако молекулы воды могут играть и положительную роль, реагируя с атомами некоторых металлов (Cr, Fe), создавая с ними тонкий оксидный слой, который обеспечивает хорошую адгезию пленки к подложке. Частицы золота и серебра не взаимодействуют с водой, поэтому адгезия пленки этих металлов к подложке слабая. Для ее увеличения наносят подслои более активного металла, например хрома.

Кинетика процесса конденсации и роль подложки. Осаждение пленки начинается при критической плотности молекулярного потока. Адсорбированные молекулы тратят часть своей кинетической энергии на обеспечение связи с подложкой. Мигрируя по поверхности и сталкиваясь, атомы образуют зародыши; достигая критического радиуса $r_{кр}$, они растут. Рост пленки в начальный период времени носит островковый характер. Постепенно доля открытой поверхности за счет присоединения атомов к поверхности из молекулярного пучка уменьшается. Тончайшие пленки представляют собой островки, соединенные мостиками. Есть представления, что рост пленок может носить блочный или фрактальный характер.

Различают три разновидности структуры пленки: 1) аморфная; 2) мелкозернистая (диаметр кристаллитов < 10 нм); 3) крупнозернистая (диаметр кристаллитов ≥ 100 нм).

В процессе напыления на больших скоростях температура пленки может увеличиваться на десятки и сотни градусов по сравнению с начальной из-за выделения скрытой теплоты фазового перехода. Плотность связи пленки с подложкой обеспечивает переходный слой. Его формирование определяется физико-химическими свойствами материала пленки и природой подложки. Большое значение имеет ее химический состав, смачиваемость, химическое сродство с материалом пленки. Для монокристаллических подложек имеет значение ее кристаллографическая ориентация, уровень дефектности. Оказывает влияние на качество пленки также близость температурных коэффициентов линейного расширения материала пленки и подложки.

Преимущества метода термического вакуумного напыления:

- простота и универсальность практически для всех элементарных материалов и ряда соединений;
- ввиду относительно высокого вакуума (10^{-6} – 10^{-9} мм рт. ст.) возможность получать пленки, практически не загрязненные остаточными газами.

Недостатки:

- неоднородность химического состава ряда осажденных пленок;
- недостаточная стабильность функциональных свойств осажденных пленок.

8.3. Катодное вакуумное распыление

Катодное вакуумное распыление основано на явлении разрушения катода при бомбардировке его ионизированными молекулами разряженного рабочего газа. Атомы с поверхности катода осаждаются на приемной поверхности (подложке). Катодом является материал, предназначенный для распыления. Подложка располагается на аноде или вблизи него (рис. 8.5).

Катодное вакуумное распыление проводят следующим образом. После откачки воздуха в вакуумную камеру напускается рабочий газ (Ar , N_2) до давления 10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст. Затем между анодом

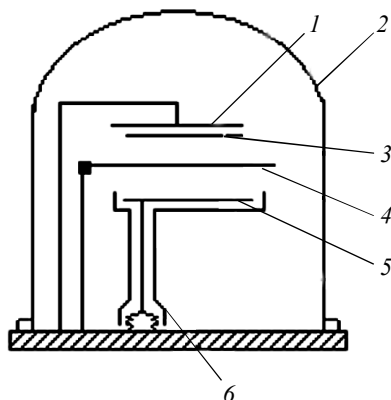


Рис. 8.5. Схема установки катодного вакуумного распыления:

1 – анод; 2 – рабочая камера; 3 – подложка; 4 – заслонка; 5 – катод; 6 – экран

и катодом подается разность потенциалов в несколько киловольт, которая вызывает пробой газового промежутка. Форма заряда зависит от давления рабочего газа, длины разрядного промежутка, геометрии электродов, приложенной разности потенциалов, плотности разрядного тока (при малых плотностях тока возникает тлеющий разряд). Тлеющий разряд имеет характерное распределение разности потенциалов между анодом и катодом.

Наиболее важной с точки зрения физики разряда является область темного катодного пространства (рис. 8.6).

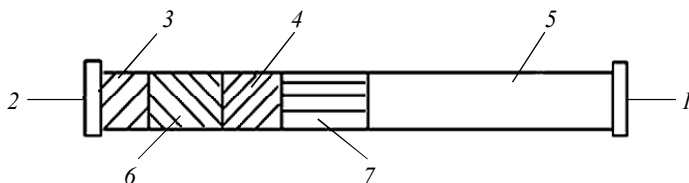


Рис. 8.6. Области пространства между анодом и катодом в установке с катодным вакуумным распылением:

1 – анод; 2 – катод; 3 – катодное свечение; 4 – отрицательное свечение; 5 – положительный столб; 6 – темное катодное пространство; 7 – фарадеево темное пространство

Процесс ионизации в области темного катодного пространства является определяющим для поддержания разряда. Так, приближение анода к границе этой области прекращает разряд. Почти вся приложенная разность потенциалов ΔU падает в области темного катодного пространства. Ускоряясь, ионы бомбардируют катод. Ширина темного катодного пространства Δd обратно пропорциональна давлению газа. Для конкретного газа произведение $\Delta d \cdot P$ является практически постоянной величиной. Энергия ионов зависит от Δd и ΔU в этом пространстве. Бомбардировка катода ионами вызывает катодное распыление и эмиссию электронов (они участвуют в поддержании разряда).

Эффективность катодного распыления характеризуется коэффициентом распыления, который равен числу распыляемых атомов под действием одного иона.

Если разрядное (пробивное) напряжение близко к начальному, то такой разряд называется нормальным тлеющим. При увеличении разрядного тока вся поверхность катода начинает светиться. Разряд называется в этом случае аномальным тлеющим. Коэффициент катодного распыления резко возрастает. Процесс катодного распыления лучше всего объясняется импульсной теорией Вернера (ионы, ударяющие в катод, сообщают ему энергию, достаточную для отрыва поверхностных атомов).

Оптимальным давлением рабочего газа являются значения 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст. При давлении больше или меньше этих значений скорость катодного распыления уменьшается. Оптимальным является расстояние от подложки до катода вдвое больше, чем ширина темного катодного пространства. Оптимизация процесса катодного распыления связана с выбором рабочего давления газа, приложенной разности потенциалов, расстояния от подложки до катода. Различают физическое и реактивное катодные распыления.

Физическое распыление проходит без участия химических реакций (состав пленки и катода одинаков). Реактивное — с протеканием химической реакции. Это расширяет возможности метода. В этом случае в рабочую камеру вводят какой-либо газ, с молекулами которого распыляемое вещество образует

химическое соединение. При получении оксидов тугоплавких металлов распыление проводят в смеси Ag и O₂; нитридов – в смеси Ag и N₂; карбидов – в смеси Ag и CO. Изменяя парциальное давление реактивного газа, можно изменять состав и свойства пленок. Так, пленки тантала для прецизионных резисторов получают с добавлением нитридов или оксидов, что улучшает их функциональные свойства.

Преимущества метода катодного распыления:

- выше адгезия пленок к подложке по сравнению с методом термического напыления, так как энергия напыляемых частиц в этом случае больше и они удаляют с подложки примеси, а также легче образуют на подложке оксидный слой;

- можно получать пленки тугоплавких металлов и их оксидов;

- напыленные пленки по составу мало отличаются от распыляемых материалов.

Недостатки:

- достаточно сложны контроль и управление методом;

- напыленные пленки загрязнены остаточными и рабочими газами.

8.4. Ионно-плазменное распыление

Ионно-плазменное распыление является разновидностью катодного распыления. Основные отличия состоят в том, что бомбардировка катода осуществляется не ионами тлеющего разряда, а ионами плазмы газового разряда низкого давления, а предназначенный к распылению материал размещается еще на одном электроде-мишени.

При реализации метода рабочая камера откачивается до остаточного давления 10^{-6} мм рт. ст. Включается ток накала катода, и катод разогревается до получения термоэлектронного тока высокой плотности. После разогрева катода между катодом и анодом прикладывается разность потенциалов, а рабочая камера заполняется рабочим газом (аргоном) до $P = 10^{-4} - 10^{-3}$ мм рт. ст. Между като-

дом и анодом возникает дуговой газовый разряд. Разрядный ток достигает нескольких ампер, а приложенная разность потенциалов уменьшается до 40–60 В. При подаче на мишень отрицательного потенциала положительно заряженные ионы будут «вытягиваться» из плазмы разряда и бомбардировать мишень, материал которой, распыляясь, конденсируется на подложке (рис. 8.7).

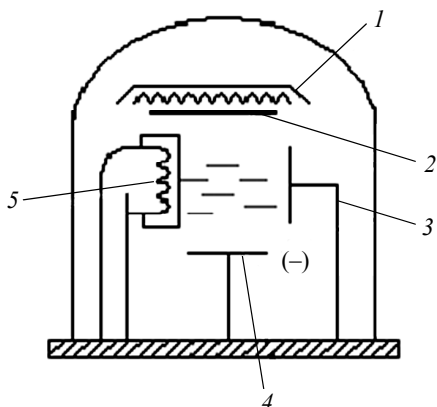


Рис. 8.7. Схема установки ионно-плазменного распыления:

1 – нагреватель; 2 – подложка; 3 – анод; 4 – мишень; 5 – катод

Метод ионно-плазменного распыления практически безынерционен. Снятие потенциала с мишени прекращает процесс распыления. Подложка предварительно очищается ионным травлением. В таком виде метод применим для напыления проводящих материалов.

Для распыления диэлектрической мишени необходимо между анодом и катодом-мишенью подавать переменное напряжение. В этом случае мишень поочередно будет обрабатываться потоками электронов и положительно заряженных ионов. При отрицательном потенциале на мишени будет происходить ее распыление ионами, а при положительном потенциале – нейтрализация заряда потоком электронов. Это в принципе позволяет распылять мишени из диэлектрических материалов, однако эффективность такого метода

распыления будет невысокой. Эффективность распыления можно значительно повысить, если между анодом и катодом-мишенью подать переменное напряжение частотой порядка 10 МГц (обычно используют частоту 13,56 МГц, разрешенную для технологических установок). Повышение эффективности при высокочастотном распылении объясняется следующим образом. Масса электронов значительно меньше массы ионов. Поэтому, обладая значительно большей подвижностью, электроны успевают следовать за быстроменяющимся полем, переходя с одного электрода на другой. Ионы, будучи гораздо менее подвижными, не успевают заметно перемещаться в межэлектродном пространстве, в результате чего там образуется объемный положительный заряд ионов. Кроме того, количество электронов, поступающих на мишень за полпериода, значительно превышает то количество, которое необходимо для нейтрализации заряда ионов на мишени. В результате на диэлектрической мишени скапливается отрицательный заряд электронов. Все это приводит к появлению в межэлектродном пространстве дополнительного электрического поля, которое способно ускорить часть ионов до больших энергий, что и увеличивает эффективность распыления мишени. Поле создается высокочастотным генератором. Скорость осаждения регулируется частотой и амплитудой высокочастотного напряжения, температурой подложки, напряжением внешнего магнитного поля (если оно есть для увеличения скорости осаждения).

Преимущества ионно-плазменного распыления:

- процесс проводят в более высоком вакууме, чем при катодном распылении, и пленка меньше загрязняется остаточными газами;
- пленки достаточно однородны по толщине;
- легкость управления процессом (путем изменения потенциала мишени);
- мишень может быть очень массивной и использоваться во многих циклах распыления (экономичность материала мишени);
- высокая адгезия пленок;
- состав пленки мало отличается от исходного материала;

– материал мишени может быть от проводящего до диэлектрического.

Недостатки:

- относительно малая производительность метода;
- необходимость в специфическом вакуумном оборудовании (ВЧ-генератор, термокатод и т. д.).

8.5. Магнетронное распыление

Стремление снизить давление рабочего газа в камере и увеличить скорость распыления мишеней привело к созданию метода магнетронного распыления. Отличительной особенностью магнетронного распылителя является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного. Если из мишени-катода будет испускаться электрон (за счет вторичной электронной эмиссии), то траектория его движения будет определяться действием на него этих полей. Под воздействием электрического поля электрон начнет двигаться к аноду. Действие магнитного поля на движущийся заряд приведет к возникновению силы Лоренца, направленной перпендикулярно скорости. Суммарное действие этих сил приведет к тому, что в результате электрон будет двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой траектории, близкой к циклоиде, до тех пор, пока не произойдет несколько столкновений его с атомами рабочего газа, в результате которых произойдет их ионизация. Таким образом, замкнутый характер траектории движения электрона резко увеличивает вероятность его столкновения с атомами рабочего газа. Это означает, что газоразрядная плазма может образовываться при значительно более низких давлениях, чем в методе катодного распыления. Значит, и пленки, полученные методом магнетронного распыления, будут более чистыми.

Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Газоразрядная плазма локализована вбли-

зи мишени, а не «размазана» в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, тем самым увеличивается скорость распыления мишени и, как следствие, скорость роста пленки на подложке (скорость достигает несколько десятков нанометров в секунду). Наличие магнитного поля не дает электронам, обладающим высокой скоростью, долететь до подложки, не столкнувшись с атомами рабочего газа. Поэтому подложка сильно не нагревается вследствие бомбардировки ее вторичными электронами. Основным источником нагрева подложки является энергия, выделяемая при торможении и конденсации осаждаемых атомов вещества мишени, в результате чего температура подложки не превышает 100–200 °С. Это дает возможность напылять пленки на подложки из материалов с малой термостойкостью (пластики, полимеры, оргстекло и т. п.).

8.6. Лазерное распыление

Лазерное распыление – уникальный технологический процесс, позволяющий наносить на поверхность деталей материалы, обладающие специальными свойствами (металлы, карбиды и т. п.), добиваясь повышения поверхностной прочности, коррозионной устойчивости, снижения трения и других эффектов. В отличие от других технологий, лазерное напыление обеспечивает меньшее термическое воздействие и смешивание материала подложки с напыляемым материалом и при этом более прочное их скрепление. Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения, в то время как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Говоря о достоинствах лазерного испарения, можно отметить, что это один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он предоставляет четко ориентированное направление распространения плазмы.

8.7. Элионные технологии

Элионные технологии используют направленный перенос энергии электронными или ионными пучками (лучами). Используется в процессах сплавления, легирования, сварки, микрофрезерования, засветки фоторезиста, разложения поверхностных соединений, распыления материалов.

Электронный луч применяют для термических и нетермических процессов. При сплавлении разлагающихся веществ, испарении, сварке корпусов, сверлении и т. п. мощность луча может быть больше 10^9 Вт/см². Для процессов анализа и контроля (сканирующая электронная микроскопия) мощность электронного луча достаточно мала.

Ионный пучок используют для ионного легирования полупроводниковых материалов путем управляемого введения атомов в поверхностный слой для создания электронно-дырочных переходов в биполярных МОП-транзисторах (металл – оксид – полупроводник). Регулируя по заданной программе с помощью электронных и магнитных полей энергию и дозу ионов, можно в широких пределах изменять концентрационный профиль распределения примеси в легированном полупроводниковом слое. Это является важным преимуществом ионного легирования. При бомбардировке ионами в полупроводник вводят примеси, которые нельзя ввести иным способом, при этом можно создать концентрацию примеси, значительно превышающую их растворимость в равновесных условиях, а область легирования может иметь очень четкие границы. Температура процесса может быть комнатной. Процесс очень быстротечен и высокопроизводителен. Ионно-лучевые ускорители, используемые для ионной имплантации, построены на базе масс-спектрометров. Состоят из ионного источника, вакуумной камеры, заполненной парами рабочих веществ, электромагнитного анализатора, приемника ионов, системы управления ионным пучком. Дозы облучения достигают 10^{11} – 10^{17} ион/см².

После ионного легирования полупроводниковые пластины необходимо отжигать для устранения радиационных дефектов (для кремния – 700 °С, $\tau = 30$ мин).

Достоинства процесса – легкость управления и автоматизации.

Недостатки:

– малая глубина проникновения примесных ионов при формировании p – n -переходов;

– сложность и высокая стоимость технологического оборудования;

– специальные требования по технике безопасности.

8.8. Эпитаксиальные процессы в технологии материалов электронной техники

Эпитаксия – ориентированное наращивание, в результате которого образуется новая фаза, закономерно продолжающая кристаллическую решетку подложки. В современной микроэлектронике процессы эпитаксии занимают одно из ведущих мест, увеличивая выход годных изделий в планарных технологиях в 4–5 раз (до 97–98 %). Используется для наращивания кремния, германия, карбида кремния, соединений $A^{III}B^V$, формирования сложных полупроводниковых структур, сверхрешеток.

По природе взаимодействия эпитаксиальные процессы «подложка – растущая кристаллическая фаза» подразделяют на следующие виды:

– автоэпитаксия (гомоэпитаксия) – процесс наращивания вещества, одинакового по структуре и химическому составу (отличие может быть в уровне легирования);

– гетероэпитаксия – процесс наращивания вещества, отличающегося по химическому составу, но подобного по структуре с подложкой;

– хемоэпитаксия – процесс ориентированного наращивания вещества, являющегося продуктом взаимодействия подложки и исходной фазы; слой отличается по химическому составу от подложки и среды, но закономерно продолжает структуру подложки;

– реоаксия – наращивание кристаллического слоя в условиях, близких к равновесным, на подложке как механическом носи-

теле (ни структура, ни химический состав подложки не соответствуют наносимому веществу).

По химической природе вещества в период переноса эпитаксиальные процессы бывают *прямыми* (вещество переносится без промежуточных реакций: вакуумное испарение, сублимация, молекулярная эпитаксия) и *непрямыми* (вещество переносится, вступая в химическую реакцию и образуя промежуточную фазу: пиролиз, окисление, восстановление, диспропорционирование, химический синтез).

По агрегатному состоянию исходной фазы все эпитаксиальные процессы делятся на 1) газофазные (парофазные) – газофазная эпитаксия; 2) жидкофазные – жидкофазная эпитаксия; 3) эпитаксия в системе пар – жидкость – кристалл (ПЖК, жидкая фаза представляет собой тонкую промежуточную пленку расплава Cu, Ag, Au, Fe); 4) эпитаксия в твердой фазе (процесс сводится к перекристаллизации вещества в поверхностном слое твердой фазы или к синтезу его в поверхностном слое с последующей перекристаллизацией).

Механизм процесса эпитаксии. Существуют несколько физических моделей эпитаксиального роста. Впервые теория ориентированного роста на подложке (теория псевдоморфизма) была предложена в 1949 г. Франком и Ван-дер-Мерве. Согласно этой теории система «слой – подложка» имеет минимальную энергию при близком соответствии параметров решеток первого молекулярного слоя растущей фазы и подложки. Предпочтительно более полное соответствие. По мере роста кристалла деформация роста уменьшается. Образуется переходный слой (псевдоморфная фаза). Последующие слои имеют неискаженную решетку, а роль подложки нивелируется.

В дальнейшем экспериментально было показано, что ориентированный рост возможен и в том случае, когда параметры решетки материала подложки и слоя сильно различаются, даже если они относятся к разным сингониям. Объясняется это (по одной из гипотез) формированием двойников на границе раздела «слой – подложка».

Согласно современным представлениям главную роль в процессе зарождения и роста новой фазы играет структура реальной поверхности подложки.

Процесс эпитаксии имеет несколько стадий:

- 1) перенос реагентов к поверхности подложки;
- 2) адсорбция реагентов;
- 3) поверхностные реакции и поверхностная диффузия;
- 4) десорбция побочных продуктов реакции;
- 5) перенос побочных продуктов в основной поток.

Как правило, скорость процесса лимитируется либо поверхностными реакциями (кинетический режим), либо диффузионными процессами (диффузные ограничения). В процессах с диффузными ограничениями растут совершенные по структуре и однородные по составу слои. В условиях кинетического режима слои имеют сильно развитую поверхность с мозаичной структурой.

Начальная стадия роста эпитаксиального слоя состоит в формировании на поверхности системы зародышей критического радиуса. Зародыши от кластеров (скоплений атомов) отличаются тем, что они воспроизводят кристаллическую решетку осаждаемого вещества. Двумерные зародыши формируются уже при пересыщении порядка 1 %. Далее атомы, молекулы, кластеры исходной фазы, осаждаясь на подложке, мигрируют по ней, закрепляясь у зародышей, увеличивая их размеры, образуя островковую структуру. Островки сливаются в сплошной слой. Наибольшая скорость роста эпитаксиальных слоев наблюдается на плоскостях подложки с большими индексами Миллера (границы быстрого роста). Для кубической решетки это грани [130] и [140]. По мере роста эти грани уменьшаются по площади и исчезают, уступая место другим граням. При этом эпитаксиальный слой меняет свою ориентацию относительно подложки, причем это может происходить несколько раз за время роста пленки.

8.8.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Одним из передовых методов получения многослойных полупроводниковых систем, гетероструктур и тонких пленок с конт-

ролем толщины на атомном уровне является метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). МЛЭ представляет собой результат фантастического усовершенствования достаточно старого способа нанесения пленок путем испарения вещества в вакууме. В методе МЛЭ тонкие (толщиной от нескольких нанометров) упорядоченные слои формируются на нагретой монокристаллической подложке в сверхвысоком вакууме (до 10^{12} атм.). Высокая температура способствует быстрой миграции атомов по поверхности, в результате чего атомы занимают строго определенные положения, ориентированные относительно подложки, – происходит эпитаксиальный рост кристаллической пленки. Основным блоком установки МЛЭ является ростовая камера, в которой испарение материалов осуществляется из эффузионных (эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия) ячеек – нагреваемых до высокой температуры полых цилиндров с крошечным отверстием в крышке. В одной ростовой камере может располагаться несколько испарителей, каждый из которых предназначен для нанесения одного вещества. Испаряемый материал осаждается на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством. Температура нагревателей подбирается таким образом, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Нагреватели располагаются так, чтобы максимумы распределений интенсивности пучков пересекались на подложке. Подбором температуры нагревателей и подложки получают пленки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью заслонок, расположенных между нагревателем и подложкой. Использование этих заслонок позволяет резко прерывать или возобновлять попадание любого из молекулярных пучков на подложку.

Кроме испарителей, в ростовой камере находятся системы анализа растущей пленки, например масс-спектрометр для анализа состава остаточной атмосферы в камере или дифрактометр отраженных электронов, контролирующей структуру формируемых пленок.

В настоящее время большинство установок для МЛЭ состоят из автоматизированных модулей, которые подразделяются на технологические и вспомогательные. Технологические модули предназначены для проведения определенного технологического процесса – очистки подложек, осаждения пленок, анализа формируемых структур и т. д. Вспомогательными являются, например, модуль загрузки-выгрузки, модуль предварительной откачки и обезгаживания вакуумных камер и пр. Входящие в состав комплекса МЛЭ модули соединяются между собой шлюзовыми устройствами и системой перемещения подложек и образцов из одного модуля в другой без нарушения вакуума.

Основными преимуществами метода являются низкая температура процесса и высокая точность управления уровнем легирования. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие слои. Легирование при использовании данного метода является безынерционным (в отличие от эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования. Большие размеры, сложность конструкции, высокая стоимость (до десятков миллионов долларов) делает комплексы молекулярно-лучевой эпитаксии лидерами века нанотехнологий.

8.8.2. Газофазная эпитаксия

Газофазная эпитаксия не требует дорогостоящего оборудования и обладает высокой производительностью. Одной из ее разновидностей является эпитаксия с использованием металлоорганических соединений (МОС) и гидридов (ГФЭ МОС). Процесс проводят при сравнительно низких температурах роста с осуществлением прецизионной подачи исходных веществ, что позволяет обеспечить контролируемое легирование слоев и получать структуры в широком диапазоне составов твердых растворов с резкими концентрационными переходами. Особенность метода состоит в том, что в эпитаксиальном реакторе создается высокотемпературная зона, в которую поступает газовая смесь, содержащая разлагаемое соединение. В этой зоне протекает химическая реак-

ция и происходят выделение и осаждение вещества на подложке, а газообразные продукты реакции уносятся потоком газа-носителя. Для получения соединений $A^{III}B^V$ в качестве источника элемента группы III используют металлоорганические соединения, например триметилгаллий для синтеза GaAs и триметилиндий для получения InP или InGaP. В качестве источников элементов группы V служат газы арсин и фосфин.

8.8.3. Жидкофазная эпитаксия

Жидкофазная эпитаксия в основном применяется для получения многослойных полупроводниковых соединений, таких как GaAs, CdSnP₂. Готовится шихта из вещества наращиваемого слоя, легирующей добавки (может быть в виде газа) и металла-растворителя, имеющего низкую температуру плавления и хорошо растворяющего материал подложки (Ga, Sn, Pb). Процесс проводят в атмосфере азота и водорода (для восстановления оксидных пленок на поверхности подложек и расплава) или в вакууме (предварительно восстановив оксидные пленки). Расплав наносится на поверхность подложки, частично растворяя ее и удаляя загрязнения и дефекты. После выдержки при максимальной температуре ≈ 1000 °C начинается медленное охлаждение. Избыток полупроводника осажается на подложку, играющую роль затравки. Существуют три типа контейнеров для проведения эпитаксии из жидкой фазы: вращающийся (качающийся), пенального типа, шиберного типа.

8.8.4. Автоэпитаксия кремния

В настоящее время большинство микросхем создается на базе автоэпитаксиальных слоев кремния или эпитаксиальных слоев кремния на сапфире. Наиболее распространены процессы в газовой фазе (хорошая управляемость, воспроизводимость, однородность, большие площади). Концентрация примесей может быть изменена в широких пределах. Недостаток – наблюдаемое перераспределение примесей на границе «слой – подложка». Он устраняется формированием активной зоны прибора в объеме эпитаксиального слоя.

Промышленными методами получения автоэпитаксиальных слоев кремния являются хлоридный и силановый.

В основе хлоридного метода лежит многостадийная реакция восстановления тетрахлорида кремния водородом

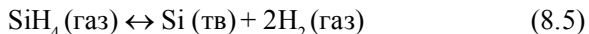


Процесс проводят в горизонтальных или (чаще) вертикальных реакторах при термостатировании в проточной системе. Парогазовая смесь образуется при пропускании H_2 через испаритель с SiCl_4 . Максимальный выход кремния происходит при $T = 1479 \text{ K}$ и мольном соотношении H_2 к SiCl_4 как 200 : 1. Скорость роста пленки зависит от ориентации подложек (минимальная для грани [111] и несколько больше для грани [110]).

Для легирования слоя бором и фосфором применяют BBr_3 (BCl_3), PCl_4 . Их упругость паров близка к упругости пара SiCl_4 , а для высокоомных слоев используют легирующую добавку SbCl_3 .

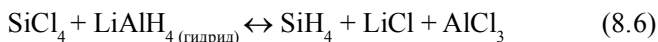
Надежными способами получения легированных слоев кремния является газоразрядный и электроискровой. На платиновые электроды помещают GaP, GaAs, GaSb, LaB_6 . Далее возбуждают электроискровой разряд. Соединения разлагаются в атмосфере водорода с образованием PH_3 , AsH_3 (стибин), B_2H_6 (диборан). Галлий уносится газовым потоком. Иногда используют специальные стандартные смеси указанных газов с концентрацией от 0,01 до 5 об. %. Хлоридный метод не позволяет получать высокоомные слои вследствие загрязнения слоя летучими примесями.

Силановый метод получения эпитаксиальных слоев кремния основан на пиролизе моносилана. В последние годы он начинает играть ведущую роль. Метод позволяет получать высокоомные однородные слои кремния. В его основе реакция разложения силана при $T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$:



Так как в силановом методе температура ниже, чем в хлоридном, то уменьшается диффузия примесей в слой. Реактор для эпи-

таксиального роста обычно совмещают с установкой синтеза моно-силана. Его получают двумя путями: по реакции



или



Силан – безцветный газ, самовоспламеняющийся при контакте с воздухом. При добавлении 5 об. % H_2 или Ar теряется способность к самовоспламенению. $T_{\text{кип}} = 161 \text{ K}$, $T_{\text{затв}} = 88,3 \text{ K}$, $P_{\text{крит}} = 48,3 \text{ атм}$. Хранят в баллонах при 60 атм. Оптимальная концентрация SiH_4 в реакторе 0,04 об. %. Оптимальная температура процесса 1050–1100 °С. Скорость роста пленки в этих условиях ~ 0,8 мкм/мин, концентрация допантов PH_3 , AsH_3 , B_2H_6 до 10^{-4} об. %.

8.8.5. Гетероэпитаксия кремния

Гетероэпитаксия Si на диэлектрических подложках (лейкосапфир, BeO) – одно из перспективных направлений в технологии ИМС, т. к. в этом случае естественным путем решается проблема изоляции элементов схемы на подложке (быстродействие микросхем возрастает на два порядка, увеличивается также плотность и радиационная стойкость микросхем).

В качестве подложки наиболее распространен монокристаллический лейкосапфир. Он теплопроводен, имеет высокую диэлектрическую проницаемость, выращивается диаметром до 30 см. Однако сапфир имеет неполное соответствие с кремнием по постоянной решетки и коэффициенту термического расширения.

При осаждении на сапфире лучшие результаты дает именно силановый метод получения. Хлоридный метод менее пригоден, так как химические реагенты взаимодействуют с сапфиром. Большое внимание уделяется качеству подготовки подложки – полировке, отжигу при 1500–1600 °С и травлению. При этом удаляется поверхностный слой толщиной 8–10 мкм. Перед процессом эпитаксии подложку еще раз травят в водороде:



Первый монослой кремния образуется в результате замещения алюминия в сапфире на атомы кремния.

Недостатки силанового метода:

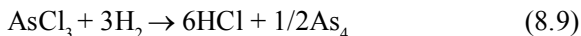
- загрязнение эпитаксиального слоя алюминием и кислородом;
- неоднородность свойств по толщине слоя.

8.8.6. Эпитаксия полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и ТРЗ на их основе

Эпитаксия полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов замещения на их основе проводят из газовой фазы для различных систем преимущественно хлоридного или хлоридно-гидридного состава. Наиболее распространена и дает высококачественную эпитаксию система $Ga-AsCl_3-H_2$. Используются также системы $GaAs-HCl-H_2$, $GaCl_3-As-H_2$, $GaAs-H_2O-H_2$.

Реактор имеет 3 зоны нагрева:

- Зона I: температура 425 °С (зона мышьяка)



- Зона II: температура 800 °С (зона галлия)



Одновременно расплав насыщается мышьяком.

- Зона III: температура 750–900 °С (зона подложки)

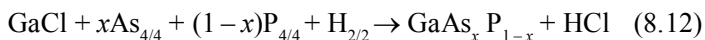


Скорость роста пленки зависит от ориентации подложки. При этом грани роста по уменьшению скорости можно расположить в ряд: $v_{111} > v_{211} > v_{311} > v_{100}$.

Для получения GaP, GaAs P_{1-x} , GaInP; GaInPAs в качестве легирующих добавок используют AsH_3 , PH_3 .

Ограничением в применении гидридов является их способность к самовозгоранию, взрыву, а также высокая токсичность. Поэтому их используют в разбавлении ~ 1–5 об. % с Ar или H_2 .

При получении твердых растворов замещения $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ в зоне осаждения идет реакция



Фосфор и мышьяк образуются при разложении их гидридов при 900 °С. Изменяя соотношение парциальных давлений AsH_3 и PH_3 , можно плавно регулировать состав ТРЗ. Это имеет особое значение при выращивании твердых растворов на подложках из GaAs, для которого есть несоответствие параметров решеток. Поэтому переходный слой формируют из ТРЗ с малым содержанием фосфора. Донорную смесь (S, Se) вводят за счет добавки H_2S , H_2Se в водороде, а акцепторную – в виде паров цинка.

Перспективно использование металлоорганических соединений галлия: триметилгаллия $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, триэтилгаллия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, диэтилхлорида галлия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClGa}$. Преимущество металлоорганики заключается в обеспечении высокой гомогенизации газовой фазы, упрощении аппаратурного оформления и возможности получения высоких электрофизических характеристик слоев.

Тот же способ применяют для получения ТРЗ GaAs с Al. Эпитаксиальные слои GaN получают в системе Ga–HCl– NH_3 –Ar(He): сначала при 800–850 °С получают GaCl (по реакции $\text{Ga} + \text{HCl}$), далее в зоне осаждения при 1050–1100 °С идет реакция



В качестве подложки используют лейкосапфир.

Светоизлучающие структуры на основе GaN получают в одном процессе: сначала наносят слой нелегированного материала, затем слой, легированный цинком.

Для получения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и их ТРЗ, особенно GaAlAs и GaInP, ряд параметров имеет эпитаксия в жидкой фазе. К ним относятся:

- возможность роста фазы при любой комбинации температур и составов вблизи линии ликвидуса;
- отсутствие необходимости в стехиометрических составах расплавов;

- управление толщиной слоя с высокой точностью, так как меньше скорость его роста;
- уменьшение плотности дислокаций слоев;
- упрощение утилизации отходов (в частности, дорогого галлия).

Методы жидкофазной эпитаксии соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и их ТРЗ можно подразделять на 2 группы:

А – методы направленной кристаллизации (процесс идет из жидкой фазы определенного состава (при снижении скорости роста, так как отсутствует подпитка реагентов);

Б – методы программируемой зонной перекристаллизации (процесс идет при постоянной скорости процесса за счет введения подпитки).

Для методов группы «А» характерна неоднородность распределения примесей. Для методов группы «Б» примеси распределяются в слое равномерно.

Растворителем, как правило, является жидкий металлический галлий. Выбор его обусловлен максимальной криоскопической постоянной материала. Легирующие примеси вводят непосредственно в расплав. Температурно-временной режим эпитаксии схематически изображен на рис. 8.8.

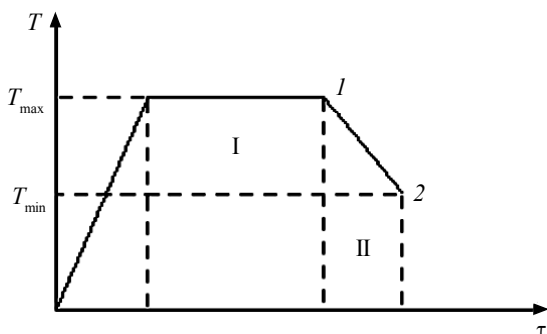


Рис. 8.8. Температурно-временной режим жидкофазной эпитаксии соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$:

I – область насыщения раствора; II – область кристаллизации; 1 – контакт подложки с расплавом; 2 – удаление расплава с подложки

При получении многослойных структур используют расплавы, входящие в контакт с подложкой, различного состава.

8.8.7. Эпитаксия карбида кремния

Карбид кремния – один из основных материалов для силовой, опто- и СВЧ-электроники. Эпитаксиальное наращивание карбида кремния проводят из газовой или жидкой фазы.

• Э п и т а к с и я SiC из газовой фазы

1. Сублимационная перекристаллизации технического SiC в атмосфере аргона (2000–2200 °С) или в вакууме (1800–1900 °С). Подложка отделена от источника тонкой газопроницаемой графитовой диафрагмой и имеет температуру на 50–60 °С ниже. Возникающее пресыщение (3–4 %) достаточно для эпитаксиального роста.

2. Пиролиз метилтрихлорсилана (CH₃)Cl₃Si при 1200–1500 °С по реакции



В качестве подложек используют кремний, карбид кремния. Легирование проводят добавлением N₂, B₂H₆, BF₃ или AlCl₃, Al(C₂H₅)₃. Так как SiC имеет несколько политипов, эпитаксия из газовой фазы в целом не обеспечивает политропную однородность.

• Э п и т а к с и я SiC из жидкой фазы

Здесь используют метод движущегося растворителя. На кристаллическую подложку и на кристалл-источник вакуумным напылением наносят приблизительно 100мкм-й слой растворителя, в качестве которых используют металлы: Co, Fe, Ni, Cr, Ag, но лучшие результаты дают Sc, Pr, Dy, Tв (растворимость SiC в РЗЭ может достигать при 1850 °С 30–60 %).

Оба кристалла складывают в сэндвич, помещают в графитовый нагреватель с градиентом температуры ($T_{\text{ист}} > T_{\text{подл}}$). Перенос вещества происходит диффузией через слой растворителя. Примеси Al, Ge, введенные в растворитель, обеспечивают *p*-тип проводимости (обычно материал имеет *n*-тип).

8.9. Химические методы осаждения пленок

К химическим вневакуумным методам осаждения пленок относят электрохимическое осаждение, анодное электрохимическое окисление, пиролитическое осаждение, химическую металлизацию, гидрохимическое осаждение. Эти методы получения пленок отличаются от предыдущих тем, что рабочей средой в них является ж и д к о с т ь.

8.9.1. Электрохимическое осаждение

Метод электрохимического осаждения пленок известен давно. В микроэлектронике электрохимическое осаждение не является альтернативой термическому и ионно-плазменному напылению, а дополняет их и сочетается с ними. Метод широко используется для нанесения разного рода гальванических покрытий (никелирование, хромирование и т. п.). В основе электрохимического осаждения лежит процесс э л е к т р о л и з а. Так, если требуется осадить медь, используются растворы ее солей с различными добавками для улучшения качества покрытия. Этим методом получают также пленки никеля, золота, серебра, некоторых других металлов. Аппаратура для проведения процесса весьма проста и состоит из анода и катода, погруженных в соответствующий электролит. Металл осаждается на катоде, и соотношение между весом осаждаемого материала и параметрами процесса можно выразить с помощью первого и второго законов электролиза, которые гласят:

- 1) масса осажденного материала пропорциональна количеству электричества, прошедшему через раствор;
- 2) масса материала, осажденного при прохождении через раствор одинакового количества электричества, пропорциональна его электрохимическому эквиваленту.

При осаждении металлической пленки подложку следует использовать в качестве катода. Если подложка является диэлектриком или имеет низкую проводимость, на нее предварительно наносят тонкий металлический подслоя. Подслоя можно нанести методом термического или ионно-плазменного напыления. Большое

преимущество электрохимического осаждения перед напылением состоит в гораздо большей скорости процесса, которая легко регулируется изменением тока. Поэтому основная область применения электрохимического осаждения в микроэлектронике – это получение сравнительно толстых пленок (10–20 мкм и более). Качество (структура) таких пленок хуже, чем при напылении, но для ряда применений они оказываются вполне приемлемыми.

8.9.2. Анодное электрохимическое окисление

Электрохимическое (анодное) окисление – это процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов и полупроводников при анодной поляризации в растворах. По сравнению с другими способами получения собственных оксидов на поверхности металлов (термическое, химическое оксидирование), электрохимическое окисление имеет ряд преимуществ. В частности, анодное окисление является одним из наиболее удобных способов (а в некоторых случаях, по-видимому, и единственно возможным) получения тонких оксидных пленок в неравновесных условиях. Механизм анодного окисления связан с переносом металла и кислорода через растущий оксидный слой под действием электрического поля, возникающего в пленке при приложении напряжения, и реакциями фазообразования на внутренних и внешних границах оксида.

Технология процесса электрохимического окисления наиболее разработана для Al, Ta, Nb, а также Ti, Zr, Hf, W, Bi, Sb. На этих металлах можно получить достаточно толстые (до 5000 Å), плотные, однородные оксидные пленки, обладающие хорошими антикоррозионными свойствами и высоким электросопротивлением. Состав и толщина таких слоев определяются условиями окисления. К числу других преимуществ анодирования относятся большая скорость окисления и возможность управления процессом путем изменения тока в цепи разряда. Качество оксидных пленок, получаемых данным методом, выше, чем полученных другими методами.

8.9.3. Пиролитическое осаждение

Среди химических методов получения пленок в последнее время широкое развитие получил метод пиролитического осаждения, или метод спрей-пиролиз, заключающийся в распылении на разогретые подложки аэрозолей, включающих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов. Нагреватель подложки должен обеспечивать стабильность температуры в пределах 100–250 °С при попадании раствора на поверхность подложки. В результате на подложке протекает термоактивированная реакция с образованием оксидов, халькогенидов металлов и других соединений. Применяя данный способ, следует учитывать, что солевые компоненты, в силу разной устойчивости к нагреванию, могут дефрагментировать либо еще на подлете к подложке, и тогда часть компонентов будет оседать уже в виде твердых частиц и агломератов, либо подвергаться пиролизу только после достижения микрокапель заданной температуры субстрата-носителя. Такое явление может приводить к снижению химической и фазовой гомогенности пленок. Введение в рабочие растворы растворимых полимеров позволяет снизить отрицательное влияние указанных факторов, так как в этом случае температуры разложения солей нивелируются. Спрей-пиролиз используется для получения однородных пленок, имеющих стехиометрический состав, на больших подложках со сложной геометрией. Метод является наиболее простым и дешевым из известных методов получения покрытий, а также привлекателен ввиду относительно высокой скорости осаждения (более 1000 Å/с) и не требует вакуума.

8.9.4. Химическая металлизация

Метод химического восстановления (химическая металлизация) заключается в том, что металлические покрытия получают путем восстановления ионов металла из водных растворов, содержащих восстановитель. В последние десятилетия химический способ нанесения покрытий находит применение для металлизации диэлектриков, придавая поверхности электропроводящие

свойства. В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем на поверхности металла. Окисление восстановителя и восстановление ионов металла протекают с заметной скоростью только на металлах, проявляющих автокаталитические свойства. Это означает, что металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует в дальнейшем реакцию окисления восстановителя. Такой способностью обладают никель, кобальт, железо, медь, серебро, золото, палладий, родий, рутений, платина, олово, свинец, индий. Если осаждаемый металл не проявляет автокаталитические свойства, то реакция восстановления ионов металла протекает во всем объеме раствора и приводит к образованию металлического порошка. Для химического осаждения металлов используют различные восстановители: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низкой степени окисления (Fe, Sn, Ti, Cr, Co). Выбор восстановителя определяется главным образом природой осаждаемого металла. Так, например, окисление формальдегида при комнатной температуре катализирует медная поверхность, поэтому формальдегид широко применяют в процессах химического меднения. Гипофосфит в качестве восстановителя используют для получения никелевых и кобальтовых покрытий, так как именно эти металлы обладают в достаточной степени автокаталитическими свойствами.

Для придания каталитических свойств поверхности ее подвергают специальной обработке – а к т и в а ц и и. Существуют различные способы активации, сущность которых заключается в нанесении металла-катализатора на покрываемую поверхность. Наиболее распространенный способ активации включает две последовательные операции, получившие название сенсibilизирования и активирования. Сенсibilизирование (повышение чувствительности) чаще всего проводят путем обработки поверхности раствором SnCl_2 . При активировании, суть которого в обработке сенсibilизированной поверхности растворами каталитически активных металлов, наибольшее распространение получили растворы Pd(II). В настоящее время разработаны способы получения по-

крытый химическим восстановлением более 20 различных металлов, также ряда бинарных и тройных сплавов: Ni–P, Ni–B, Ni–Co–P, Ni–Mo–B, Ni–Cr–P, Ni–Sn–P, Ni–Cu–B и др.

8.9.5. Гидрохимическое осаждение

Метод гидрохимического осаждения используют в первую очередь для получения пленок халькогенидов и оксидов металлов. Одним из центров его разработки является Уральский федеральный университет, где исследования по формированию тонких пленок сульфидов и селенидов металлов на межфазных границах начались более 60 лет назад с пионерских работ проф. С. Г. Мокрушина. Образование пленки на поверхности подложки происходит в результате реакции взаимодействия между растворимой солью металла и халькогенизатором, в качестве которого обычно выступают халькоамины. Реакция, как правило, протекает в щелочной среде. В качестве обязательного компонента реакционной системы является присутствие комплексообразующих агентов, обеспечивающих регулирование скорости образования твердой фазы. Варьируя начальные условия процесса – концентрацию реагентов, порядок их смешения, температуру, можно получать пленки, различные по толщине, структуре, составу и физическим свойствам. Для осаждения фоточувствительных растворов в состав рабочих растворов ванн должны входить различные добавки, такие как гидразин, сульфит натрия, перекись водорода и пр. Использование гидрохимического синтеза за счет его коллоидно-химической природы обеспечивает получение пересыщенных по замещающему компоненту твердых растворов замещения сульфидов и селенидов металлов. Это позволяет расширить круг новых полупроводниковых материалов с востребованными функциональными свойствами.

9. ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ОБРАБОТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство полупроводниковых материалов получают в виде цилиндрических монокристаллических слитков неправильной формы (для кремния – диаметром до 150 мм, длиной до 1000 мм). Для изготовления дискретных полупроводниковых приборов и ИМС в качестве исходных заготовок используют дисковые срезы слитков (пластины) или вырезанные из них детали квадратной, округлой или другой формы, называемые к р и с т а л л а м и.

9.1. Резка полупроводниковых материалов

Толщина полупроводниковых пластин после резки составляет обычно 0,2–0,7 мм, площадь поверхности от 0,1 до 25–35 см² (для ПЗС). Далее пластины шлифуют и полируют различными методами обработки. К качеству подготовленных к использованию пластин предъявляются очень жесткие требования:

- толщина по площади не должно отличаться больше, чем на ± 3 мкм;
- точность ориентации кристаллографической плоскости пластины не хуже 10° для кремния и 13° для германия (наиболее часто режут по плоскости [111] в биполярной и плоскости [100] в МДП-технологии);
- плоскопараллельность не больше ± 1 мкм по всему диаметру;
- отсутствие механических нарушений слоя;
- глубина рельефа поверхности не должна быть больше $\pm 0,025$ мкм.

Ориентацию кристаллов по кристаллографической грани осуществляют двумя способами:

1) рентгенографическим, основанным на определении максимальной интенсивности рассеянного излучения от плоскости отражения; время анализа 15–30 мин, точность $\pm (3-5)$ мин; используются стандартные рентгеновские аппараты;

2) оптическим, основанным на изменении отражения излучения от фигур травления на поверхности полупроводника; каждая кристаллографическая плоскость имеет свою форму ямок травления (Δ – для грани [100], ∇ – для грани [111]). При отклонении плоскости от кристаллографической оси симметрия ямок нарушается, их очертания искажаются.

Точность оптического метода ± 3 мин для кремния и ± 15 мин для германия. Метод относительно прост и не занимает много времени. Для проведения анализа используются специальные промышленные установки.

• Методы резания слитков на пластины могут быть следующие: дисками с алмазосодержащей крошкой, стальными пластинами или проволокой.

Кромка диска с алмазосодержащей крошкой насыщена техническими алмазами диаметром 20–40 мкм (0,2–0,5 карата на один диск). Скорость вращения диска при резании 800–1200 об/мин. Скорость резания до 20 мм/с (скорость подачи 10–50 мм/мин). Ширина реза обычно в 2,5–3 раза больше толщины диска (отходы полупроводникового материала достигают 40–45 %). Обеспечивается шероховатость по 7–8-му классу. К недостаткам метода следует также отнести относительно большую толщину механически нарушенного слоя. Отечественные промышленные установки для резки – «Алмаз-4» для пластин диаметром 75 мм, «Алмаз-6М» – для пластин диаметром 100 мм.

При резке кристаллов стальной пластиной или проволокой используют абразивную суспензию. Применяют проволоку диаметром 0,1–0,5 мм из вольфрама или сплава его с молибденом. Скорость реза составляет 100–200 мм/ч. Из-за малой возможной ширины реза метод используют для малых диаметров булей: 30–40 мм.

Разделение пластины на кристаллы проводят различными способами: скрайбированием, ультразвуковой абразивной обработкой, электроэрозионной обработкой, лучевой обработкой.

- **С к р а й б и р о в а н и е** – процесс нанесения на пластины царапин (рисок), которые являются линиями концентраций механических напряжений, с последующей ломкой пластины на отдельные заготовки. Риски наносят с помощью алмазного реза.

Преимущества метода: простота, высокая производительность, малая ширина реза, исключаются потери материала. Качество скрайбирования зависит от толщины пластины, формы режущей кромки реза, нагрузки на него, угла наклона, положения риски по отношению к кристаллографическим направлениям. Отношение ширины кристалла к его толщине должно быть не меньше 5–6. Лучшие результаты получаются на тонких пластинах. Скорость на установках скрайбирования составляет 2–3 м/мин. Ломка пластины делается валиком на мягкой подложке или в результате консольного изгиба. Усилие ломки прикладывается всегда со стороны, противоположной стороне скрайбирования. Точность шага ± 10 мкм.

- **У л ь т р а з в у к о в а я а б р а з и в н а я о б р а б о т к а**. Колебания от УЗ-генератора передаются на концентраторы, куда крепят инструмент. В место контакта инструмента с пластиной подают абразивную суспензию. При колебании инструмента в жидкости возникают кавитационные явления. В момент схлопывания пузырьков газа частицы абразива получают большую кинетическую энергию и, ударяясь о полупроводник, разрушают его. На качество реза влияет профиль инструмента, размер частиц абразива и их концентрация, мощность генератора и т. д. Время реза кристалла кремния 5×5 мм толщиной 1 мм составляет 1,5–2 мин.

- **Э л е к т р о э р о з и о н н а я (э л е к т р о и с к р о в а я) о б р а б о т к а**. В искровом разряде (пластина – анод, инструмент – катод) разрушение анода происходит за счет его разогрева до температуры кипения. Точность реза выше, чем в УЗ-методе.

- **Л у ч е в а я о б р а б о т к а**. Может быть электронно-лучевой и лазерной. При электронно-лучевой обработке скорость реза 1–1,5 м/с при точности реза ± 1 мкм за счет фокусировки электрон-

ного луча до пятна площадью 10^{-7} см² (облученность 10^9 Вт/см²). Температура при резке может возрасти до 6000–7000 К. Материал при этом практически не загрязняется, так как процесс проводят в высоком вакууме. Лазерный луч имеет фокальное пятно диаметром 1 мкм (облученность 10^{13} Вт/см²), температура достигает 10 000 К. Среда и материал могут быть любыми, исключены механические напряжения и повреждения. Кратковременность воздействия лазерного луча (10^{-8} с) исключает изменение структуры и состава полупроводника вблизи зоны резания.

9.2. Шлифование и полирование полупроводниковых пластин

Шлифование и полирование полупроводниковых пластин проводят для улучшения плоскостности, подгонки под определенные размеры, получения требуемого класса чистоты поверхности. Процессы осуществляют с помощью абразивных материалов.

Шлифование проводят алмазом, порошками В₄С (карбид бора), SiC, α -Al₂O₃ (корунд).

Полирование проводят тонкодисперсными порошками Cr₂O₃, SiO₂, оксидов и карбидов редкоземельных элементов.

(Для справки: твердость по Моосу у алмаза – 10; В₄С – 10; SiC – 9,5; Al₂O₃ – 9,2; Cr₂O₃ – 7–8; Si – 7; Ge – 6; GaAs – 4,5.)

Обозначения абразивов: А – алмаз природный, АС – алмаз синтетический, КБ – карбид бора, КЗ – SiC (зеленый), КЧ – SiC (черный), ЭБ – электрокорунд, КЗМ-14 – SiC зеленый с диаметром частиц 14 мкм. Для алмазных порошков указаны верхние и нижние пределы размеров. АСМ-3/2 – алмаз синтетический с размерами частиц от 3 до 2 мкм. Пасты на основе абразивов могут быть водорастворимыми (В) и мазеобразными (М).

Шлифование позволяет получить 3–12-й класс поверхности. Проводят его микропорошками с диаметром частиц от 28 до 3 мкм или алмазными шлифовальными кругами зернистостью от 120 до 5 мкм. Процесс ведут на твердых шлифовальных дисках из чугуна, стали, стекла.

Полирование проводят на мягких подложках из фетра, велюра, батиста, пропитанных абразивными пастами на жировой основе с диаметром частиц абразива от 3 до 0,25 мкм. Класс чистоты обработки соответствует 10-му и выше. Более высокий класс чистоты дают Cr_2O_3 , ZnO_2 , SiO_2 . Разновидностью является химико-механическое полирование (в состав суспензии входят соли меди и фторсодержащие вещества). Максимальная скорость удаления кремния при полировании имеет место при скорости вращения диска ~ 1500 об/мин.

Шлифование кремния и ряда других полупроводников обычно проводят в 2–3 этапа, а полирование – в 2 этапа:

- предварительное шлифование карбидом кремния 14 мкм до 6–7-го класса чистоты, при этом удаляется около 50 мкм материала со скоростью 1,5 мкм/мин;

- основное шлифование карбидом кремния 10 мкм до 8–9-го класса чистоты, при этом удаляется около 30 мкм материала со скоростью 1,0 мкм/мин;

- окончательное шлифование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ М5 до 10-го класса чистоты, при этом удаляется около 20 мкм материала со скоростью 0,17 мкм/мин; алмазные круги сокращают время шлифования в 2,5 раза, и процесс проводят в 2 этапа (АС-120 до 11-го класса);

- предварительное полирование микропорошками АМ-3 и АСМ-3 на батисте до 13-го класса (удаляется 25 мкм со скоростью 0,7–1 мкм/мин);

- окончательное полирование микропорошком АМ-1 (АСМ-1) или пастами АП-1 на искусственной замше до 14-го класса чистоты (удаляется 5 мкм со скоростью 0,8–1 мкм/мин).

Поверхности 13–14-го класса, как правило, контролируются интерференционным способом с помощью измерительного интерференционного микроскопа Линника (МИИ-4).

9.3. Химическая обработка поверхности полупроводников

Химическая обработка полупроводников предназначена для очистки и стабилизации их поверхности, контроля качества полупроводникового материала, профилирования поверхности, создания определенного рельефа поверхности. В процессе химической обработки полупроводника происходит его травление. Процесс травления имеет в своей основе окислительно-восстановительную реакцию, в ходе которой происходит образование растворимых комплексных соединений полупроводника.

В составе каждого травителя присутствует как минимум два компонента: окислитель и растворитель (комплексообразователь). Окислителями выступают минеральные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4), пероксиды (H_2O_2 , Na_2O_2), соли ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaClO). Растворителями служат растворы HF , HCl , KOH , NaOH и др.

В состав травителей также могут входить замедлители (HAc и другие карбоновые кислоты, снижающие степень диссоциации минеральных кислот) и ускорители (Br_2 , I_2 , HBr , HI , KBr , NaI – дополнительные активные окислители полупроводника), а также модификаторы вязкости (глицины, гликоли, ПАВы).

• Травители для германия

1. Травители на основе перекиси водорода (пергидроля) H_2O_2 . Являются интегральными, их воздействие на полупроводник не зависит от типа кристаллографической плоскости. Состав – водный раствор пергидроля, в котором H_2O_2 является окислителем, а H_2O – растворителем. Работает при нагревании. Скорость травления максимальна при $[\text{H}_2\text{O}_2] = 14$ об. %. При более высокой концентрации пергидроля поверхность экранируется слоем германия. Ускоряют процесс травления добавки HF или NaOH . Все пероксидные травители активны в свежеприготовленном состоянии.

2. Травители на основе смеси кислот HNO_3 и HF . Обеспечивают получение интегрально гладких поверхностей. Травитель СР-4 имеет состав 25 мл HNO_3 + 15 мл HF + 15 мл HAc + 0,3 мл Br_2 . После приготовления выдерживается 30 мин для активизации.

Время травления 60–80 с. Полирующий эффект различен для кристаллографических плоскостей. По скорости травления плоскости располагаются в ряд: $v_{110} > v_{100} > v_{111}$.

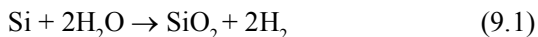
3. Серебряный травитель. Отличается селективностью. Состав: 1 ч. HNO_3 + 2 ч. HF + 2 ч. 50%-го раствора AgNO_3 . Селективность обеспечивается гальваническим действием ионов Ag^+ . Осаждающееся серебро удаляется промывкой цианидными растворами. Замена серебра на медь дает так называемый медный травитель.

4. Йодные травители (А, В, С). А и С – полирующие травители. Состав травителя С – 150 ч. HNO_3 + 60 ч. HF + 120 ч. HAc + 0,5 ч. I_2 . Скорость травления германия $\sim 0,3$ мкм/с. Травитель В имеет скорость травления намного ниже ($\approx 0,04$ мкм/с).

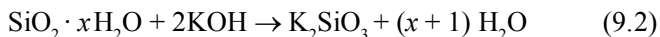
• Травители для кремния

В микроэлектронике используют несколько травителей для кремния различного состава и назначения.

1. Щелочные травители. Представляют собой 1–30%-е водные растворы КОН или NaOH. Температура травления 50–100 °С, время травления 1–5 мин. Механизм процесса травления основан на окислительно-восстановительной реакции



Образующийся гидратированный гидроксид кремния растворяется в щелочном растворе



Максимальная скорость травления достигается в 1–1,5 М КОН при 100 °С.

Недостатки травителя: загрязнение поверхности щелочными металлами, негладкий рельеф поверхности.

2. Травители на основе смеси кислот HF и HNO_3 . Используются для химической полировки кремния (травитель СР-8, травитель Уайта), выявления границ *p-n*-переходов (травитель СЗ-4А). Максимальная скорость травления кремния достигается при соотношении кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 1 : 4,5$. Для повышения стабильности поверхностных свойств кремния в травитель добавляют 1%-й рас-

вор бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Изменяя концентрацию бихромата, можно делать как шероховатую, так и зеркально-гладкую поверхность.

- Травители для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}$

К наиболее распространенным травителям для $\text{A}^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}$ принадлежит бромметанольный травитель, который содержит от 5 до 20 об. % Br_2 в метаноле CH_3OH . Механизм его действия полностью не установлен. Травление сопровождается сильным газовыделением, поэтому Br_2 вводят в травитель по каплям. Скорость травления зависит от концентрации введенного брома. Для полировки GaP особенно хорошие результаты дает травитель, состоящий из 3 частей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 1 части Br_2 .

Для эпитаксиальных слоев GaN , AlN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ используют горячие растворы смеси кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 . Для установления дислокаций и структурных нарушений полупроводника используют селективные травители: $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$; $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$.

- Травители для соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{V}^{\text{VI}}$

Для травления соединений на основе $\text{A}^{\text{II}}\text{V}^{\text{VI}}$ применяют смеси соляной кислоты с перекисью водорода $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, хромового ангидрида и азотной кислоты $\text{CrO}_3-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

- Травители для соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{VI}}$

Травление соединений на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{VI}}$ наиболее эффективно в смеси $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$; водных растворах ферроцианида калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и трехзамещенного цитрата натрия Na_3Cit .

- Травители для SiC

Из-за высокой химической стойкости для травления SiC используются расплавы щелочей KOH (NaOH) при температуре 900°C , буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) при температуре $800-1000^\circ\text{C}$, а также смеси $\text{KOH}-\text{KNO}_3$ при температуре $600-750^\circ\text{C}$. Время травления 2–10 минут.

- Электрохимическое травление

Наличие внешнего источника тока упрощает регулирование процесса травления полупроводников. Полупроводники в этом случае выступают в качестве положительно заряженного электро-

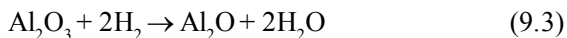
да. Электролитами являются растворы солей KF-KCl , KF-HCl , KF-HNO_3 , $\text{HF-H}_2\text{O}$. Высокое качество полировки поверхности кремния получается, например, при электрохимическом травлении 10–15%-м раствором HF в одно- или многоатомных спиртах (глицерин). Возможна локализация процесса электрохимического травления с помощью фотозонда. Генерация носителей заряда в освещенном месте повышает скорость травления полупроводника.

• Парогазовое травление

Парогазовое травление используют для кремния, GaAs , GaP и других полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Температура процесса составляет 1123–1523 К. При этом обеспечивается максимально достижимая чистота поверхности материала. Парогазовое травление совместимо в одном реакторе с другими технологическими процессами (эпитаксией, окислением). Реагентами выступают 1–5%-е газы и пары F_2 , Cl_2 , Br_2 ; HF , HCl , HBr , HJ , H_2S , H_2O , фреонов в водороде, аргоне, других инертных газах. Для кремния наиболее часто используется смесь $\text{HCl} + \text{H}_2$ при рабочей температуре 1500 К. Скорость травления достигает 0,25 мкм/с. Скорости травления различных граней отличаются при этом более, чем в два раза

Для травления GaAs используют смесь паров HCl и H_2O или смесь $\text{H}_2\text{O-H}_2$ при 1000 К. Продукты травления полупроводника GaCl , AsCl_3 или Ga_2O , As_2O_3 , As_4 летучи.

Поверхность лейкосапфира травится в потоке водорода при 1800 К. После механической обработки необходимо удалять слой материала толщиной 10–15 мкм. При этом протекает реакция



Качество парогазового травления выше химического, но для его проведения требуются высокие температуры, которые могут вызвать тепловую генерацию дефектов полупроводника.

• Ионно-плазменное травление

Ионно-плазменное травление – это процесс контролируемого удаления материала под действием ионов низкотемпературной плазмы в среде инертных или активных газов. В технологических процессах формирования полупроводниковых структур он обес-

печивает получение субмикронных размеров профиля в микроэлектронике, микромеханике и нанотехнологиях.

• Плазменное травление

Плазменное травление имеет самое высокое разрешение, широкий диапазон скоростей 1,0–10 мм/с и может использоваться для самых различных материалов (Si, SiO₂, Al₂O₃, Al и др.), не требует очистки поверхности после травления, легко автоматизируется. Недостаток процесса – сложность технологического оборудования. Плазмохимическое травление используется для изотропного травления широкого спектра материалов микроэлектроники или плазменной очистки с минимальным ионным повреждением поверхности.

9.4. Методы очистки поверхности

Существуют различные методы очистки поверхности полупроводников: погружение в промывную жидкость, промывка в протоке, кипячение, обработка в парах, полив с применением ультразвуковой или ионно-плазменной обработки. Наиболее эффективным видом является очистка в протоке жидкости с применением ультразвуковой обработки. Выбор метода очистки зависит от типа загрязнений.

Физические загрязнения (1–100 мкм) удаляются механическим способом (беличьими кисти, обдув струей инертного газа). Ионные загрязнения удаляют промывкой в деионизованной воде, обработкой в кислотах, растворах комплексообразователей, бомбардировкой ионами инертных газов. Органические загрязнения удаляют ультразвуковой промывкой в нагретом органическом растворителе, кипячением в органическом растворителе (бензол, толуол, спирты, кетоны, их смеси).

Для очистки пластин кремния в планарной технологии используют следующие технологические операции очистки поверхности после механической обработки:

- многократное кипячение в органических растворителях (последний раз в растворителе, имеющем квалификацию «осч»);
- кипячение в HNO₃;

- УЗ-обработка дважды (в смеси H_2SO_4 и ацетона 1 : 1);
- промывка в протоке деионизованной воды;
- сушка при центрифугировании или под струей очищенного воздуха.

Для сохранения чистоты поверхности полупроводниковых пластин их перемещение в цехе проводят во фторопластинных касетах под слоем деионизованной воды. Хранят обработанные пластины в герметических боксах при избыточном давлении инертного газа или покрывают тонким слоем химически стойкого лака.

В полупроводниковом производстве применяют дистиллированную и деионизованную воду. Дистиллят используют в неотвечественных операциях для предварительной промывки. При этом к его качеству предъявляют следующие требования: удельное сопротивление 10^5 – $3 \cdot 10^5$ Ом · см, перманганатная окисляемость в пересчете на O_2 меньше 12 мг/л, содержание кремниевой кислоты в пересчете на $SiO_3^{2-} < 10$ мг/л.

Деионизованная вода может иметь марки А, Б и В. Воду марки В получают из исходной путем предварительной подготовки и деионизации на установках централизованной очистки воды с помощью катионовых и анионовых фильтров. Воду марки Б получают из воды марки В путем финишной деионизации и очистки от частиц размером более 0,2 мкм. Вода марки А имеет высшую степень чистоты, ее получают из воды марки Б путем финишной деионизации с применением систем стерилизации, микрофилтрации, ультрафилтрации и обратного осмоса.

Требования к воде марки В: удельное сопротивление выше $5 \cdot 10^6$ Ом · см, перманганатная окисляемость в пересчете на $O_2 < 2,5$ мг/л, содержание кремниевой кислоты в пересчете на SiO_3^{2-} меньше 0,05 мг/л.

Требования к воде марки Б: удельное сопротивление выше $17 \cdot 10^6$ Ом · см, окисляемость $< 0,6$ мг/л, содержание кремниевой кислоты меньше 0,01 мг/л.

Для воды марки А предъявляются следующие требования: удельное сопротивление выше $18 \cdot 10^6$, перманганатная окисляемость $< 0,2$ мг/л, содержание кремниевой кислоты также не должно пре-

вышать 0,01 мг/л. Содержание меди в воде марок А и Б должно быть не более 0,002 мг/л, а минимальный размер частиц не превышать 1 мкм.

9.5. Фотолитография (операции, материалы)

Центральное место в современной технологии изготовления изделий микроэлектроники занимают процессы фотолитографии. Именно развитие фотолитографии послужило основой для создания планарных технологий, и она чаще всего определяет возможность получения того или иного полупроводникового прибора, особенно в том случае, когда размеры элементов топологии прибора, а также толщины его активных слоев близки к критическим, т. е. предельным, для современного уровня развития микроэлектроники. В технологическом производстве БИС процессы фотолитографии на разных уровнях повторяются 10–12 раз.

Фотолитография – это процесс формирования на поверхности подложки (или основания изделия) элементов приборов микроэлектроники с помощью чувствительных к высокоэнергетическому излучению (ультрафиолетовому свету, электронам, ионам, рентгеновским лучам) покрытий, способных воспроизводить заданное взаимное расположение и конфигурацию этих элементов. Такие чувствительные к излучению покрытия называют **фоторезистами (ФР)**.

В фотолитографии используют **позитивные и негативные фоторезисты**. Это сложные многокомпонентные системы, изменяющие свою растворимость при облучении. При облучении негативного ФР в нем протекают процессы, приводящие к потере растворимости. После обработки проявителем удаляются только необлученные участки пленки. В результате на подложке возникает негативное изображение фотошаблона. При облучении позитивного ФР в нем протекают процессы, приводящие к появлению функциональных групп, изменяющих характер растворимости. Проявителем удаляются только облученные участки (позитивное изображение фотошаблона). К позитивным относится, например, фоторезист ФП-383.

Фоторезисты являются материалами, которые должны удовлетворять следующему набору противоречивых требований: обладать высокой чувствительностью к действию актиничного излучения, высокой стойкостью к плазмохимическому травлению, малой дефектностью, высокой контрастностью, низкой чувствительностью к изменению параметров фотолитографического процесса (т. е. большой технологической широтой) и т. п. Чаще всего выбор состава ФР определяется необходимостью поиска компромиссного решения, приводящего к оптимальному для данной технологии набору свойств. Для грамотного их использования необходимо глубокое понимание физико-химических механизмов формирования резистных масок.

Основной тенденцией в развитии современной микроэлектроники является изготовление изделий с элементами субмикронных размеров. В настоящее время существует два успешно развивающихся направления: фоторезисты с химическим проявлением и фоторезисты с формированием первичного изображения в тонком светочувствительном слое (технология TFI).

На рис. 9.1 показана схема фотолитографического процесса.

Фотолитографическое производство является сравнительно дорогим. Так, например, производство одного современного фотошаблона стоит около 1 млн долларов, а время службы таких шаблонов не превышает 1–2 недели. Затраты на фотолитографию составляют около 1/3 всех затрат на производство изделий электронной техники.

Типичный литографический процесс состоит из следующих обязательных стадий.

1. Очистка поверхности подложки и подготовка к получению на ее поверхности резистного рельефа (*priming*). В современном литографическом процессе этот этап состоит из механической (в том числе и ультразвуковой) обработки, химических обработок, удаляющих органические загрязнения, плазмохимического травления тонких слоев (если это допустимо для активных слоев).

2. Нанесение слоя фоторезиста на поверхность подложки и его сушка. Обычно эту операцию осуществляют при помощи нанесе-

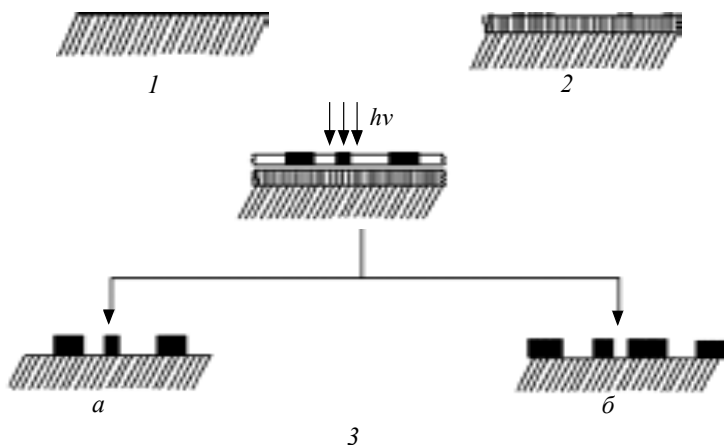


Рис. 9.1. Схема типичного фотолитографического процесса:
 1 – подложка; 2 – нанесение фоторезиста; 3 – проявление: а – позитивная резистная маска, б – негативная резистная маска

ния капли фоторезиста на быстро вращающуюся подложку, закрепленную на роторе центрифуги. При скорости вращения ротора 2000 об/мин разброс по толщине фоторезиста на подложке составляет $\pm 10\%$, при 6000–8000 об/мин – порядка $\pm 2\%$. Иногда используют нанесение фоторезиста из его аэрозоля. Сушка необходима для удаления остатков растворителя. Правильный выбор режимов сушки позволяет уменьшить дефектность слоя и улучшить воспроизводимость результатов фотолитографии.

3. Избирательное экспонирование фоторезиста УФ-светом. Такую операцию можно осуществить облучением светочувствительного слоя через фотошаблон. Засветку слоя фоторезиста проводят УФ-лучами от ртутной лампы через плотно прижатый к нему фотошаблон или маску. Время экспонирования должно выдерживаться с высокой точностью.

4. Термическая обработка облученного резистного слоя. При такой обработке улучшаются функциональные характеристики резистных масок, прежде всего их контрастность при проявлении.

5. Проявление изображения в слое резиста (например, избирательное удаление экспонированных участков в случае позитивных резистов или избирательное удаление неэкспонированных участков в случае негативно работающих резистов) является центральной стадией фотолитографии. Оно чаще всего определяет функциональные характеристики резистных масок, а также технологические параметры фотолитографии. При проявлении используется разница в устойчивости экспонированных и неэкспонированных участков слоя фоторезиста по отношению к действию проявляющего химического вещества (агента) или физического воздействия (например, нагревания). Чаще всего в качестве проявителей используют растворы щелочей.

6. Термическая обработка полученной резистной маски для улучшения ее эксплуатационных характеристик. Такая обработка повышает прежде всего резистные свойства фоторезиста, а также его дефектность.

Часто процесс фотолитографии дополняется еще двумя стадиями.

7. Модификация поверхностных слоев материала подложки (вытравливание объемных структур, легирование материала подложки, нанесение на открытые участки подложки различных материалов и т. д.) через сформированные на ее поверхности резистные маски. Чаще всего такие операции проводят в жидкостном проявителе или в газовой плазме.

8. Удаление резистной маски с поверхности подложки (заготовки полупроводникового прибора). Ранее эту стадию проводили при помощи обработки резистной маски в сильных окислителях. Однако за последние 20–30 лет практически все производители компонентов микроэлектроники перешли на использование травления в плазме ионизированного газа.

В зависимости от вида излучения, использованного для избирательного облучения резистной пленки, различают собственно фотолитографию, электронную, рентгеновскую и ионную литографии.

Получение заданной конфигурации элементов прибора обеспечивается использованием фотошаблонов. Ф о т о ш а б л о н –

это точное (1 : 1) изображение составных элементов микросхемы на фотопленке или фотопластинке. Фотошаблон может быть негативным или позитивным. В последнее время наиболее распространены хромированные фотошаблоны, рисунок на которых обеспечивается за счет напыления тонкой пленки хрома (выдерживает 200–300 совмещений). Получение требуемой конфигурации может быть обеспечено различными методами.

1. Метод «свободных» масок. Основан на экранировании подложки с помощью обособленно изготовленного экрана из тонкой фольги (максимальное разрешение 12 мкм, минимальный размер воспроизводимой структуры – 60 мкм).

2. Контактная фотолитография. Основана на использовании фотошаблона, который плотно прижимают к покрытой слоем фоторезиста подложке, после чего экспонируют. Одновременно предъявляются высокие требования к совмещению рисунка на подложке и на фотошаблоне.

3. Проекционная фотолитография – изображение фотошаблона проецируется на пластину через специальный объектив (максимальное разрешение – 0,4 мкм, минимальный размер структуры 2–3 мкм).

Причиной разработки литографических процессов с использованием электронного, рентгеновского и ионного излучений служит необходимость увеличения разрешающей способности процесса вплоть до получения элементов с субмикронными размерами менее 0,2 мкм. Поскольку перечисленные выше виды излучения имеют меньшую, чем УФ-свет, длину волны, неточности при экспонировании ими чувствительных слоев за счет волновой природы излучения существенно меньше.

В э л е к т р о н л и т о г р а ф и и для облучения фоторезиста используется электронный пучок в вакууме. Типичное разрешение элементов структуры 0,2 мкм, минимальная структура 1,0 мкм. В настоящее время электронная литография осваивает размеры в интервале 0,04–0,08 мкм.

Хотя уровень разрешающей способности электронной литографии является впечатляющим, тем не менее она обладает одним

чрезвычайно серьезным недостатком – низкой производительностью. Наилучшее разрешение реализуется при избирательном сканировании электронным пучком материала резиста. Но процесс этот является очень медленным, а значит, и малопроизводительным. Использование для ускорения экспонирования так называемого «векторного способа», т. е. набора изображения экспонированием широким (чаще всего – квадратным) пучком электронов, приводит к большей производительности. Однако при этом возникают проблемы точного совмещения границ экспонированных участков.

Следующим этапом развития литографии является рентгеновская литография. Рентгенолитография использует для облучения рентгеновское излучение ($\lambda \approx 10^{-3}$ мкм). Она обладает большей по сравнению с электронной литографией производительностью, но источники для получения мощных пучков рентгеновских лучей слишком сложны. Кроме того, использование их порождает проблемы, связанные с обеспечением мер радиационной безопасности для персонала, а также с получением рентгеновских шаблонов. Обычно в качестве их используются кремниевые или полиимидные основания с нанесенным на них прецизионным рисунком из золота, вольфрама или тантала. Но они слишком подвержены разрушению. Следующей серьезной проблемой применения рентгеновского экспонирования в технологии изготовления изделий электронной техники является слишком низкая чувствительность большинства органических материалов к рентгеновскому излучению. Повышают чувствительность за счет введения в состав рентгеновского резиста соединений, содержащих атомы тяжелых элементов. Последнее приводит к загрязнению материала подложки и неисправимому изменению ее электрофизических свойств. Максимальное разрешение при рентгенолитографии 0,05 мкм, минимальная формируемая структура 0,4 мкм.

Ионная литография появилась сравнительно недавно, но именно ей принадлежит рекорд в получении изделий с минимальными размерами элементов. Другим ее преимуществом является то, что внедрение ионов в состав резистного слоя значи-

тельно увеличивает стойкость его к действию кислородной плазмы или реактивного ионного травления в кислороде. В этом случае проявлять изображение можно травлением в кислородной плазме. Однако при всех явных преимуществах этой технологии она имеет один решающий недостаток: интенсивность источников ионов с прецизионно сформированными пучками слишком мала.

По-видимому, наиболее оправданным в настоящее время является использование так называемой гибридной технологии экспонирования. В ней элементы с размерами до 1,5–2 мкм формируются методом фотолитографии, электронная и ионная литографии используются для формирования элементов лишь с прецизионными размерами. Поскольку доля элементов с малыми размерами обычно невелика, время производства изделий с использованием гибридной технологии является приемлемым.

Фотолитографические операции проводят в «чистых комнатах», расположенных внутри рабочих помещений. Воздух, подаваемый в «чистые комнаты», тщательно фильтруют, пропуская через волокнистые фильтры с высокой производительностью. Работать в чистых комнатах можно только в специальной одежде, изготовленной из мало пылящих материалов, в перчатках. Комплект одежды закрепляется за каждым работающим персонально. При работе в «чистых комнатах» нельзя делать резких движений, разговаривать.

Наиболее опасно присутствие в воздухе частиц размером менее 0,5 мкм, поскольку они могут долго находиться во взвешенном состоянии и оседать на подложки. Стандартом России установлено следующее разделение производственных помещений в зависимости от концентрации частиц размером менее 0,5 мкм в 1 л воздуха: 0,5, 35, 350, 1000, 3500, 10000 и 35000. В США приняты иные способы классификации «запыленности» рабочих помещений:

– комната класса 10 содержит в воздухе не более 300 частиц в 1 м³ (диаметр частиц 0,5 мкм);

– комната класса 100 – не более 3600 частиц в 1 м³ и т. д.

В общем случае номер класса в американской классификации – это число частиц размером 0,5 мкм в 1 кубическом футе (1 фут равен 0,3048 м).

Альтернативой использования чрезвычайно дорогих «чистых комнат» является разработка методов фотолитографии, все стадии которой проводятся в вакууме или газовой фазе. Такой метод литографии называют **вакуумной фотолитографией**.

10. МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ

Н а н о э л е к т р о н и к а – это область современной электроники, занимающаяся разработкой физических и технологических основ создания интегральных электронных схем и устройств с размерами элементов менее 100 нм.

10.1. Предпосылки перехода от микро- к нанoeлектронике

Для появления специального термина «нанoeлектроника», кроме чисто формального повода переименовать микроэлектронику при переходе от микрометровых топологических размеров к нанометровым, был целый ряд принципиальных причин, обусловленных развитием физики твердого тела. Одной из главных является стремление к миниатюризации изделий. Анализ развития технологии и производств традиционных интегральных схем на кремнии с полевыми и биполярными транзисторами в качестве основных активных элементов свидетельствует, что минимальный топологический размер для этих схем составляет около 100 нм. Плотность записи информации на магнитных и DVD-носителях подошла к физическому пределу из-за размерных ограничений в микротехнологиях.

Для дальнейшего уменьшения размеров элементов интегральных схем (менее 100 нм) необходима разработка новой элементной базы. Открытие новых физических явлений в нанометровых твердотельных структурах, таких как интерференция электронов,

создание электронных волноводов, нульмерных квантовых точек и т. д., позволило определить новые активные элементы интегральных схем, работающих на совершенно новых принципах. Кроме того, в 1970-х гг. был изобретен сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), позволяющий манипулировать с веществом на атомарном уровне и создавать объекты, составляемые из отдельных атомов. Термин «нанoeлектроника» логически связан с термином «микроелектроника» и отражает переход к элементам с размерами в нанометровой области. Этот процесс развития технологии отражает эмпирический закон Мура, который гласит, что количество транзисторов на кристалле удваивается каждые полтора-два года.

Основная задача нанoeлектроники – разработка:

- физических основ работы активных приборов с нанометровыми размерами, в первую очередь квантовых;
- физических основ технологических процессов;
- самих приборов и технологий их изготовления;
- интегральных схем с нанометровыми технологическими размерами;
- изделий электроники на основе нанoeлектронной элементной базы.

Принципиально новая особенность нанoeлектроники связана с тем, что для элементов наноразмеров начинают преобладать квантовые эффекты с появлением новой номенклатуры свойств. И хотя квантовые приборы на основе наноструктур еще не заменили обычные диоды, транзисторы и т. п., их потенциальные возможности оцениваются очень высоко. Так, нанокристаллы в нанокристаллических полупроводниковых пленках позволяют реализовать терабитную память. Это свойство, наряду с наблюдаемой фотолюминесценцией таких пленок, может быть принципиально важным для создания новейших приборов одноэлектронной и однофотонной нанoeлектроники. На основе твердотельных наноструктур разрабатываются новые квантовые структуры, которые станут элементами больших интегральных схем, способных с гигантской скоростью перерабатывать и хранить огромные объемы информации.

Областями применения наноматериалов являются высокоселективные и чувствительные оптические сенсоры, лазеры и лазерные дисплеи со значительно большей яркостью, одноэлектронные транзисторы для квантовых компьютеров, высокоэффективные солнечные элементы, полимерные наноструктуры, жидкокристаллические наноматериалы и т. п.

10.2. Понятие наноматериалов и их виды

Н а н о м а т е р и а л ы – это вид продукции nanoиндустрии, вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих существенное улучшение или возникновение совокупности качественно новых (в том числе ранее неизвестных) механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств данных материалов, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Размеры структурных элементов наноматериалов лежат в диапазоне от 1 до 100 нм. Проявление в наночастицах квантово-размерных эффектов приводит к резкому изменению их основных характеристик и свойств.

Наноматериалы делятся на компактные материалы и нанодисперсии; к первым относятся так называемые наноструктурированные материалы, т. е. изотропные по макросоставу материалы, повторяющимися элементами структуры которых являются группировки (области), имеющие размеры нескольких нанометров, иногда десятки нанометров и более; иными словами, наноструктурированные материалы состоят из непосредственно контактирующих между собой нанообъектов. В отличие от компактных материалов, нанодисперсии состоят из среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело), в которой распределены изолированные друг от друга нанообъекты. Расстояние между нанообъектами

в нанодисперсиях может меняться в достаточно широких пределах – от десятков нанометров до долей нанометра; в последнем случае мы имеем дело с нанопорошками, где нанобъекты разделены тонкими (часто монокристаллическими) слоями из легких атомов, препятствующих их агрегации.

Н а н о ч а с т и ц а – это квазинульмерный ($0D$) нанобъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины; как правило, наночастицы имеют сфероидальную форму; если в наночастице наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), то такие наночастицы называют нанокристаллитами. Наночастицы с выраженной дискретностью системы уровней энергии часто называют «квантовыми точками» или «искусственными атомами».

Согласно классификации, принятой на Международной конференции по нанотехнологиям, выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- нанокристаллы и нанокластеры.

По н а з н а ч е н и ю наноматериалы делят на функциональные, композиционные и конструкционные.

Получение наноразмерных структур относится к направлению н а н о т е х н о л о г и и. Принято выделять несколько основных разновидностей наноматериалов:

- консолидированные,
- нанополупроводники,
- нанополимеры,
- нанобиоматериалы,
- фуллерены и нанотрубки,
- наночастицы и нанопорошки,
- нанопористые материалы,
- супрамолекулярные структуры.

- Консолидированные наноматериалы – это компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые, например, методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

- Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть в изолированном, частично в смешанном (консолидированном) состоянии.

- Фуллерены и нанотрубки стали объектами изучения с момента открытия новой аллотропной формы углерода – кластеров C_{60} и C_{70} , названных фуллеренами. Более пристальное внимание новые формы углерода привлекли к себе, когда были обнаружены углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

- Наночастицы и нанопорошки представляют собой квазинульмерные структуры различного состава, размеры которых не превышают в общем случае нанотехнологической границы. Различие состоит в том, что наночастицы имеют возможный изолированный характер, тогда как нанопорошки – обязательно совокупный. Похожим образом нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

- Супрамолекулярные структуры – это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (вандерваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

По химическому составу и распределению фаз выделяют четыре типа структуры неполимерных наноматериалов: 1) однофазные, 2) статические многофазные с идентичными и 3) неидентичными поверхностями раздела и 4) матричные многофазные. Также выделяют три типа структуры по форме: 1) пластинчатую, 2) столбчатую и 3) содержащую равноосные включения.

10.3. Размерные эффекты

При уменьшении размеров частиц до 100 нм и меньше практически всегда наблюдается резкое изменение многих важных параметров и свойств вещества. В частности, сильно меняются такие привычные и ценные характеристики, как температура плавления, запрещенная зона, цвет, потенциал ионизации, механическая прочность, каталитическая активность, магнитные свойства. Короче говоря, многие физические параметры веществ, обычно считающиеся постоянными (справочными или константами), при уменьшении размеров частиц вдруг становятся не просто переменными величинами, а переменными очень сложного типа. Удобнее всего разделить проявляющиеся при малых размерах эффекты на внутренние и внешние. Первые отражаются на электронной структуре, а вторые – на объемных свойствах вещества. При этом нарушаются многие физические законы, справедливые в макроскопической физике. Например, закон Ома, известные формулы сложения сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении, каталитические, магнитные, оптические свойства. Так, существенно снижается температура плавления наночастиц металлов по сравнению с массивным образцом. Вода в нанопорах горных пород не замерзает до $-20\dots-30$ °С. Коллоидные растворы золота дают целую гамму цветов – от оранжевого (размер частиц меньше 10 нм) до синего (размер частиц около 40 нм).

Причина резкого изменения свойств материалов с уменьшением размеров частиц – в увеличении их удельной поверхности при соответствующем возрастании свободной энергии. Близкие к сферическим наночастицы обычно называют кластерами или нанокластерами. В них содержится конечное число атомов. При диаметре 100 нм частица содержит около 10^7 атомов. Число содержащихся в кластере атомов быстро снижается с уменьшением его диаметра. При диаметре в 10 нм кластер содержит около 1000 атомов, а при диаметре 1 нм лишь 13 атомов.

Наиболее вероятным вариантом уменьшения размеров частиц твердой фазы выступает постепенное изменение строения и плот-

ности слоев решетки, из чего естественным образом вытекает и некоторое изменение связанных с этим физических характеристик. Модификация волновых функций атомов в кристаллической решетке приводит к изменению таких важнейших параметров системы, как длина связи, молекулярная ориентация, коэффициенты атомарной и ионной подвижности, электрическая проводимость и даже коэффициент оптического преломления.

С уменьшением размера структурных составляющих доля поверхностных атомов в частицах или атомов на границах зерен неизменно растет. Оценочные значения радиусов частицы и доли поверхностных атомов в ней приведены в табл. 10.1.

Т а б л и ц а 10.1

*Оценочные значения радиусов частицы и доли
поверхностных атомов*

Доля поверхностных атомов, %	Радиус частицы, нм
0,01	29 999
0,10	2999
1,00	299
10,00	29
50,00	5

Как видно из табл. 10.1, наноструктуры и наноматериалы имеют большую долю поверхностных атомов на единицу объема. При диаметре частицы приблизительно 10 нм на поверхности оказывается около 50 % атомов. Очевидно, что в этом случае понятия поверхности и объема носят уже условный характер и, следовательно, ожидается последующее изменение физических и химических свойств материалов. Поверхностная энергия возрастает с ростом площади поверхности вещества. Так, при изменении размера частиц от сантиметра до нанометра, площадь поверхности и поверхностная энергия увеличиваются на семь порядков. Одной из главных проблем производства и обработки наноструктур является преодоление общей поверхностной энергии и управляемого ее снижения.

10.4. Внутренние размерные эффекты и их проявление

Внутренние размерные эффекты принято называть квантовыми. Они наблюдаются, когда геометрические размеры материала (малых частиц, диаметра проволоки, толщины пленки) становятся сравнимы с длиной волны де Бройля λ электронов:

$$\lambda = h/mv, \quad (10.1)$$

где h – постоянная Планка, m – масса электрона, v – скорость электрона.

В этом случае в кластере возникают дискретные энергетические уровни, похожие на те, которые соответствуют отдельным атомам. Электронная волновая функция оказывается связанной с частицей напоминающей молекулу кластера. Простейшая квантовая модель таких частиц описывает частицы, находящиеся в некотором квантовом «ящике».

Квантооразмерные эффекты вызваны квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трех направлениях. При ограничении бесконечного кристалла потенциальными барьерами или при создании границ возникают дискретные уровни квантования. Дискретный спектр может возникнуть в любом ограниченном потенциальными стенками объеме, но практически наблюдается только при достаточно малом размере тела. Квантооразмерные эффекты обусловлены волновой природой электронов.

Типичным примером квантооразмерного эффекта может служить двойная гетероструктура AlGaAs–GaAs–AlGaAs с двумерным электронным газом, где электроны, находящиеся в слое GaAs, ограничены высокими потенциальными барьерами AlGaAs, т. е. для электронов формируется потенциальная яма, описываемая дном зон проводимости двух материалов, малого размера (обычно порядка 10 нм) и возникают дискретные уровни, которые соответствуют движению электронов поперек слоя GaAs, хотя продольное движение остается свободным.

В наноразмерных областях поведение электронов определяется отражением электронных волн от границ раздела таких областей, интерференцией электронных волн, прохождением волн сквозь потенциальные барьеры. Этими явлениями объясняются кванто-размерные эффекты в наноструктурах, например квантование энергии электронов, пространственно ограниченных в своих перемещениях, прохождение электронов сквозь нанометровые диэлектрические слои, квантование сопротивления нанопроволок и др. Кроме увеличения минимальной энергии частицы, квантовый размерный эффект приводит также к квантованию энергии ее возбужденных состояний.

Длина волны де Бройля для электрона, движущегося в кристалле со скоростью v , имеет значение

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E_{\text{кин}}}}, \quad (10.2)$$

где m – эффективная масса электрона, $E_{\text{кин}}$ – его кинетическая энергия.

Свободными считаются электроны, которые могут не только перемещаться по кристаллу, но и изменять свою энергию под внешним воздействием. В металлах при не слишком высоких температурах свободными можно считать только электроны с энергиями вблизи ферми-уровня E_F . Поэтому для свободных электронов в металлах длина волны де Бройля с учетом массы электрона и ферми-энергии $8 \cdot 10^{-19}$ Дж согласно (10.2) составляет 0,55 нм.

В металлах средняя длина свободного пробега электронов даже при низких температурах обычно не превышает 10 нм, что меньше или порядка размеров типичных наноструктур. Поэтому квантование энергетических уровней в металлах не является существенным фактором (за исключением очень низких температур, когда расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями становится сравнимым с тепловой энергией).

Транспорт носителей заряда в полупроводниках характеризуется большой (до нескольких микрометров) средней длиной свободного пробега электронов. При комнатной температуре средняя

длина свободного пробега электронов при неупругом рассеянии достигает 50–100 нм в кремнии и около 120 нм в GaAs. Очевидно, что в наноструктурах из полупроводников баллистический транспорт легко реализуется. Более того, длина ферми-волны в полупроводниках достигает 30–50 нм. Когда размер структуры сравнивается с этими длинами, квантование энергии вследствие квантового ограничения становится существенным фактором, определяющим ее электронные свойства и транспорт носителей заряда. Поэтому формирование наноструктур для применения в электронике проводится преимущественно на полупроводниках.

При уменьшении размера наночастиц энергия между энергетическими переходами, а значит, и энергия квантов излучения увеличиваются. Согласно принципу Паули, на одном энергетическом уровне запрещается нахождение более двух электронов. Запирание электрона с эффективной массой m , по крайней мере в одном из направлений, в соответствии с принципом неопределенности приводит к увеличению его импульса. Соответственно увеличивается и кинетическая энергия электрона. Таким образом, квантовое ограничение сопровождается как увеличением минимальной энергии запертого электрона, так и дополнительным квантованием энергетических уровней, соответствующих его возбужденному состоянию. Все это приводит к тому, что электронные свойства наноразмерных структур отличаются от известных объемных свойств материала, из которого они сделаны.

В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. Количество направлений, в которых эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных низкоразмерных структур по трем группам: квантовые ямы (пленки), квантовые нити (провода) и квантовые точки.

К в а н т о в а я я м а – это двумерный ($2D$) объект. Это тонкий слой материала толщина которого d соизмерима с длиной волны де Бройля ($d \sim \lambda$). Система электронов в таком слое называется двумерным (или $2D$) электронным газом. Геометрически квантовая яма представляет собой структуру сэндвича, т. е. совмещен-

ную структуру трех плоскостей из разных полупроводниковых материалов. Ограничение движения электрона в этом случае происходит только в направлении, перпендикулярном плоскостям. В двух остальных направлениях ограничение движения отсутствует и электроны вдоль плоскостей двигаются свободно. Примерами квантовых ям с $2D$ -электронным газом могут служить проводящие каналы в униполярных транзисторах (МОП-структуры на кремнии) и узкозонные слои в гетероструктурах из соединений A_3B_5 для инжекционных лазеров. Системы близкорасположенных параллельных квантовых ям, между которыми возможно туннелирование электронов, составляют сверхрешетки.

К в а н т о в а я н и т ь (проволока) – это одномерный ($1D$) объект. Движение электронов ограничено вдоль осей y и z и не ограничено вдоль оси x . Потенциальная яма для свободных электронов в нити двумерна.

К в а н т о в а я т о ч к а – это нульмерный ($0D$) объект. Движение электронов ограничено во всех трех измерениях – x , y , z : например, нанокристаллики одного материала на поверхности растущего эпитаксиального слоя другого материала. Форма квантовой точки может отличаться от кубической. Потенциальная яма для квантовой точки трехмерна. Электроны как бы заперты в такой структуре. Если квантовую точку зарядить отрицательно, то в отсутствие внешних воздействий этот заряд будет сохраняться сколько угодно долго. Такие структуры предполагается использовать для элементов полупроводниковой памяти в будущих сверхбыстродействующих компьютерах.

Если энергия квантуется, то энергетический спектр электронов становится дискретным (квантовым). Знание плотности состояний $g(E)$ и вероятности их заполнения электронами позволяет установить распределение электронов рассматриваемой системы по квантовым состояниям и описать электрические, оптические и некоторые другие свойства системы. Электроны обладают полужелым спином. Поэтому вероятность заполнения ими квантовых состояний определяется статистикой Ферми – Дирака и подчиняется принципу Паули.

Разумеется, квантовые эффекты гораздо сильнее проявляются в небольших кластерах и очень часто перекрываются масштабными внешними эффектами. В некотором смысле можно считать, что нанокластеры представляют собой очень интересный промежуточный физический объект между отдельными атомами и объемными структурами.

Изменение работы выхода и потенциала ионизации. Минимальная энергия, необходимая для отрыва валентного электрона и перевода его в зону проводимости, зависит не только от заряда атомного ядра и положения электрона в атоме. Чем больше соседей вокруг атомов, тем легче оторвать электрон, ведь ядра соседних атомов тоже притягивают его к себе. Этот же вывод справедлив и для ионизации атомов. Когда число атомов в частице невелико, значительная их часть расположена на поверхности, а значит, среднее число ближайших соседей гораздо меньше того, которое соответствует кристаллической решетке платины. Ионизировать (оторвать электрон) атом тяжелее, если он находится в частице малых размеров, так как в среднем у такого атома мало ближайших соседей. Так для наночастиц железа при уменьшении числа соседних атомов с 20 до 3 потенциал ионизации (работа выхода) увеличивается с 5,3 до 6,5 эВ. Оказалось, что изменение работы выхода ($A_{\text{вых}}$) с диаметром частицы D можно довольно хорошо описать формулой

$$A_{\text{вых}} = A_{\text{вых}0} + 2Ze^2/D, \quad (10.3)$$

где $A_{\text{вых}0}$ – работа выхода для образцов обычных размеров, Z – заряд атомного ядра, e – заряд электрона.

Ширина запрещенной зоны ΔE в наночастицах зависит от размеров полупроводниковой частицы так же, как и работа выхода. При уменьшении размеров наночастиц ширина запрещенной зоны ΔE должна увеличиваться, а так как $\Delta E = h\nu$, то частота излучения полупроводниковых наночастиц с уменьшением диаметра частиц также увеличивается. Например, энергия возбуждения кремниевых квантовых точек составляет 2,0–2,5 эВ, что вдвое превышает оптическую ширину запрещенной зоны кри-

таллического кремния и сравнимо с ее величиной для арсенида галлия (1,5 эВ).

Изменение оптических свойств наночастиц в зависимости от их размера имеет довольно сложный характер. Рассмотрим эти изменения на нескольких примерах – от атома натрия до твердого компактного состояния. Атом натрия имеет хорошо разрешенный дублет D -линии с $\lambda = 589,0$ и $589,6$. Эти линии соответствуют переходу из основного состояния $2s_{1/2}$ к первым возбужденным состояниям $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. С ростом размера кластера исчезают индивидуальные линии и появляются одиночные широкие полосы, хотя оптический спектр дает информацию об индивидуальных особенностях структуры. В оптических спектрах кластера из 8 атомов натрия уже наблюдается одиночная широкая линия. Аналогичную линию будет иметь и кластер, состоящий из 105 или 106 атомов. Если твердый натрий получить в виде пленки, то в видимой области спектр становится бесструктурным.

Резонансный туннельный эффект в наноматериалах имеет исключительно квантовую природу и связан с волновыми свойствами электрона. Чем тоньше барьер геометрически и чем меньше разность между высотой барьера и кинетической энергией квантовой частицы, тем больше шансов у электрона пройти этот барьер. Механизм резонансного туннелирования таков: электрон, проникший в область между барьерами, надолго задерживается там, в результате многократного отражения от левого и правого барьеров существенно возрастает вероятность туннелирования. Резонансное туннелирование через полупроводниковые атомы, внедренные в более широкозонные слои, может приводить к значительному улучшению характеристик приборов.

Полупроводниковые сверхрешетки с нулевым электронным газом. Сверхрешетка – это периодическая структура, состоящая из тонких, чередующихся в одном направлении слоев полупроводников. Период сверхрешетки намного превышает постоянную кристаллической решетки, но меньше длины свободного пробега электронов. Такая структура обладает, кроме периодического потенциала кристаллической решетки, дополни-

тельным потенциалом, обусловленным чередующимися слоями полупроводников, который называют потенциалом сверхрешетки. Наличие потенциала сверхрешетки существенно меняет зонную энергетическую структуру исходных полупроводников. Полупроводниковые сверхрешетки обладают особыми физическими свойствами, главные из которых – это существенное изменение в сравнении с исходными полупроводниками энергетического спектра, наличие большого количества энергетических зон, очень сильная анизотропия (двумерность), подавление электронно-дырочной рекомбинации, концентрация электронов и дырок в сверхрешетке – перестраиваемая величина. Перечисленные особенности полупроводниковых сверхрешеток позволяют считать эти искусственные структуры новым типом полупроводников.

Наиболее распространенными являются композиционные и легированные сверхрешетки. Композиционные сверхрешетки представляют собой эпитаксиально выращенные чередующиеся слои различных по составу полупроводников с близкими параметрами решетки. В легированных сверхрешетках периодический потенциал образован чередованием слоев *n*- и *p*-типа одного и того же полупроводника. Эти слои могут быть отделены друг от друга нелегированными слоями. Для создания легированных сверхрешеток чаще всего используют GaAs. Лазеры на сверхрешетках будут иметь более высокие характеристики по сравнению со стандартными. В них ожидается одновременное проявление высокого дифференциального усиления и сверхнизкого значения пороговой плотности тока.

Кулоновская блокада туннелирования, имеющая место в наноматериалах, – это блокирование прохождения электронов через квантовую точку, включенную между двумя туннельными контактами, обусловленное отталкиванием электронов в контактах от электрона на точке, а также дополнительным кулоновским потенциальным барьером, который создает электрон, усевшийся на точке.

Гигантское магнитосопротивление. В основе этого эффекта в наноматериалах лежат два важных явления. Первое состоит в том, что в ферромагнетике электроны с одним

направлением спина рассеиваются гораздо сильнее, чем электроны противоположной поляризации (выделенное направление задает намагниченность образца). Второе заключается в том, что электроны, выходя из одного ферромагнитного слоя, попадают в другой, сохраняя свою поляризацию. Таким образом, в случае параллельной конфигурации слоев те из носителей, которые рассеиваются меньше, проходят всю структуру без рассеяния; а носители противоположной поляризации испытывают сильное рассеяние в каждом из магнитных слоев. В случае же антипараллельной конфигурации системы носители обеих поляризаций испытывают сильное рассеяние в одних слоях и слабое в других.

Одноэлектронные устройства. Благодаря явлению кулоновской блокады уже реализована возможность создания одноэлектронного молекулярного нанокластерного транзистора. Аналогично полевому полупроводниковому транзистору одноэлектронный транзистор имеет три электрода: исток, сток и затвор. В области между электродами располагаются два туннельных перехода, разделенных дополнительным металлическим или полупроводниковым электродом с малой емкостью, который представляет собой наночастицу или кластер нанометровых размеров, изолированный от электродов диэлектрическими прослойками, через которые при определенных условиях может происходить движение электрона. Управляя потенциалом на затворе, можно пропускать через кулоновские барьеры одиночные электроны.

Лазеры на квантовых ямах. Наиболее успешно наноразмерные структуры используются для создания лазеров. Чтобы превратить квантовую яму в лазер, нужно подсоединить ее к двум контактам, через которые электроны могут непрерывно поступать в рабочую область. Пусть через один контакт электроны поступают в зону проводимости. Далее, совершая скачки из зоны проводимости в валентную зону, они будут излучать кванты, т. е. порции электромагнитного излучения. Затем через валентную зону носители тока должны уходить на другой контакт. Лазеры на квантовых ямах обладают преимуществами по сравнению с обычными полупроводниковыми лазерами. Эти приборы очень

экономны: они питаются меньшим током, нежели другие полупроводниковые лазеры, и дают больше света на единицу, их можно перестраивать, управляя параметрами энергетического спектра.

10.5. Изменение объемных свойств наноматериалов

Внешние размерные эффекты проявляются как следствие изменения отношения поверхность/объем в наночастицах, учитывая, что свойства атомов на поверхности отличаются от объемных. Увеличение этого отношения приводит к постепенному изменению объемных свойств: температуры фазовых переходов, механических, электрических, магнитных, химических и др.

10.5.1. Зависимость теплоемкости, параметров кристаллической решетки, температуры фазовых переходов от размера частиц

При уменьшении размеров частицы изменяются ее термодинамические характеристики. Такие характеристики вещества, как теплоемкость, температура плавления, температура Дебая, зависят от динамики решетки, которая претерпевает существенные изменения, обусловленные особенностями наносостояния. Это происходит в первую очередь в силу существования значительного числа атомов вблизи поверхности наноматериала.

Т е м п е р а т у р а Д е б а я – это характеристическая температура твердого тела, выше которой возбуждены все колебания кристаллической решетки. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведет к увеличению амплитуд уже существующих, т. е. средняя энергия колебаний с ростом температуры растет. Это физическая константа вещества, характеризующая такие свойства твердых тел, как теплоемкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т. п. Температура Дебая приближенно указывает температурную границу, ниже которой начинают сказываться квантовые эффекты. При температу-

рах ниже температуры Дебая теплоемкость кристаллической решетки определяется в основном акустическими колебаниями и, согласно закону Дебая, пропорциональна кубу температуры. Так теплоемкость наночастиц никеля Ni диаметром 22 нм примерно в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при температуре 300–800 К. При температурах намного выше температуры Дебая справедлив закон Дюлонга – Пти, согласно которому теплоемкость постоянна. В наноматериалах, как показывают экспериментальные данные, температура Дебая по сравнению с крупнокристаллическими образцами уменьшается ввиду изменения вида и границ фононного спектра малого кристалла. Чем меньше радиус наночастицы, тем больше ее температура Дебая будет отличаться от величины, характерной для массивного кристалла. Для наночастиц серебра (10–20 нм) температура Дебая составляет 0,73–0,83 массивного образца.

Представления о микроструктуре нанокристаллических материалов во многом базируются на результатах рентгеновского изучения параметров решетки, внутренних напряжений, атомных смещений. По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением их формы, а также смещением их положения. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зерен и микродеформациями (дефектами упаковки) кристаллической решетки; форма и интенсивность отражений зависят от величины атомных смещений; смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решетки. Важные сведения об особенностях структуры дает фон, являющийся результатом теплового диффузного рассеяния, отсутствия порядка в расположении атомов при аморфизации вещества и диффузного рассеяния твердым раствором. Судя по экспериментальным данным, уменьшение размера зерен нанокристаллических материалов может приводить как к уменьшению, так и к увеличению параметров решетки. Более вероятным кажется уменьшение параметра решетки, которое может наблюдаться при размере кристаллитов менее 10 нм вследствие их сжатия.

Для точного определения периода решетки наночастиц пригодны лишь некоторые дифракционные линии: например, для кубических нанокристаллов рекомендуется использовать линию (220). Учет уширения этого дифракционного отражения показал, что в частицах серебра диаметром 3,1 нм и частицах платины диаметром 3,8 нм параметр решетки сокращается на 0,7 и 0,5 % соответственно по сравнению с массивными серебром и платиной. Уменьшение периода решетки от 0,405 нм для массивного образца алюминия до 0,402 нм для наночастицы диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии. Уменьшение размера кластеров меди до 0,7 нм приводит к сокращению параметра решетки на 2 % по сравнению с массивным металлом.

Температура плавления. Изменение температуры плавления металлов в зависимости от размера частиц, по-видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание многих исследователей. С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов. Для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при температуре 1340 К, к частицам размером 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 °С. Для объяснения этого используют термодинамическую и фононную модели. Из термодинамических соотношений это выражается формулой

$$\frac{T_{\infty} - T_d}{T_{\infty}} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H_{\text{ф.п}} \cdot r}, \quad (10.4)$$

где T_{∞} , T_d – температуры фазового перехода вещества в недиспергированном и диспергированном состоянии соответственно; $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – энтальпия фазового перехода.

Расчет по формуле (10.4) показывает, что температура плавления калия и серебра, имеющих справочные значения 336 К и 1233 К, при изменении размера частиц изменится довольно существенно (табл. 10.2).

С позиции термодинамики переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы жидкого слоя бесконечно малой тол-

*Изменение температуры плавления калия и серебра
с изменением размера наночастиц*

Размер частицы r , нм	$T_{пл}$	
	Калий	Серебро
100	279	1110
50	222	973
30	144	800
20	50	593

щины, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействие «жидкое – твердое» и изменяющим энергию системы. Понижение температуры плавления и испарения с увеличением дисперсности тем больше, чем выше ее значение в недиспергированном состоянии и величина поверхностного натяжения, а также меньше энтальпия фазового перехода. Следует сказать, что некоторые металлы с низкой температурой плавления после диспергирования в нормальных условиях будут находиться в жидком агрегатном состоянии. В связи с этим их поведение будет значительно отличаться. Согласно представлениям Линдемана (фононная модель), кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушая кристаллическую решетку, и твердое тело начинает плавиться. Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может приводить при одной и той же температуре к большим амплитудам колебаний, чем у атомов, находящихся в объеме частицы.

Некоторые нанокристаллические частицы являются материалами, в которых один металл включен в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может как понижаться по сравне-

нию с компактным материалом при изменении размера частицы, так и повышаться. Так, например, когда нанокристаллы индия включены в железо, температура плавления наночастиц понижается, но при их включении в алюминий – увеличивается. На рис. 10.1 показано, как изменяется температура плавления наночастиц из алюминия при уменьшении их размеров. Видно, что для частиц размером 4 нм температура на 140 °С меньше, чем у образца алюминия обычных размеров.

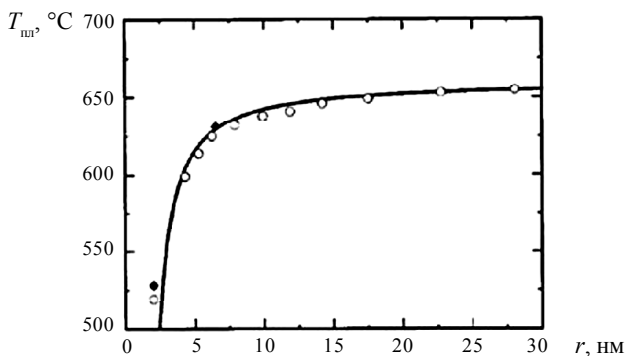


Рис. 10.1. Изменение температуры плавления алюминия в зависимости от размера наночастиц

Аналогичные зависимости получены для других металлов. Так, при уменьшении диаметра наночастиц из олова до 8 нм их температура плавления падает на 100 °С (от 230 до 130 °С). На поверхности всех кристаллов образуется пленка жидкости. Теоретические оценки и эксперименты показывают, что как только толщина жидкой пленки на поверхности кристалла начинает превышать 1/10 размеров кристалла, вся кристаллическая решетка разрушается и частица становится жидкой. Поэтому и температура плавления частиц постепенно падает с уменьшением их размера. Кстати, кристаллы льда не являются исключением. Беспорядочное расположение молекул воды на поверхности льда соответствует пленке жидкости, поэтому лед скользкий. Очевидно, что «легкоплавкость» наночастиц следует учитывать на любых нанопроизводствах.

Известно, например, что размеры современных элементов электронных микросхем находятся в нанодиапазоне. Поэтому понижение температуры плавления кристаллических нанобъектов накладывает определенные ограничения на температурные режимы работы современных и будущих микросхем.

Размер дисперсных частиц оказывает сильное влияние не только на процесс плавления, но и на процесс кристаллизации. Высокодисперсные капли разных жидкостей могут длительное время сохраняться в жидком состоянии при сильном переохлаждении. Для жидких металлов максимальное переохлаждение (ΔT_{\max}) капель диаметром 2–100 мкм составляет от 77 К для ртути до 309 К для никеля. Значительное переохлаждение наблюдается и для капель воды, органических жидкостей и расплавов солей.

10.5.2. Электрические свойства наноматериалов

В наномире изменяются и электрические характеристики. Оказалось, что сопротивление R цилиндрического резистора наноразмеров нельзя вычислять по известной формуле

$$R = \rho L/S, \quad (10.5)$$

где L – длина, S – площадь поперечного сечения, а ρ – удельное сопротивление материала резистора.

При этом иногда сопротивление R_0 нанорезисторов вообще не зависит от их размеров и вещества, из которого они сделаны, а определяется только двумя фундаментальными физическими константами: e – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и h – постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с) – и равняется

$$R_0 = h/(2e^2) = 12,9 \text{ кОм}. \quad (10.6)$$

Величину R_0 назвали квантом электрического сопротивления, имея в виду, что в наномире сопротивления всех резисторов одинаковы.

Квантование электрического сопротивления – это не единственная особенность проводимости в наномире. Оказалось, что иногда в нанорезисторе не выделяется джоулево тепло при прохождении

тока. Эту необычную проводимость, не зависящую от длины резистора, площади его поперечного сечения и не сопровождающуюся выделением теплоты, назвали баллистической. Этим названием подчеркивается, что электроны как искусно запущенные снаряды движутся через нанорезистор, не сталкиваясь с его атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Примером нанорезисторов, обладающих баллистической проводимостью, являются углеродные нанотрубки. Известно, что угол закручивания нанотрубки определяет ее электрические свойства. Открытие квантового (дискретного) характера проводимости углеродных нанотрубок было сделано, когда измеряли зависимость их сопротивления от длины, погружая их в ртуть. Диаметр нанотрубок составлял от 1,4 до 50 нм, а длина – от 1 до 5 мкм. Несмотря на такой большой разброс в размерах, сопротивление всех нанотрубок составляло около 12,9 кОм.

Ток переносится в проводнике электронами, образующими внутри него так называемый электронный газ. Среднеквадратичный импульс p одного из таких электронов можно найти из следующего соотношения для среднеквадратичной энергии E частицы идеального газа:

$$E = p^2/(2m_e) = 3kT/2, \quad (10.7)$$

где k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), m_e – масса электрона ($9,1 \cdot 10^{-31}$ кг). Подставляя $T = 300$ К, получаем $p = 10,6 \cdot 10^{-26}$ кг · м/с.

Известно, что каждую частицу можно представить себе в виде волны де Бройля с длиной волны $\lambda = h/p$. Для электрона проводимости в металле получаем $\lambda = 6,2$ нм. Это значит, что для углеродных нанотрубок диаметром несколько нанометров или меньше электрон будет проявлять главным образом волновые свойства. Через такие нанотрубки электроны будут проходить так же, как световые волны проходят через световоды. Таким образом, электричество в наном мире превращается в оптику, а джоулево тепло рассеивается только на границах, где нанотрубка соединяется, например, с проводником обычных размеров. Так как нагрев у нанотрубок отсутствует (теоретически), они способны пропускать токи огром-

ной плотности – более 10^7 А/см². Если бы углеродные нанотрубки обладали обычной (не баллистической) проводимостью, то при токах аналогичной плотности их температура выросла бы до 20 000 К, что гораздо выше температуры их сгорания (700 К). Существование баллистической проводимости дает возможность уменьшить размеры микросхем, так как теоретически наноразмерные элементы микросхем не должны нагреваться.

10.5.3. Магнитные и ферромагнитные характеристики наноматериалов

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Одной из таких особенностей является осцилляционная зависимость восприимчивости наночастиц парамагнитных металлов от напряженности магнитного поля. Кроме того, по причине малых размеров парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули. Так, например, магнитная восприимчивость наночастиц лития диаметром 3,2 нм в области высоких температур соответствует парамагнетизму Паули, а в области низких температур подчиняется закону Кюри. Размерная зависимость восприимчивости обнаружена на частицах селена и теллура размером от 1 до 1000 нм: уменьшение частиц селена приводит к росту диамагнетизма, тогда как магнитная восприимчивость теллура изменяется в противоположном направлении. Для магнитных свойств размерный эффект проявляется в значительном понижении точки Кюри (T_C) – температуры перехода от ферромагнитного состояния к парамагнитному. Для наночастиц железа, кобальта, никеля размером менее 10 нм точка Кюри находится на сотни градусов ниже, чем для макроскопических образцов. Магнитные размерные эффекты проявляются очень ярко у кластеров палладия. Макроскопические образцы палладия обладают парамагнетизмом, и их магнитная восприимчивость почти не зависит от температуры вплоть до температуры жидкого гелия. Магнитная восприимчивость гигантских кластеров палладия в несколько раз меньше магнитной воспри-

имчивости макроскопического металла, но они остаются парамагнитными. При значительном уменьшении размеров кластера (до десятков атомов палладия) они становятся диамагнитными. Размер дисперсных частиц влияет также на коэрцитивное поле. Коэрцитивное поле нанокластеров ($d < 4$ нм) железа почти нулевое.

Еще одно важное магнитное свойство высокодисперсных частиц – низкая магнитная анизотропия. В поликристаллических материалах минимальная магнитная анизотропия ферромагнетиков достигается при размерах зерен 10–20 нм. Потери при перемагничивании таких наноматериалов малы.

10.5.4. Оптические характеристики наносред

Из курса обычной оптики следует, что свет не может «чувствовать» нанообъекты, так как их размеры существенно меньше длины волны света $\lambda = 380\text{--}760$ нм. Согласно волновой теории света нанообъекты не должны иметь тени, и свет от них не может отражаться. Сфокусировать видимый свет на площади, соответствующей нанообъекту, тоже нельзя. Значит, и увидеть наночастицы невозможно. С другой стороны, световая волна все-таки должна действовать на нанообъекты, как и любое электромагнитное поле. Например, свет, упав на полупроводниковую наночастицу, может своим электрическим полем оторвать от ее атома один из валентных электронов. Этот электрон на некоторое время станет электроном проводимости, а потом опять вернется «домой», испустив при этом квант света, соответствующий ширине «запрещенной зоны» – минимальной энергии, необходимой для того, чтобы валентному электрону стать свободным. Другими словами, полупроводниковые наночастицы на свету могут становиться флюоресцентными, испуская свет строго определенной частоты, соответствующей ширине «запрещенной зоны». Оптическое возбуждение квантовых точек значительно усиливается. Этот эффект называется квантовым удержанием. Частота света, испускаемая этими частицами, уменьшается с увеличением их размера.

10.5.5. Механические характеристики дисперсных сред

Количественной характеристикой прочности материалов служит предельное напряжение (p , Н/м²), при котором происходит разрыв образца (стержня) при одноосном растяжении. Предельное напряжение определяется уравнением

$$p_c = f_c / \Omega, \quad (10.8)$$

где f – растягивающая сила, вызывающая разрыв; Ω – площадь поперечного сечения образца. Для образцов с достаточно большим поперечным сечением (диаметр $d > 0,1$ мм) прочность зависит только от химической природы вещества. Однако для тонких образцов, диаметр которых соответствует размеру дисперсных частиц, проявляется явный размерный эффект. Он заключается в том, что предельное напряжение увеличивается по мере уменьшения диаметра (d) стержней, волокон, частиц и т. д. Этот масштабный эффект иллюстрирует, например, зависимость прочности (p) стеклянных нитей от их диаметра (d):

d , мкм	22,0	16,0	12,5	8,0	2,5
p , Н/м ²	220	1070	1460	2070	5600

Приведенные данные показывают, что прочность тонких нитей резко возрастает по мере уменьшения их диаметра.

Основная физическая причина повышения прочности при уменьшении диаметра образца и размера зерна заключается в следующем. Предельное напряжение зависит не только от химической природы вещества, но и от различных дефектов структуры. Наиболее сильное влияние на механические свойства оказывают так называемые «линейные» дефекты – краевые и винтовые дислокации. Вероятность нахождения в образце дефекта, ответственного за его разрушение, тем ниже, чем меньше диаметр образца. Среднее расстояние между дислокациями в кристаллах составляет примерно 100 нм. Поэтому рост прочности характерен для образцов меньших размеров. Это положение легло в основу получения высокопрочных композитных материалов. Их основой служат очень тонкие

(«нитевидные») волокна, обладающие повышенной прочностью. В кристаллической решетке нанопроволоки практически отсутствуют дефекты (дислокации). Кроме того, поверхность нанопроволоки, имеющая чрезвычайно малый радиус кривизны (около 10 нм), сильно сжата и поэтому препятствует движению дислокации наружу, т. е. образованию микротрещины. Все это приводит к тому, что у нанопроволок почти отсутствует пластическая деформация, а предел прочности в десятки раз выше, чем у обычных образцов.

По расчетам прочность углеродной нанотрубки, исходя из силы химической связи С–С, составляет около 39 ГПа. Полученное значение довольно близко к максимальным экспериментально полученным величинам (63 ГПа) и, как и следовало ожидать, гораздо больше прочности самых прочных сортов стали (0,8 ГПа). Отметим, что у многостенных нанотрубок прочность будет в несколько раз выше.

Материалы, составленные из наночастиц, называют н а н о - с т р у к т у р н ы м и. Чтобы изготовить наноструктурную медь, лист обычной меди нагревают до высокой температуры, при которой с его поверхности начинают испаряться атомы меди. С конвективным потоком эти атомы движутся к поверхности холодной трубки, на которой они осаждаются, образуя конгломераты наночастиц. Образцы материалов, «слеplенные» из наночастиц, оказываются гораздо более прочными, чем обычные. Прямолинейному распространению микротрещин в наноструктурном материале и превращению ее в макротрещину мешают многочисленные границы наночастиц. Поэтому микротрещина натывается на границу одной из наночастиц и останавливается, образец остается целым. Прочность образца наноструктурной меди может в 10 раз превышать прочность обычной меди, состоящей обычно из кристаллов размером около 50 мкм. При малых деформациях сдвига частицы наноструктурных материалов способны чуть-чуть сдвигаться относительно друг друга. Поэтому их мелкоячеистая структура является более прочной не только при растягивающих деформациях, но и при изгибе, когда соседние слои образца по-разному изменяют свою длину.

10.5.6. Химические свойства наноматериалов

Изменение энергии Гиббса при изменении степени дисперсности следует из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики:

$$\Delta G_{\text{д}} = \pm \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r}, \quad (10.9)$$

где $V_{\text{м}}$ – мольный объем.

Уравнение (10.9) показывает, что приращение реакционной способности пропорционально $1/r$, или дисперсности системы. С уменьшением размера частиц возрастает их реакционная способность, а значит, происходит интенсификация химических взаимодействий. При достаточно высокой степени диспергирования горючей жидкости (в частности, до состояния тумана) кинетика процессов горения может стать безактивационной и будет носить взрывной характер. Повышение реакционной способности некоторых металлов в порошкообразном состоянии может сопровождаться их горением даже в бескислородной среде, например в атмосфере азота.

При уменьшении размера наночастиц серебра стандартный потенциал пары Ag^+/Ag может стать отрицательным, и серебро будет растворяться в разбавленных кислотах с выделением водорода.

С уменьшением размера дисперсных частиц вещества его растворимость в жидких средах возрастает, если кривизна поверхности положительна, и, наоборот, уменьшается при наличии отрицательной кривизны. Это будет сопровождаться наращиванием участков с отрицательной кривизной и сглаживанием формы частиц. Так, коллоидное золото в отличие от обычного растворяется в соляной кислоте, а коллоидная сера по сравнению с грубодисперсной активно реагирует с AgNO_3 с образованием сульфида серебра.

Уровень дисперсности может повлиять также на равновесие химической реакции. Эта связь характеризуется выражением, учитывающим константы прямой и обратной химических реакций

$$-\Delta G_d = RT \ln \frac{k_d}{k}, \quad (10.10)$$

где k_d , k – константы равновесия реакции с участием веществ в диспергированном и недиспергированном состояниях соответственно.

С увеличением дисперсности возрастает активность компонентов реакции, а отсюда в зависимости от уровня дисперсности исходных веществ и продуктов может измениться направление процесса.

Для адсорбированных на поверхности наночастиц реагентов химическая реакция не может рассматриваться как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью (концентрацией) молекул. Это связано с тем, что размер поверхности наночастиц мал и сопоставим с размерами частиц реагентов. В подобных системах кинетика бимолекулярной химической реакции является кинетикой в ограниченном объеме и отличается от классической.

10.5.7. Нанокатализ

Высокодисперсные и особенно нанодисперсные твердые частицы металлов и оксидов металлов имеют высокую каталитическую активность, что позволяет проводить с их участием различные химические реакции при сравнительно невысоких температурах и давлениях. Так, наночастицы золота размером 3–5 нм эффективно катализируют окисление монооксида углерода при низких (до -70 °С) температурах. Гигантские кластеры палладия, состоящие из нескольких сотен атомов, проявляют высокую избирательную каталитическую активность во многих органических реакциях (окисление кислородом и нитробензолом, карбонилирование, гидрирование). При этом эффективный катализ идет в сравнительно «мягких» условиях – при температурах и давлениях, гораздо меньших, чем при использовании обычных промышленных катализаторов.

Размерный эффект широко распространен в гетерогенном катализе. Во многих случаях наночастицы проявляют каталитическую активность там, где объемная фаза неактивна. Так, нанокластеры

золота катализируют селективное окисление стирола на воздухе до бензальдегида: $C_6H_5CH=CH_2$, $C_6H_5CH=O$, тогда как обычное золото на эту реакцию действия не оказывает. Каталитическое окисление монооксида углерода изучено на монодисперсных частицах платины. Показано, что каждая частица платины ($8 \leq n \leq 20$), нанесенная на пленку оксида магния, активна при определенной температуре в интервале температур 150–160 К. Установлено, что изменение размера кластера на один атом, например при переходе от частицы Pt_{14} к Pt_{15} , увеличивает активность реакции в три раза. Внутренняя поверхность углеродных нанотрубок тоже обладает большой каталитической активностью. Считается, что при сворачивании «графитового» листа из атомов углерода в трубочку концентрация электронов на ее внутренней поверхности становится меньше. Это и объясняет способность внутренней поверхности нанотрубок ослаблять, например, связь между атомами кислорода и углерода в молекуле CO, становясь катализатором окисления CO до CO₂. Чтобы объединить каталитическую способность углеродных нанотрубок и переходных металлов, наночастицы из них ввели внутрь нанотрубок. Этот наноконкомплекс катализаторов способен запустить реакцию прямого синтеза этилового спирта из синтезгаза (смеси оксида углерода и водорода), получаемого из натурального газа, угля и даже биомассы.

10.5.8. Биологически активные свойства наноматериалов

Размерные эффекты в биологии носят совсем иной характер. Биологические молекулы, полимеры и внутриклеточные структуры наноразмерны, однако их свойства (функции) определяются в основном структурой, а не размерностью. Создание наноразмерного рельефа на поверхности синтетических материалов лучше стимулирует адгезию клеток по сравнению с микрорельефом. Высокая химическая активность наночастиц позволяет использовать их в ряде биологических и медицинских процессов. Например, термостойкие возбудители сибирской язвы эффективно уничтожаются в воздухе при комнатной температуре распылением наночастиц оксида магния. Этот эффект тем сильнее, чем меньше размер нано-

частиц. Сильным бактерицидным действием обладают наночастицы серебра. Ионы серебра делают невозможным протекание многих химических реакций внутри бактерий. Покрытия, модифицированные наночастицами серебра, могут быть использованы в качестве профилактических антимикробных средств защиты в местах, где возрастает опасность распространения инфекций.

10.6. Методы получения наноматериалов

В настоящее время разработано большое количество методов получения наноматериалов. Принципиально все методы синтеза наночастиц, как физические так и химические, можно разделить на две большие группы:

- 1) д и с п е р г а ц и о н н ы е – методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца;
- 2) к о н д е н с а ц и о н н ы е – методы выращивания наночастиц из отдельных атомов.

Диспергационный метод – наиболее простой из всех способов создания наночастиц. Он широко используется в производстве материалов для микроэлектроники и заключается в уменьшении размеров объектов до нановеличин в пределах возможностей промышленного оборудования и применяемого материала. Пока приток механической энергии велик, большинство фрагментов имеют нанометровый размер и система остается в наносостоянии. Когда же дробление останавливается, нескомпенсированность поверхностных связей приводит к тому, что нанофрагменты начинают срастаться и укрупняться. Все это продолжается до тех пор, пока в системе не будет воссоздан исходный кристалл. Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект обратной кристаллизации, в систему вводятся стабилизаторы, которые обычно представляют собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии, когда размер кристалла выходит за рамки нанометровой области, стабилизатор вступает в действие: его молекулы экранируют растущую наночас-

тицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

10.6.1. Методы механического диспергирования. Измельчение

Механическое измельчение материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов получить труднее. В этом случае возрастает опасность чрезмерного нагрева материала и загрязнения его продуктами износа рабочих частей технологического оборудования.

При механическом размельчении с использованием мельниц уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы. В зависимости от вида материала и требуемых свойств нанопорошка используются в основном планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм. Другим вариантом метода может быть использование аттриторов и симолойеров – высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, а симолойеры – горизонтальное. В этом случае измельчение размальзаемого материала идет в основном за счет истирания, а не удара. Главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

С использованием противоточного размола в псевдооживленном слое измельчение частиц порошка происходит за счет их столкновения друг с другом. При этом процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного слоя, образованного этими частицами. Только очень незначитель-

ная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола. Принципиальная схема процесса показана на рис. 10.2.

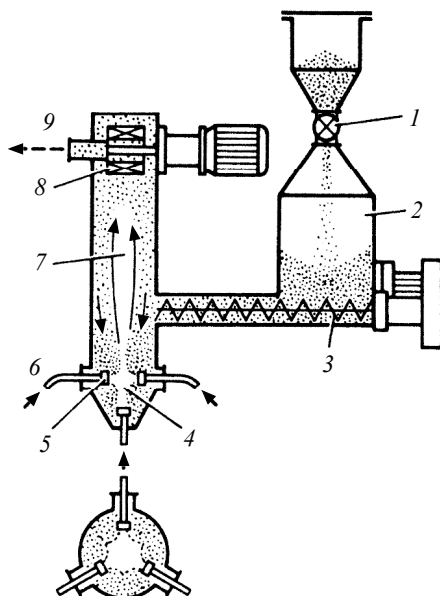


Рис. 10.2. Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое:

1 – питающее устройство; 2 – бункер с сырьем; 3 – система подачи частиц в камеру размола; 4 – псевдооживленный слой; 5 – сопла; 6 – трубопровод подачи газа; 7 – камера для размола; 8 – сепаратор; 9 – выходной коллектор газа с мелкими частицами

В нижней части рабочей камеры имеется система сопел, из которых под высоким давлением выходит газ. Образующиеся газовые струи встречаются друг с другом в центре нижней части камеры, разрыхляют размалываемое вещество и образуют псевдооживленный слой. В этом слое размалываемые частицы с большими скоростями перемещаются от краев к центру камеры. Из зоны размола поток частиц уносится струями газа в верхнюю часть уста-

новки, в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы меньше определенного размера уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и попадают в накопительный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола. Порошки, получаемые этим методом, отвечают высоким требованиям по чистоте, обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одинакового размера. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле, что позволяет обрабатывать аморфные и нанокристаллические порошки.

Основной недостаток метода – сложность и высокая стоимость технологического оборудования для получения порошков с наноразмерными частицами.

10.6.2. Методы интенсивной пластической деформации. Механическое воздействие различных сред

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин, несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала. Эта группа методов позволяет получать объемные безпористые металлические наноматериалы. Следует, однако, отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дис-

локаций и преимущественно большеугловым характером границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах. В настоящее время наиболее известны два метода.

- Метод кручения под высоким давлением основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа, а затем прилагается деформация с большими степенями (10 и более). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10–20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца. Образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100–200 нм (рис. 10.3, *а*) и определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

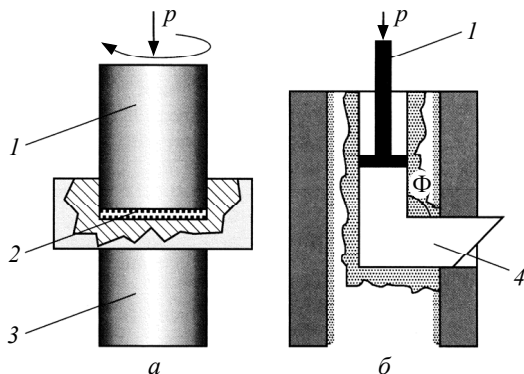


Рис. 10.3. Схема методов интенсивной пластической деформации:
а – метод кручения под высоким давлением, *б* – метод равноканального углового прессования;
 1 – пуансон, 2 – образец, 3 – суппорт, 4 – заготовка

• Метод равноканального углового пресования основан на использовании деформации сдвигом (рис. 10.3, б). Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол 90° между каналами, при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации, примерно равная 1. Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм. В качестве методов интенсивной пластической деформации используют также ковку и специальную прокатку.

10.6.3. Механохимический синтез

При использовании механохимического синтеза обеспечивают механическую обработку твердых тел за счет измельчения и пластической деформации. Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых химических связей, т. е. протекание механохимических реакций. Механическое воздействие бывает не только импульсивным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Воздействие энергии, выделяющейся во время удара или истирания, из-за низкой теплопроводности твердых тел приводит к тому, что какая-то часть вещества находится в состоянии плазмы. Механохимическое измельчение твердых материалов осуществляют в мельницах сверхтонкого измельчения (шаровых, планетарных, вибрационных, струйных). Этим способом можно получать нанопорошки с размером частиц от 200 до 5–10 нм. Так, при помоле смеси металла и углерода в течение 48 часов были получены частицы TiC, ZrC, VC и NbC размером 7–10 нм. В шаровой мельнице из смеси порошков вольфра-

ма, углерода и кобальта с исходным размером частиц около 75 мкм за 100 часов получают частицы нанокompозита WC-Co размером 11–12 нм.

10.6.4. Детонационный синтез и электровзрыв

Методом д е т о н а ц и и наночастицы получают в плазме, образованной в процессе взрыва бризантных веществ во взрывной камере (детонационной трубе). В зависимости от мощности и типа взрывного устройства ударно-волновое взаимодействие на материал осуществляется за очень короткий промежуток времени (десятыи доли микросекунды) при температуре более 3000 К и давлении в несколько десятков гектопаскалей. При таких условиях возможен фазовый переход в веществах с образованием упорядоченных диссипативных наноразмерных структур. Ударно-волновой метод наиболее эффективен для материалов, синтез которых осуществляется при высоких давлениях (например, для порошков алмаза, кубического нитрата бора и др.). При взрывном превращении конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (смесь тротила и гексогена) в продуктах реакции присутствует углерод, из которого и образуется алмазная дисперсная фаза с размером частиц порядка 4–5 нм. Подвергая ударно-волновому воздействию пористые структуры различных металлов и их солей, гели гидроксидов металлов, можно получать нанопорошки оксидов Al, Mg, Ti, Zn, Si. Достоинством метода ударно-волнового синтеза является возможность получения нанопорошков различных соединений не только обычных фаз, но и фаз высокого давления. Вместе с тем практическое применение способа требует специальных помещений и технологического оборудования для проведения взрывных работ.

Суть э л е к т р о э р о з и о н н о г о метода заключается в образовании дуги между электродами, погруженными в ванну с жидкостью. В этих условиях вещество электродов частично диспергируется и взаимодействует с жидкостью с образованием дисперсного порошка. Например, электроэрозия алюминиевых электродов в воде приводит к образованию порошка гидроксида алюми-

ния. Полученный твердый осадок отделяют от жидкой фазы методами фильтрации, центрифугирования, электрофореза. Затем порошок сушат и в случае необходимости предварительно измельчают. В процессе последующей термообработки из порошка синтезируют целевой продукт, из которого в процессе дезагрегации получают частицы нужного размера. Этим методом можно получать частицы наноразмеров, если в жидкую фазу помещать частицы большого размера.

10.6.5. Методы физического диспергирования. Распыление расплавов. Метод испарения-конденсации

Методы физического диспергирования для получения нанопорошков в настоящее время используются наиболее широко. Это связано с тем, что технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы являются достаточно отработанными, легко контролируются и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой. В последнем случае чаще всего используются вакуумные камеры или камеры, заполненные инертными газами – гелием, аргоном, ксеноном. При испарении металлов в вакууме или инертном газе атомы металла, перешедшего в газовую фазу, стремятся к объединению в частицы порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку. Данная группа методов позволяет получать легированные порошки. Причем сплавы заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от применяемого метода и параметров процесса может составлять от 5 до 100 нм. Можно выделить следующие методы.

- **Т е р м и ч е с к о е и с п а р е н и е.** При данном методе проводят нагрев испаряемого вещества в тигле. В настоящее время используются разные способы нагрева с использованием, как правило, высокоинтенсивных источников энергии: высокочастотный

индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный. Типичная принципиальная схема получения нанопорошка этим методом показана на рис. 10.4. Получаемые этим методом порошки имеют сферическую или ограниченную форму и могут быть как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения. Термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере получают порошки аморфных Al_2O_3 и SiO_2 и кристаллического Y_2O_3 .

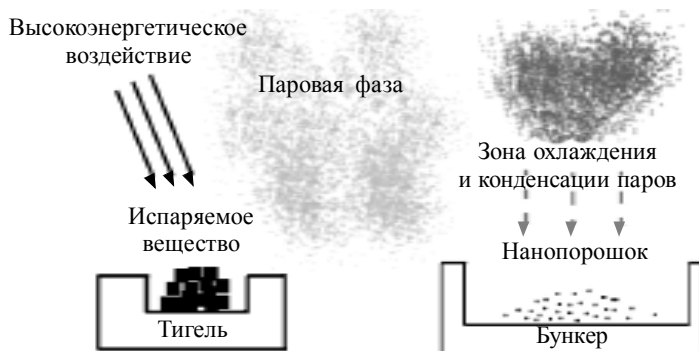


Рис. 10.4. Получение нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы в камере с контролируемой атмосферой

Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам, а недостатком – низкая производительность процесса, обусловленная не самой технологией процесса, а отсутствием крупных установок для производства нанопорошков в промышленных масштабах.

- **В з р ы в н о е и с п а р е н и е.** Данный метод основан на выделении большого количества энергии за малый промежуток времени. При этом материал испаряется и затем ввиду быстрого увеличения объема охлаждается с конденсацией паров в частицы малого размера. В ряде случаев часть материала может не успеть испариться, расплавляется и взрывным образом разделяется на жидкие капли. Дополнительным фактором, содействующим распыле-

нию, может быть выделение растворенных в исходном материале газов. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения. Наибольшее распространение получил вариант подобной технологии, при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1–1,0 мм под действием импульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-6} с, напряжением 10–15 кВ и плотностью тока 10^4 – 10^6 А/мм². Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением приведена на рис 10.5. В данном случае разряд тока создается конденсатором.

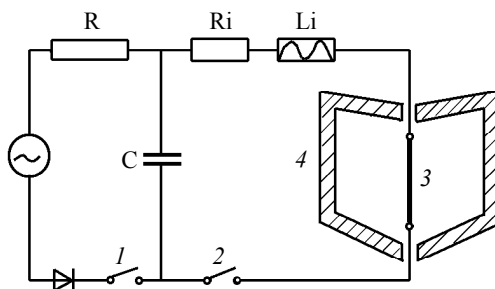


Рис. 10.5. Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением: 1 – зарядный контур; 2 – разрядный контур; 3 – взрывающаяся проволока; 4 – камера с инертным газом

Управление размером и структурой частиц происходит в основном за счет изменения скорости подводимой энергии. Метод позволяет изготавливать порошки высокой чистоты сферической формы с размерами частиц до 5–10 нм, в том числе из металлов с высокой температурой плавления и большой химической активностью. Недостатки метода: значительный расход энергии и, как следствие, относительная дороговизна получаемых нанопорошков; трудность удаления частиц микронных размеров, которые возникают из капель расплава.

- Испарение в потоке инертного газа (левитационно-струйный метод). При данном методе испарение металла проводится в потоке инертного газа (например, из капли

расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем) (рис. 10.6). Размер получающихся частиц зависит от скорости потока газа – с увеличением скорости он может уменьшаться с 500 до 10 нм с одновременным уменьшением разброса частиц по размерам. Рассматриваемым методом получают, в частности, нанопорошки Mn и Sb. Последний порошок (вследствие большой скорости закалки в струе газа) был аморфным.

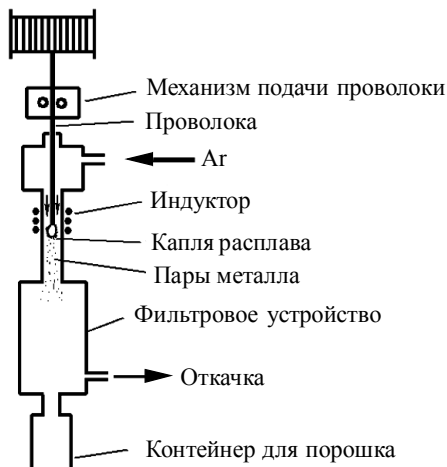


Рис. 10.6. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа

- **Распыление расплава.** Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала. Эта технология позволяет получить порошки размером не менее 100 нм. Вместе с тем получаемые порошки с размером частиц 0,5–10 мкм имеют нанокристаллическую (а в ряде случаев и аморфную) структуру и, следовательно, могут быть также отнесены к наноматериалам, а технология их получения – к нанотехнологиям. Процессы получения порошка можно вести в защитной атмосфере. В настоящее время для получения нанокристаллических порошков используются в основном три варианта, рассмотренные ниже.

• Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана. Этот метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, которые изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью (рис. 10.7). Как правило, в качестве такого материала используют медь. При этом обеспечивается скорость охлаждения до 10^8 К/с. Поверхность барабана или диска выполняется шероховатой (зубчатой), так как в случае гладкой поверхности будет обеспечиваться получение фольги, полосы или проволоки толщиной порядка 10–50 мкм с аморфной или нанокристаллической структурами. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц. Такая форма частиц может приводить к неоднородной структуре и анизотропии свойств изделий, сформированных из подобных порошков. В связи с этим получаемые рассматриваемым методом порошки обычно дополнительно подвергают механическому измельчению. Это и является главным недостатком метода.

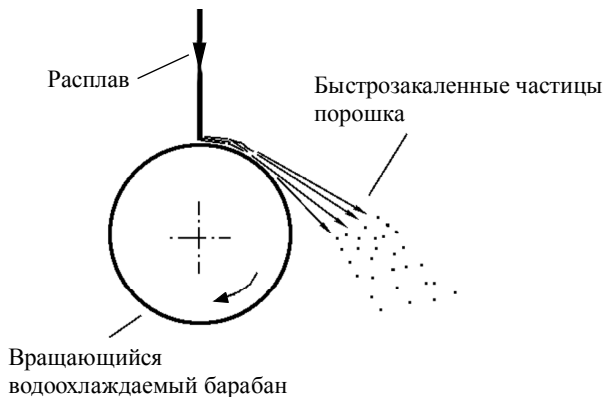
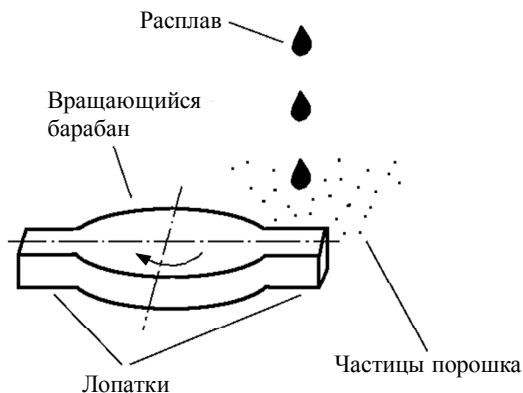


Рис. 10.7. Схема распыления порошка из расплава при помощи водоохлаждаемого барабана

• Ударное распыление расплава. При этом методе струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро

вращающимися металлическими лопатками (рис. 10.8). Обеспечивается скорость охлаждения до 10^7 К/с. Как и в предыдущем методе, частички порошка имеют неправильную форму, и для получения при последующем формовании качественных изделий с однородной структурой необходимо дополнительно подвергать порошок механическому измельчению.



10.8. Схема процесса ударного распыления расплава

• **Электрогидродинамическое распыление расплава.** В этом методе для распыления расплава используются электростатические силы. Струя расплава подается в сопло диаметром отверстия порядка 80 мкм, перед которым расположен кольцевой электрод (рис. 10.9).

К нему прикладывается постоянное напряжение 3–20 кВ. В результате из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, образующие после охлаждения частицы порошка. Размер частиц в зависимости от материала и технологических параметров может составлять от 100 нм до 10 мкм. Недостатком этого метода является низкая производительность (2 г/ч с одного сопла).

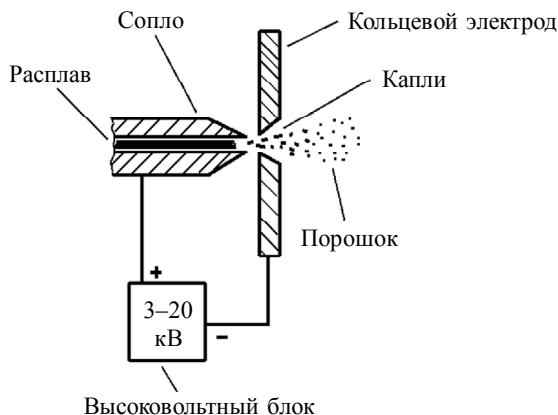


Рис. 10.9. Схема процесса электрогидродинамического распыления расплава

10.6.6. Вакуум-сублимационные технологии получения наноматериалов

- **К р и о х и м и ч е с к и й с и н т е з.** Высокая активность атомов и кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов обуславливает образование более крупных частиц. Процесс агрегации атомов металлов идет практически без энергии активации. Стабилизацию активных атомов почти всех элементов Периодической системы удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4–10 К) температурах методом матричной изоляции. Суть этого метода состоит в применении инертных газов при сверхнизких температурах. Чаще всего в качестве матрицы используются аргон и ксенон. Пары атомов металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным, избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 10–12 К. Значительное разбавление инертных газов и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. В результате растворения исходных веществ в том или ином растворителе удается достичь максимально возможной степени смешивания компонентов в растворе, что гарантирует высокую степень точности соответствия заданного состава. В качестве растворите-

ля чаще всего используют воду, однако возможно применение и других растворителей, которые легко замораживаются и сублимируют. Затем полученный раствор диспергируют за счет истечения через различные насадки и фильеры, а также с использованием форсунок до капель требуемого размера и охлаждают до полного замораживания.

- **Замораживание жидких капель.** Данный процесс обеспечивают при непосредственном контакте с хладагентами или на охлаждаемых поверхностях. При непосредственном контакте с хладагентами замораживание производят в объеме жидкого хладагента, например жидкого азота или охлажденной органической жидкости (гексан). При этом получают гранулы сферической формы. При кристаллизации на охлаждаемых поверхностях капля раствора теряет сферическую форму, приобретая вид чечевицеобразных гранул. В ряде случаев процесс кристаллизации осуществляют в тонкой пленке, которую перед замораживанием наносят на охлаждаемую поверхность.

- **Широкое промышленное применение нашел процесс испарительного замораживания** растворов в вакууме, основанный на эффекте Джоуля – Томсона. Скорость охлаждения капель раствора на стадии замораживания существенно влияет на структуру образующихся кристаллов льда и высушиваемого продукта. Режим замораживания особенно важен при получении наноструктурных элементов на последующей стадии сублимационного обезвоживания гранул. Для этого процесс замораживания должен протекать как можно быстрее, чтобы предотвратить агрегацию компонентов раствора. Обычно скорость охлаждения определяют на основании теоретических расчетов или подбирают опытным путем; она зависит от состава продукта, его теплофизических свойств, способа охлаждения и других факторов. Затем замороженные гранулы просеивают (в случае необходимости) и помешают в сублимационную камеру, где происходит их сублимационная сушка. Главная цель процесса криокристаллизации заключается в сохранении высокой химической и гранулометрической однородности, присущей диспергируемому раствору.

Лимитирующей стадией получения наночастиц методом криохимической технологии является процесс сублимационной сушки, продолжительность которого составляет 10–20 часов. Также необходимо отметить, что криохимический метод нашел применение для получения различных ультрадисперсных материалов неорганических солей; он перспективен и для сложных органических соединений. Способ можно использовать не только для водных, но и для неводных растворов, а также для смесей воды и неводных растворителей.

10.6.7. Газофазный синтез

В газовой фазе наиболее часто проводят следующие процессы: испарение – конденсация (испарение в электрической дуге и в плазме); осаждение; топохимические реакции (восстановления, окисления, разложения частиц твердой фазы). Для газофазного получения наночастиц применяются установки, различающиеся способами подвода и нагрева испаряемого материала, составом газовой среды, методами осуществления процесса конденсации и отбора получаемого порошка. Например, порошок осаждают на охлаждаемый вращающийся цилиндр или барабан и счищают с него скребком в приемную емкость.

Схема конструкции аппарата для газофазного синтеза металлических нанопорошков приведена на рис. 10.10. Получаемый непрерывный поток кластеров или наночастиц поступает из реактора в рабочую камеру аппарата, в которой создается давление порядка 1–50 Па. Конденсация наночастиц и осаждение их в виде порошка происходит на поверхности охлаждаемого вращающегося барабана. С помощью скребка порошок удаляют с поверхности барабана; затем он через воронку поступает в приемную емкость и направляется на дальнейшую переработку. В трубчатом реакторе испаряемый материал смешивают с несущим инертным газом и переводят в газофазное состояние. Используют устройство для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа.

В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновения с атомами газа и образуют зародыши крис-

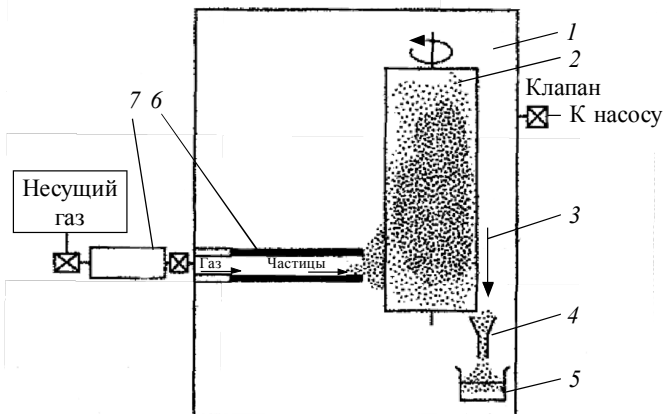


Рис. 10.10. Схема аппарата для газофазного синтеза металлических нанопорошков:

1 – рабочая камера; 2 – вращающийся барабан; 3 – скребок; 4 – воронка; 5 – приемная емкость; 6 – трубчатый реактор; 7 – устройство для регулируемой подачи испаряемого материала

таллов. При их конденсации образуются нанокристаллические частицы. Так, в процессе конденсации паров алюминия в среде водорода, гелия и аргона при различных давлениях газов получают частицы размером 100–20 нм.

• Получение наночастиц с помощью топокхимических реакций. С помощью топокхимических реакций определенных газовых сред с металлическими наночастицами в момент их конденсации из паровой фазы можно получать наночастицы желаемых соединений. Для получения требуемого соединения взаимодействие испаряемого металла с газом-реагентом можно обеспечивать и непосредственно в газовой фазе. В методе газофазных химических реакций синтез наноматериалов происходит за счет химических превращений, протекающих в атмосфере паров легколетучих веществ. Газофазные химические реакции можно разделить на реакции разложения, протекающие с участием одного реагента по схеме $AB + C$, и реакции между двумя и более реагентами по схеме $A + BC + D$. Необходимым условием

протекания первого типа химических реакций является существование реагента, содержащего все элементы конечного продукта. Поэтому второй тип газофазных реакций находит более широкое распространение. При проведении газофазных химических реакций исходные реагенты должны быть легколетучими. В качестве исходных реагентов широко используются галогениды (особенно хлориды металлов), оксихлориды металлов, алкооксиды, алкильные соединения, пары металлов. Этим методом можно получать наноматериалы бора, газовой сажи, металлов, сплавов, нитридов, карбидов, силицидов, сульфидов и других соединений. При синтезе наноматериалов рассматриваемым методом на свойства получаемых продуктов в значительной степени оказывают влияние конструкции реакторов, метод нагревания реагентов, температурный градиент в ходе проведения процесса и ряд других факторов.

Газофазные химические реакции обычно проводят в трубчатых проточных реакторах. Наибольшее распространение получили реакторы с внешним нагревом реакционной зоны. В качестве конструкционных материалов реакционной зоны аппаратов используют соединения кварца, керамические материалы или глинозем. Топохимическое взаимодействие газовой фазы с порошком применяют для нанесения на его частицы различных покрытий и введения модифицирующих добавок. При этом необходимо регулировать степень неравномерности процесса так, чтобы твердая фаза выделялась только на поверхности частиц, а не в объеме между частицами. Например, к топахимическим реакциям можно отнести взаимодействие оксидов с азотом в присутствии углерода для синтеза нитридов. Таким способом синтезируют порошки нитридов кремния, алюминия, титана и циркония. Меняя в аппарате давление газа и состав газовой среды, можно получать наночастицы различного размера. Так, замена гелия на аргон или ксенон в несколько раз увеличивает размер получаемых наночастиц. Главная проблема рассматриваемого способа заключается в отделении наночастиц от газовой фазы в условиях, когда концентрация частиц в газовом потоке мала, а температура газа достаточно высокая. Для улавливания наночастиц применяют специальные фильтрующие устрой-

ства (например, металлокерамические фильтры, электрофильтры), центробежное осаждение твердых частиц в циклонных аппаратах и гидроциклонах, специальные газовые центрифуги.

• **Метод сверхзвукового истечения газов из сопла.** Молекулярные пучки большой интенсивности 10^{16} – 10^{18} частиц/(см²·с) и с более низкой температурой по сравнению с эффузионными источниками можно получать с помощью сверхзвукового истечения из сопла. Образующийся в источнике относительно плотный горячий пар вещества (рис. 10.11) термостатируется в камере торможения, где с помощью нагревателя поддерживаются давление P_0 и температура T_0 , и выпускается через сопло диаметром порядка 1 мм в вакуум или буферный газ. В результате образуется расширяющийся пучок частиц с малым углом расхождения.

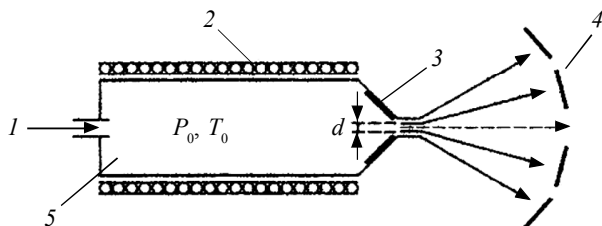


Рис. 10.11. Схема устройства для сверхзвукового истечения частиц из сопла:

1 – горячий пар; 2 – нагреватель; 3 – сопло; 4 – подложка; 5 – камера торможения

Тепловая энергия потока горячего газа или пара в камере торможения трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока. Сформировавшийся поток движется в направлении от плоскости среза сопла к подложке и расширяется, что приводит к его охлаждению. В результате охлаждения газ превращается в пересыщенный пар, внутри которого могут зарождаться кластеры, содержащие от 2 до 10^6 атомов.

10.6.8. Плазмохимический синтез

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов. В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10 000 К) и высоких скоростей взаимодействия обеспечиваются переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние и последующая конденсация продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность достигаются с использованием установок с д у г о в ы м и п л а з м о т р о н а м и, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получаются при использовании С В Ч - п л а з м о т р о н о в. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород, плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. При использовании восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из оксидов. В качестве источника создания и поддержания плазмы нагревом может использоваться и лазерный нагрев. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

10.6.9. Получение наноматериалов с использованием химических реакций

При газофазном химическом синтезе соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ. В качестве исходного сырья могут использоваться галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алю-

миния, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана размером частиц от 20 до 600 нм.

В рассматриваемой группе технологий можно выделить методы переноса через газовую фазу и восстановления с последующим разложением. Примером первого метода может служить процесс, основанный на последовательности ряда повторяющихся химических реакций с участием хлоридов металлов для получения металлических порошков. Примером второго метода может служить процесс, основанный на реакциях синтеза и последующего разложения карбониллов.

Наиболее известным из этой группы является метод водородного восстановления соединений металлов. Соединения металлов (гидроксиды, хлориды, нитраты, карбонаты) вступают в реакцию восстановления в токе водорода при температуре порядка 500 К. Таким методом можно получать порошки железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди, кальция. Существует также возможность получения порошков легированных сплавов и сталей. Получаемые нанопорошки металлов отличаются низким содержанием примесей и узким распределением части по размерам.

К этой же группе можно отнести химико-металлургический метод. В соответствии с этим методом сначала проводится реакция синтеза маловодных гидроксидов путем газофазного взаимодействия, а затем термообработка полученных гидроксидов в восстановительной среде, например в водороде. В результате получают нанопорошки железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, меди. Если термообработку проводят на воздухе, то получают нанопорошки оксидов, например Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 или их композиции. Достоинствами метода являются малый разброс частиц нанопорошка по размерам, низкое содержание примесей, сравнительно недорогое технологическое оборудование, легкий переход с выпуска одного порошка на выпуск другого.

Технологии осаждения из растворов. Данная группа технологий является одной из наиболее изученных

способов получения нанопорошков. Их общей чертой является проведение химических реакций в водных растворах солей. При этом используются несколько различных методов.

В случае метода химического осаждения после приготовления растворов солей металлов создают подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель. Условия осаждения регулируют путем изменения рН, температуры, добавления буферных растворов. В качестве осадителя при получении порошков оксидов наиболее часто используют растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочтительно используют азотнокислые соли. При необходимости из полученных порошков путем их термообработки в восстановительной среде можно получать металлические нанопорошки. Метод нашел достаточно широкое применение для получения многокомпонентных порошков, когда из многокомпонентных растворов осаждают сразу несколько соединений. Основным недостатком метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам.

Метод жидкофазного восстановления из растворов используется для получения только нанопорошков металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель). Он заключается в приготовлении раствора органической соли металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического нанопорошка. Размер частиц получаемого порошка составляет 20–40 нм, и разброс частиц по размеру очень низкий. Примером использования этого метода может служить получение нанопорошка меди с использованием водного раствора гидразингидрата с сульфатом лития и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле. Эти растворы смешивают и получают эмульсию, после расслоения которой нанопорошок меди находится в органической фазе.

В методе гидротермального синтеза используют химические реакции разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах

(100–370 °С) и давлениях (до 100 МПа). Метод позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам. Недостатком метода является высокая стоимость и сложность оборудования, а также периодичность процесса синтеза.

Микроэмульсионный метод включает в себя следующие ступени: приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей – водного раствора и масла, осаждения гидроксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушка продукта осаждения. Имеются данные о получении с использованием этого метода порошка Y_2O_3 с частицами сферической формы размером до 800–1000 нм и порошка серебра размером 2–2,5 нм.

10.6.10. Термическое разложение и восстановление

Наиболее изученным является термическое разложение азидов, оксалатов, перхлоратов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов, алкоголятов. Процесс включает три реакции: термолиз, окисление и гидролиз. К преимуществам этого метода относятся: низкая температура процесса, простота технологии, отсутствие трудоемких и малоэффективных операций промывки и фильтрования конечных продуктов, регулируемая дисперсность и высокая чистота получаемых порошков. Недостатком рассматриваемого метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов – разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры. Тем более что получаемые этим методом порошки отличаются высокой химической активностью. Для получения нанопорошков оксидов металлов перспективно использование в качестве исходных продуктов алкоголятов (спиртовых производных металлов). При этом имеется возможность глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов вследствие их летучести и растворимости в органических растворителях. Другими примерами использования метода могут служить получение на-

но порошка оксида магния термическим разложением тригидрата углекислого магния и получение нанопорошков железа, кобальта, никеля и меди с размерами частиц 100–300 нм пиролизом их форматов при температуре 470–530 К.

10.6.11. Коллоидно-химическое осаждение

Золь-гель-процесс был разработан специально для получения оксидной нанокерамики. Процесс включает в себя следующие стадии: приготовление растворов алкооксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В качестве продукта процесса получают оксидный полимер (гель). Его подвергают старению, промывке, сушке и термообработке. Недостатком метода является сложность аппаратурного оформления, а достоинством – высокие чистота и однородность синтезированных соединений.

10.6.12. Электрохимический метод

Электрохимический метод основан на выделении на катоде вещества в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов. Если в цепь постоянного электрического тока включить систему, состоящую из двух электродов и раствора (расплава) электролита, то у электродов будут протекать реакции окисления-восстановления. Образующийся на катоде осадок в результате реакции восстановления в морфологическом отношении может быть как рыхлым, так и плотным. На текстуру осадка влияют природа вещества и растворителя, тип и концентрация ионов целевого продукта и посторонних примесей, адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура среды, электрический потенциал, условия диффузии и т. п. Одним из перспективных направлений является использование электрохимического синтеза для конструирования наноструктурных материалов. Суть его заключается в формировании в ходе кинетически контролируемого электровосстановления двухмерных (лэнгмюровских) монослоев металлических наночастиц под монослойными матрицами ПАВ. Основ-

ными достоинствами метода являются доступность и возможность контроля и управления процессом получения наночастиц.

10.6.13. Метод Ленгмюра – Блоджетт

Основная идея метода Ленгмюра – Блоджетт заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя амфифильного вещества и последующем его переносе на твердую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела «воздух – вода». Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя с помощью специальных поршней. При последовательном изотермическом сжатии изменяется структура мономолекулярной пленки, которая проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твердого кристалла. Таким образом, зная фазовую диаграмму пленки, можно управлять ее структурой и связанными с ней физико-химическими свойствами. Перенос пленки на твердый носитель осуществляют погружением в раствор и последующим извлечением из него плоской подложки, на которой при этом происходит адсорбция. Процесс переноса мономолекулярной пленки можно повторять многократно, получая при этом различные мультимолекулярные слои.

10.6.14. Биологические методы получения наноразмерных материалов

Наноматериалы могут синтезироваться и в биологических системах. Во многих случаях живые организмы, например некоторые бактерии и простейшие организмы, производят минеральные вещества с частицами и микроскопическими структурами в нанометровом диапазоне размеров. В процессах биоминерализации действуют механизмы тонкого биохимического контроля, в результате чего производятся материалы с четко определенными характеристиками. Живые организмы могут быть использованы как прямой источник ультрадисперсных материалов, свойства кото-

рых могут быть изменены путем варьирования биологических условий синтеза или переработки. Ультрадисперсные материалы, полученные биохимическими методами синтеза, могут быть исходными материалами для некоторых уже опробованных и известных методов синтеза и обработки наноматериалов, а также в ряде технологических процессов. В настоящее время ультрадисперсные материалы могут быть получены из ряда биологических объектов, например ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо, магнетических бактерий и т. п. Способность магнетотактических бактерий использовать линии магнитного поля Земли для собственной ориентации позволяет иметь цепочки наноразмерных (40–100 нм) однодоменных частиц магнетита. В настоящее время открыты бактерии, окисляющие серу, железо, водород и другие вещества. С помощью микроорганизмов стали возможны химические реакции для извлечения из руд различных металлов без использования традиционных технологических процессов.

10.6.15. Технологии получения консолидированных наноструктурных материалов

К консолидированным наноструктурным материалам относятся нанокompозиты, нанокерамика, нанопористые материалы, сверхпроводники. Нанокompозиты определяются наличием четкой границы разделов элементов, объемным сочетанием компонентов, а также тем, что свойства композиции шире, чем свойства совокупности компонентов. По характеру связности структурных элементов композиты делятся на матричные, каркасные и однокомпонентные поликристаллы с различной ориентацией осей анизотропии. По форме структурных элементов нанокompозиты делятся на волокнистые, зернистые и слоистые. По объемному расположению структурных материалов – на регулярные и стохастические, из которых в электронике находят применение в основном сегнетоэлектрики. Нанокерамику с размером частиц менее 100 нм обычно делят на конструкционную и функциональную со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими свойствами. Перспективность нанокерамики обусловлена со-

четанием многообразия свойств, доступностью сырья, экономичностью технологии производства, экологичностью и биосовместимостью. Нанопористые материалы (с размером пор меньше 100 нм) представляют интерес как промежуточные структуры в технологическом процессе изготовления нанoeлектронных изделий, например мультикатализаторов, источников энергии и сенсоров. Высокотемпературные сверхпроводники делают возможным создание доступных электронных приборов на основе эффектов Джозефсона и Мейснера. При этом наилучшие характеристики достигаются при размерах активной зоны в них менее 10 нм, что связано с малой длиной корреляции носителей (0,1–1,5 нм). С появлением методов формирования наноразмерных структур стало возможным создание очень экономичных и быстродействующих элементов цифровой электроники, чувствительнейших датчиков магнитного поля и аналоговых элементов.

• **Технологии обработки поверхности материалов.** Методы, связанные с созданием на поверхности материалов, особенно металлических, модифицированных слоев, достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике. Многие из таких методов могут рассматриваться как методы нанотехнологии, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы, а в ряде случаев и наноматериалы в виде нано- и микроизделий. Все методы можно условно подразделить на две большие группы: 1) технологии, основанные на физических процессах, и 2) технологии, основанные на химических процессах. Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий – PVD (*Physical Vapour Deposition*)- и CVD (*Chemical Vapour Deposition*)-технологии. Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал основы, как правило, минимальное. Размер кристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, может достигать 1–3 нм. **К недостаткам** этой группы методов можно отнести следующие: сложность и высокая стоимость технологического оборуду-

дования, необходимость высокой квалификации обслуживающего персонала, сравнительно низкая производительность, сложность разработки технологического режима, необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.

• Методы физического осаждения из паровой фазы. Данная группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (*Physical Vapour Deposition*). Она объединена общей схемой нанесения покрытия и использованием вакуума (рис. 10.12).

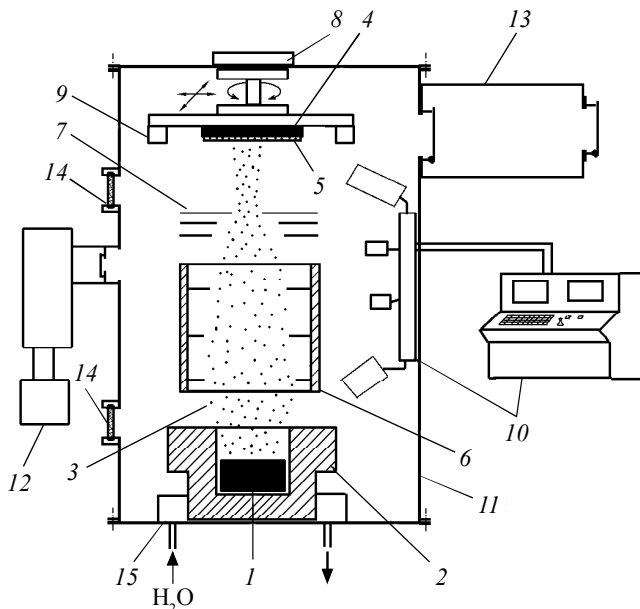


Рис. 10.12. Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом:

1 – материал покрытия; 2 – испаритель; 3 – поток испарившегося вещества; 4 – подложка; 5 – формирующееся покрытие; 6 – система транспортировки материала покрытия к подложке; 7 – система фокусировки потока вещества; 8 – система крепления подложки; 9 – система регулирования температуры подложки; 10 – система управления и контроля технологическими параметрами; 11 – вакуумная камера; 12 – система создания вакуума; 13 – шлюзовая камера и система подачи подложек; 14 – смотровые окна; 15 – система охлаждения

Сначала материал для покрытия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке, где происходит формирование покрытия. Широкое распространение PVD-методов обусловлено возможностью получения равномерных поверхностных слоев толщиной от 1 нм до 200 мкм с относительно хорошей воспроизводимостью свойств. Метод применим к широкому кругу материалов подложки, обладает возможностями получения многослойных покрытий со слоями разной толщины и из разных материалов, изменения состава, структуры и свойств слоев путем варьирования технологическими параметрами нанесения, выполнения требований к чистоте материала покрытия.

10.7. Методы исследования и аттестации наноматериалов

Для исследования наноматериалов могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако наноматериалы обладают особой спецификой, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможностью исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100–200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов: различные виды микроскопий, спектральные методы, РФЭА (рентгенофазовый элементный анализ) и др.

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – это метод анализа поверхности выделенного участка сфокусированным потоком ускоренных электронов. В результате взаимодействия с образцом электроны попадают на детектор, изображение считывается с поверхности образца «строка за строкой», а затем выводится на монитор компьютера. Этим методом можно получить информацию не только о рельефе поверхности и размере частиц, но и о химическом составе образца и кристаллических фазах, находящихся

на поверхности. Современные растровые микроскопы позволяют получать изображения поверхности образца с разрешением до 1 нм. В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5–10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5–1000 нм. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация о слое толщиной 1–2 мкм и диаметром существенно больше зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако изображение имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (до 1 мкм). Недостатком метода СЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода.

В СЭМ имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (от десятых до тысячных долей процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение при этом составляет до 200–500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

- **Просвечивающая электронная микроскопия** – это метод анализа внутренней микроструктуры и размера ультратонких, прозрачных для ускоренных электронов образцов тоньше 100 нм, который осуществляется облучением исследуемой области потоком ускоренных электронов. Изображение, полученное таким образом, является как бы «тенью» образца, увеличенная копия которой проецируется на флюоресцентный экран или фотопленку. По этому изображению можно судить о форме и размерах частиц, из которых состоит образец. Благодаря тому, что ускоренные электроны взаимодействуют с электронными оболочками атомов изучаемого вещества, с помощью электронного микроскопа получают дифракционную картину от упорядоченной структуры атомов, из которой можно извлечь информацию о кристаллических фазах. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина – до 50 нм.

- **Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)** исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением. Принцип его действия заключается в измерении туннельного тока. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2–10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. В данном случае главная особенность туннельного тока – экспоненциальная зависимость от расстояния между поверхностью образца и зондом. Основное приложение СТМ – это измерения рельефа. В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости до 1 Å, а по высоте – до 0,01 Å. Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких темпе-

ратур (до 50–100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны.

- В методе атомно-силовой микроскопии (*atomic force microscope*, AFM) регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Эти силы в ряде вариантов метода могут быть молекулярными, электростатическими или магнитными. Крошечная балка с иглой носит название кантилевера. На конце кантилевера расположен острый шип, радиус закругления которого от 1 до 10 нм. При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острое шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности. Микрозонды обычно делают из кремния или нитрида кремния. Разрешающая способность примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. При использовании атомно-силовой микроскопии необязательна проводимость образца, поэтому метод может быть использован для самых различных твердых материалов – стекла, керамики, пластиков, металлов, полупроводников. Измерение можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости.

К спектральным методам исследования обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами. В настоящее время известно несколько десятков таких методов, однако не все из них имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. К наиболее распространенным для этой цели методам можно отнести электронную оже-спектроскопию (ЭОС), дифракцию медленных или быстрых электронов (ДМЭ и ДБЭ), лазерный микрозондовый анализ (ЛМА), инфракрасное поглощение (ИКП), комбинационное рассеяние света (КРС), эллипсометрию видимого света (ЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС).

• **Л а з е р н ы й м и к р о з о н д о в ы й а н а л и з.** Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает порядка 100–500 нм. Благодаря относительно малой плотности энергии в пятне (10^8 – 10^{11} Вт/см²), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких содержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также определять изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (погрешность от 10 % до 30 масс. %).

• **Р е н т г е н о в с к а я ф о т о э л е к т р о н н а я с п е к т р о с к о п и я (РФЭС),** или, в более общем виде, электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), позволяет получить данные по элементному и химическому составу поверхностного слоя толщиной в несколько десятков атомных монослоев. В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит явление фотоэффекта, т. е. эмиссии фотоэлектронов при облучении поверхности образца рентгеновским излучением. Если экспериментально измерить кинетическую энергию фотоэлектронов и знать энергию возбуждающего излучения, можно определить величину энергии связи этих электронов в твердом теле. Метод позволяет проводить качественный и количественный анализы состава поверхности и границ зерен с локальностью от 5 до 10 мкм, оценивать профиль изменения концентраций химических элементов по глубине (с использованием методики ионного травления), исследовать тип химических связей в соединениях. Чувствительность метода – доли моноатомных слоев.

• Д и ф р а к ц и о н н ы е м е т о д ы. Среди них лидирующее положение занимает схема рентгеновской съемки с фокусировкой по методу Брэгга – Брентано, обеспечивающая одновременно высокое разрешение и хорошую точность в определении положения дифракционных максимумов. Альтернативной схемой проведения эксперимента, получившей распространение в последнее время, является нефокусирующая геометрия параллельного пучка. Параллельность падающего на образец излучения обеспечивается за счет использования специального параболического зеркала, устанавливаемого на первичном пучке. Такая схема эксперимента дает несколько меньшее разрешение по сравнению с фокусирующей геометрией, но позволяет избежать ошибок в определении положения дифракционных пиков, связанных с дефокусировкой плоскости образца. При измерении на тестовом образце Al_2O_3 была достигнута точность определения межплоскостных расстояний $0,0004 \text{ \AA}$. В последнее время были разработаны также новые высокочувствительные типы детекторов рентгеновского излучения. Традиционные дифрактометры регистрируют только малую часть дифрагированного излучения в телесном угле, определяющем угловое разрешение дифрактометра. Для получения полного набора дифракционных данных требуется сканирование по необходимому диапазону углов дифракции. Плоским двухкоординатным детектором регистрируется все излучение, рассеянное образцом. Использование двухкоординатного детектора дает возможность получать информацию не только о положении и интенсивности дифракционных колец, но и о распределении интенсивности по кольцу. Высокотемпературная рентгенография – это широко используемый метод исследования структурных превращений, протекающих в порошковых материалах при температурном воздействии. Важнейшая область ее применения – исследование обратимых фазовых переходов.

10.8. Технологии получения, функциональные свойства и применение изделий нанoeлектроники

10.8.1. Формирование квантовых точек посредством эпитаксии

Возможность создания упорядоченной структуры из квантовых точек или ям обеспечивается, например, чередованием процессов напыления активного материала, при котором имеет место самоорганизация структуры квантовых точек, и слоев инертного материала (рис. 10.13). В результате быстрой диффузии по поверхности, иногда дополнительно стимулируемой ионным облучением, более полно реализуется склонность наноструктур к образованию кластеров, начинают реализовываться процессы самоорганизации нанообъектов.

Квантовые точки в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, получали с помощью последовательности циклов напыления островков InAs. Структуры, близкие к структурам квантовых ям и точек, могут получаться при нанесении эпитаксиальных слоев GaN толщиной 3–4 мкм на сапфировые подложки методом химического напыления в вакууме с использованием металлоорганических соединений.

10.8.2. Методы литографии

К наиболее перспективным направлениям создания нанообъектов следует отнести такие методы литографии, как рентгенолитография, ионно-лучевая литография, электронная литография, атомная литография, атомная наноперьевая литография, атомная камера-обскура, наноимпринт-литография.

- Рентгенолитография требует специальную маску (шаблон) и резист, чувствительный к рентгеновскому излучению. Рентгенолитография позволяет получать более высокое разрешение по сравнению с фотолитографией вследствие более короткой длины волны излучения.

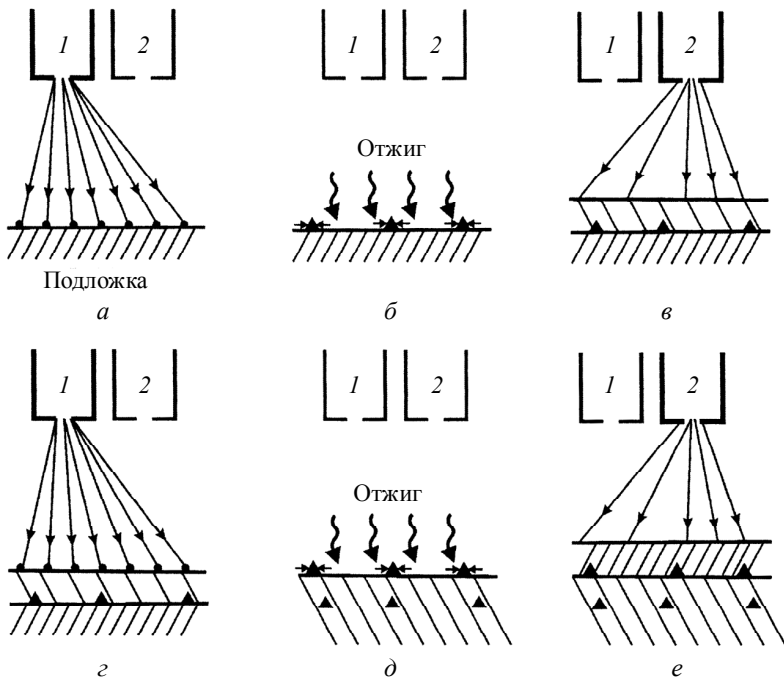


Рис. 10.13. Схема создания наноструктуры с квантовыми точками методом последовательного нанесения слоев инертного и активного материала:

a–e – последовательность операций;

1 – источник атомов активного вещества, *2* – источник атомов инертного вещества

• В ионно-лучевой литографии для экспонирования полимерных резистов обычно используют легкие ионы – протоны, ионы гелия. Тонкий пучок ионов имеет более слабое угловое рассеяние в мишени, чем пучок электронов, поэтому ионно-лучевая литография обладает более высоким разрешением, чем электронно-лучевая. Ионно-лучевые системы литографии обеспечивают разрешение до 10 нм. Перспективы применения ионной литографии связывают также с возможностью безрезистивного метода получения рисунка микросхем и созданием так называемой монолитно-интегральной технологии БИС.

- **Электронная литография** позволяет достигнуть разрешения в 1 нм. Метод используется на практике ведущими компаниями для производства новых поколений процессоров и других полупроводниковых устройств. Данная система позволяет сразу засвечивать большие площади подложек с фоторезистом, значительно ускоряя данную процедуру.

- **Атомной литографии** и внутренние и внешние степени свободы индивидуальных атомов контролируются с нанометровой точностью внешними электромагнитными полями и нанообъект «собирается» из индивидуальных атомов, молекул, биологических клеток и т. п. Поскольку этот метод использует нейтральные атомы, он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Прежде всего в данном методе весьма малым является фундаментальный предел пространственного разрешения, накладываемый дифракцией. Наконец, манипулирование атомами может быть реализовано параллельно, что позволяет одновременно обрабатывать относительно большие поверхности.

- **Наноперьевая литография** – это способ построения произвольных структур на поверхности, в точности аналогичный написанию на бумаге чернильной линии с помощью перьевой ручки. Первые наноручки в качестве пера использовали зонды атомного силового микроскопа. В таком методе нанолитографии резервуар чернил-атомов хранится на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии атомных размеров. Серьезным недостатком метода является большая длительность процесса.

- **Атомная камера-обскура**. В настоящее время экспериментально реализован иной подход к проблеме фокусировки и построения изображения в атомной оптике, основанный на идее камеры-обскуры. В оптике камера-обскуры – это камера без линзы. Формирующее изображение свет проходит через малое отверстие. В атомной камере-обскуры пучок атомов пропускается через металлическую маску, формируя таким образом объект заданной геометрии. В результате на подложке формируется массив идентичных наноструктур.

- Н а н о и м п р и н т - л и т о г р а ф и я (НИЛ) предлагает необычную альтернативу для производства наноструктур. Концепция наноимпринтинга очень проста и во многом напоминает классическую технику горячего тиснения полимеров. Резист из термопластичного полимера наносится на плоскую поверхность субстрата и нагревается выше его температуры стеклования ($T_{ст}$). Затем сверху под давлением опускается жесткая печать с микро- или наноразмерным рельефным рисунком. Образец охлаждается ниже $T_{ст}$ полимера, после чего давление снимается. Подвергшаяся такому воздействию полимерная пленка запечатлевает полную реплику печати. Разрешение метода составляет 20 нм при 1 нм однородности критических размеров

10.8.3. Методы получения нанотрубок

Н а н о т р у б к и – это протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. Многостенные нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Для всех структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. К высокотемпературным методам получения нанотрубок относится э л е к т р о д у г о в о й м е т о д. После создания технологии получения фуллеренов было обнаружено, что при электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяженные цилиндрические структуры. Дальнейшее развитие методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) шло по пути снижения температур синтеза. Так, появились первые работы по получению нанотрубок низкотемпературным методом – методом каталитического пиролиза углеводородов (*Chemical Vapour Deposition, CVD*), где в качестве катализатора использовались час-

тицы металла группы железа. Один из вариантов установки по получению нанотрубок и нановолокон CVD-методом представляет собой реактор, в который подается инертный газ-носитель, уносящий катализатор и углеводород в зону высоких температур. Таким путем удалось синтезировать углеродные нанотрубки длиной до 18,5 сантиметров. Электрические свойства новых нанотрубок уже обратили на себя внимание: углеродные трубки проводят ток одинаково хорошо по всей длине, обладая при этом полупроводниковыми свойствами. Из одного экспериментального образца удалось сделать сразу сотню транзисторов с одинаковыми параметрами. Вероятно, это начало будущего переворота в микроэлектронике. Возможными областями применения нанотрубок являются транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы, сверхпрочные нити (орбитальный лифт), композитные материалы, дисплеи, светодиоды, нанодатчики.

10.8.4. Формирование нанопроволок. Свойства и применение нанопроводов

Нанопроволоки, металлические нанопроволоки для электронных микросхем, а также нанопроволоки из точечных наночастиц выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках. Имеется несколько вариантов технологий. В соответствии с одним из них частицы паровой фазы оседают на плоскости «ступенек». Под влиянием поверхностных сил они диффундируют по плоскости «ступеньки» в ее угол, где действуют силы от двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки меди диаметром порядка 3 нм и нанополосы шириной 20–60 нм (рис. 10.14).

Другой вариант основан на методах селективной эпитаксии. В этом случае проволока формируется на «гребешке» подложки между двумя эпитаксиальными слоями. Таким образом получают нанопроволоки из полупроводников, например из сплавов InGaAs.

Еще одним вариантом технологии является метод лазерного облучения мишеней из смесей по схеме «пар – жидкость – твердое тело». Пленочные технологии позволяют создавать не только нано-

проволоки или нановолокна, но и ковровообразные наноструктуры с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты. Такие структуры могут использоваться как сенсоры, элементы экранов высокого разрешения и т. п.

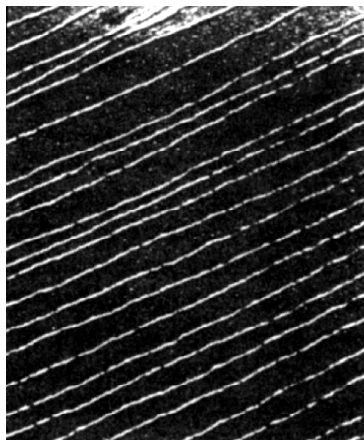


Рис. 10.14. Медные нанопроволоки диаметром 3 нм, полученные осаждением из паровой фазы на ступенчатую подложку из молибдена

10.8.5. Материалы и изделия нанофотоники

Предметом изучения нанофотоники является распространение, преобразование, испускание и поглощение оптического излучения и сигналов в наноструктурах с целью использования особенностей процессов взаимодействия излучения с веществом при таких масштабах для создания различных функциональных устройств. Нанофотоника возникла на стыке оптики, лазерной физики, квантовой электроники, физики и химии твердого тела, материаловедения, физической химии. К перспективным материалам нанофотоники относятся фотонные кристаллы, фотонно-кристаллические пленки и волокна, метаматериалы с отрицательным показателем преломления и металл-диэлектрические плазмонные наноматериалы.

Фотонный кристалл – это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях. В настоящее время существует множество методов изготовления фотонных кристаллов. Некоторые методы больше подходят для формирования одномерных фотонных кристаллов, другие удобны в отношении двумерных, третьи применимы чаще к трехмерным фотонным кристаллам, четвертые используются при изготовлении фотонных кристаллов на других оптических устройствах, и т. д. При самопроизвольном формировании фотонных кристаллов используются коллоидальные частицы (чаще всего моодисперсные силиконовые или полистереновые), которые находятся в жидкости и по мере ее испарения осаждаются в некотором объеме. По мере их осаждения друг на друга они формируют трехмерный фотонный кристалл и упорядочиваются преимущественно в гранецентрированную или гексагональную кристаллические решетки. Другой метод самопроизвольного формирования фотонных кристаллов, называемый сотовым, предусматривает фильтрование жидкости, в которой находятся частицы, через маленькие поры, но при высыхании такого кристалла образуются дефекты. Методы травления наиболее удобны для изготовления двухмерных фотонных кристаллов и являются широко используемыми технологическими методами при производстве полупроводниковых приборов. Эти методы основаны на применении маски из фоторезиста, которая задает геометрию области травления. Недостатком данного метода является использование фотолитографии, наиболее распространенное разрешение которой составляет порядка одного микрона. Однофотонная фотолитография и двухфотонная фотолитография позволяют создавать трехмерные фотонные кристаллы с разрешением 200 нм. Здесь используется свойство некоторых материалов, таких как полимеры, которые чувствительны к одно- и двухфотонному облучению и могут изменять свои свойства под воздействием этого излучения. Фотонные кристаллы способны действовать при очень высоких температурах и могли бы пригодиться в таких областях, как солнечно-тепловая и солнечно-химическая конверсия, приборы и движители

на радиоизотопах, генераторы на углеводородах, чувствительные химические детекторы.

10.9. Материалы и устройства молекулярной электроники

Самые малые размеры могут иметь схемные элементы, построенные из отдельных атомов, электронов и даже фотонов. При таких размерах взаимодействия между элементами подчиняются законам квантовой механики, описывающей поведение атомов. Идеи молекулярной электроники не сводятся к простой замене полупроводникового транзистора на молекулярный, хотя будет решаться и эта частная задача. Главной целью все же является создание сложных молекулярных систем, реализующих одновременно несколько различных эффектов, выполняющих задачу. К задачам этого типа естественно в первую очередь отнести задачу создания универсального элемента памяти как наиболее важной части любого информационно-вычислительного устройства. Создание средствами молекулярной электроники искусственных нейронов, различного типа сенсоров, включенных в единую сеть, откроет путь к созданию искусственного интеллекта.

10.9.1. Молекулы-проводники и молекулы-изоляторы

Металлическое поведение обнаружено в кристаллах некоторых органических молекул. В кристаллах ряда хорошопроводящих солей с переносом заряда плоские молекулы упакованы так, что ионы одного знака образуют стопки, чередующиеся со стопками или цепочками ионов противоположного знака. Орбитали π -электронов сопряженных связей плоских молекул вытянуты в виде восьмерки перпендикулярно плоскости молекул. Они обеспечивают достаточно хорошее перекрытие электронных волновых функций соседних молекул в стопке. В нейтральном состоянии донорные или акцепторные молекулы содержат четное число π -электронов, но при образовании кристалла число электронов

в их π -оболочке изменяется и зона π -электронов в стопке оказывается заполненной частично. Таким образом, реализуются два условия, необходимые для металлического поведения электронов: частичное заполнение зоны π -электронов и их делокализация по меньшей мере вдоль цепочки. Системы с одномерным движением электронов переходят в диэлектрическое состояние при охлаждении даже при более высоких температурах, проявляя металлические свойства. Впервые металлическая проводимость вплоть до самых низких температур была достигнута в кристаллах $(TSeT)_2Cl$. Чистый полиацетилен является диэлектриком. Легирование полиацетилена атомами K, Na, Br, I либо органическими донорами или акцепторами приводит к появлению бесспиновых носителей заряда – солитонов. Солитоны определяют его проводимость. Она может достигать значений 10^{-4} – 10^{-3} Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$ при $T = 300$ К.

10.9.2. Молекулы-диоды

Чтобы молекула работала как диод, необходимо прикрепить ее к двум электродам (катоде и аноде) при помощи ковалентных связей. В зависимости от ориентации молекулы по отношению к электродам она будет пропускать излучение в одном или в другом направлении. Ученым на основе молекул тетрофенила симметричного и бифенила-бипиримидинила асимметричного удалось создать одномолекулярные диоды, пропускающие ток только в одном направлении. Препятствиями на этом пути являются сложности с подключением отдельной молекулы к двум электродам, поставляющим ток, а также получение нужной ориентации молекулы в устройстве.

10.9.3. Молекулы-транзисторы

Сегодня самые маленькие транзисторы массового производства имеют ширину всего 32 нм (примерно 96 атомов кремния). Классический транзистор имеет три вывода: исток, затвор и сток. Подача того или иного напряжения на затвор отпирает или запирает поток электронов от истока к стоку, устанавливая соответствен-

но единицу или нуль. Молекулы с разветвленной структурой теоретически могли бы подобным же образом управлять сигналом. Одномолекулярный транзистор разработан на основе молекулы бензола, помещенной между двумя золотыми контактами и соединенной с ними специальными функциональными группами, содержащими атомы серы. Эта конструкция покоится на основании из алюминия, служащего управляющим электродом. Подавая электрическое напряжение на золотые контакты, можно регистрировать течение электрического тока через молекулу, а прилагая в то же самое время электрическое поле к молекуле с помощью алюминиевого электрода, можно регулировать силу электрического тока через молекулу. Такая работа устройства совершенно аналогична работе полевого транзистора.

10.9.4. Молекулярные элементы памяти

Атомы и электроны могут существовать в нескольких состояниях одновременно и формировать квантовый бит, или кубит. Сегодня исследуется несколько подходов к управлению кубитами. Один из них, называемый спинтронным, основан на использовании электронов, собственный магнитный момент которых (с п и н) может иметь одно из двух направлений. Однако оба состояния могут сосуществовать в электроне одновременно, образуя уникальное квантовое состояние, называемое с у п е р п о з и - ц и е й е д и н и ц ы и н у л я. Ряд электронов в состояниях суперпозиции позволяют хранить гораздо больше информации, чем цепочка из кремниевых транзисторов, способных находиться только в каком-либо одном из битовых состояний, причем с увеличением числа элементов цепочки это различие в емкости растет по экспоненциальному закону.

Уже относительно давно был создан прототип системы памяти, использующей в качестве ячеек молекулы протеина-бактериородопсина. Бактериородопсин был выбран потому, что фотоцикл (последовательность структурных изменений, которые молекула претерпевает при реакции со светом) делает эту молекулу идеальным логическим запоминающим элементом типа переключателя

из одного состояния в другое (триггер). Как показали исследования, *bR*-состояние (логическое значение «0») и *Q*-состояние (логическое значение «1») являются промежуточными состояниями молекулы и могут оставаться стабильными в течение многих лет. Другой важной особенностью бактериородопсина является то, что эти два состояния имеют заметно отличающиеся спектры поглощения. Это позволяет легко определить текущее состояние молекулы с помощью лазера, настроенного на соответствующую частоту. Данные, записанные в таком запоминающем устройстве, могут сохраняться приблизительно пять лет. Такая молекулярная память «первого поколения» уже обладает определенными преимуществами по сравнению с традиционной полупроводниковой памятью. Во-первых, она основана на протеине, который производится в большом количестве и по невысокой цене, чему способствуют достижения геномной инженерии. Во-вторых, система может функционировать в более широком диапазоне температур, чем существующая полупроводниковая память. В-третьих, такая память энергонезависима. Наконец, кюветы с данными можно долго и безопасно хранить. Представляют особый интерес устройства памяти – живые клетки. Более того, в некоторых биологических структурах они взаимодействуют особым образом друг с другом при передаче потоков данных. Остается только организовать этот процесс. Очень интересны в этом отношении молекулы ДНК и РНК, которые действительно хранят программы, управляющие жизнью клеток. Биологические микросхемы не только могут содержать на порядок больше элементов, но и обеспечивают широкий параллелизм обработки.

Другой проблемой создания устройств на основе молекулярной памяти является создание сети проводов, подводящих электрические импульсы к каждой отдельной молекуле. С этой целью предполагается использовать нанотрубки.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Пасынков В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. СПб. : Лань, 2003. 368 с.

Антипов Б. Л. Материалы электронной техники : задачи и вопросы / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. СПб. : Лань, 2001. 479 с.

Борисенко В. Е. Нанoeлектроника : учеб. пособие для студентов / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, Е. А. Уткина. Минск : Изд-во БГУИР, 2004. 88 с.

Драгунов В. П. Основы нанoeлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000. 340 с.

Капралов С. А. Основы физики конденсированных сред : учеб. пособие / С. А. Капралов, О. В. Антоненков. Новгород : Изд-во НовГУ, 2004. 55 с.

Рамбиди Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. М. : Физматлит, 2009. 456 с.

Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. М. : Техносфера, 2010. 350 с.

Нашельский А. Я. Технология спецматериалов электронной техники / А. Я. Нашельский. М. : Металлургия, 1993. 368 с.

Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б. Ф. Ормонт. М. : Высш. шк., 1982. 528 с.

Парфенов В. В. Квантово-размерные структуры в электронике: оптоэлектроника / В. В. Парфенов. Казань : Изд-во КГУ, 2007. 16 с.

Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М. : Техносфера, 2010. 323 с.

Степаненко И. П. Основы микроэлектроники : учеб. пособие / И. П. Степаненко. 2-е изд. М. ; СПб. : Лаборатория базовых знаний : Невский диалект : Физматлит, 2001. 448 с.

Третьяков Ю. Д. Нанотехнологии. Азбука для всех / Ю. Д. Третьяков. М. : Физматлит, 2008. 368 с.

Чаплыгина Ю. А. Нанотехнологии в электронике / Ю. А. Чаплыгина. М. : Техносфера, 2005. 450 с.

Рыжонков Д. И. Наноматериалы : учеб. пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. М. : Бинوم : Лаборатория знаний, 2010. 365 с.

Физика низкоразмерных систем / А. Я. Шик, Л. Г. Бакуева, С. Ф. Мусихин и др. СПб. : Наука, 2001. 16 с.

Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие / Р. А. Андриевский, А. В. Рогуля. М. : Академия, 2005. 192 с.

Учебное издание

Марков Вячеслав Филиппович
Мухамедзянов Хафиз Науфалевич
Маскаева Лариса Николаевна

**МАТЕРИАЛЫ
СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

Учебное пособие

Зав. редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Р. Н. Кислых*
Корректор *Р. Н. Кислых*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

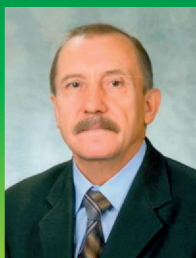
План изданий 2014 г. Подписано в печать 14.05.14
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times
Уч.-изд. л. 15,12. Усл. печ. л. 15,81. Тираж 70 экз. Заказ 1050

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

Для заметок

Для заметок



Марков Вячеслав Филиппович

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Уральского федерального университета, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации. Соавтор более 400 научных работ одного учебника и 9 учебных пособий. Имеет 18 авторских свидетельств и патентов РФ. Сфера научных интересов – свойства и технологии синтеза тонких пленок халькогенидов металлов для изделий оптоэлектроники и сенсорики.



Мухамедзянов Хафиз Науфалевич

Кандидат технических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета. Соавтор 34 научных работ и одного учебного пособия, имеет два патента РФ. Сфера научных интересов – свойства тонких пленок халькогенидов металлов, полученных гидрохимическим методом, для изделий оптоэлектроники и сенсорики.



Маскаева Лариса Николаевна

Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации. Автор и соавтор более 400 научных публикаций одного учебника и 10 учебных пособий. Имеет 18 авторских свидетельств и патентов РФ. Сфера научных интересов – технология гидрохимического синтеза тонких пленок халькогенидов металлов, используемых в ИК-технике и гелиоэнергетике.