

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ М. П. ДРАГОМАНОВА

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО **ІНФОРМАЦІЙНОЇ ТЕХНІКИ**

Навчальний посібник
для вищих педагогічних навчальних закладів

Київ
Вид-во НПУ імені М. П. Драгоманова
2011

УДК 372.833.37.035

ББК 32.85. 844

К 66

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки,
як навчальний посібник для студентів вищих педагогічних навчальних закладів
спеціальності “Педагогіка і методика середньої освіти. Трудове навчання”
Спеціалізація – “Інформаційна техніка”
(лист Міністерства освіти і науки України № 1/11-5703 від 24.06.2010 р.)*

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Шут М. І., член-кореспондент АПН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова;

Працьовитий М. В., доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри вищої математики Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова;

Жук Ю. О., кандидат педагогічних наук, доцент, заступник директора з наукової роботи Інституту засобів навчання.

Корець М. С.

К 66

Матеріалознавство інформаційної техніки : навчальний посібник / М. С. Корець, І. Г. Трегуб, С. М. Яшанов ; Мін-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. пед. ун-т імені М. П. Драгоманова. – К. : Вид-во НПУ імені М. П. Драгоманова, 2011. – 589 с.

Розглянуто основні відомості про матеріали електронної техніки, провідникові, напівпровідникові та електродні матеріали; хімічні матеріали для обробки напівпровідників; пасивні та активні діелектрики; матеріали фотолітографії та герметизації напівпровідників; магнітні та допоміжні матеріали.

Для студентів вищих педагогічних навчальних закладів спеціалізації “Інформаційна техніка”, інститутів післядипломної педагогічної освіти. Може бути корисним фахівцям у галузі матеріалознавства та неспеціалістам для самоосвіти.

УДК 372.833.37.035

ББК 32.85. 844

ISBN 966-660-300-4

© Корець М. С., Трегуб І. Г., Яшанов С. М., 2011
© Вид-во НПУ імені М. П. Драгоманова, 2011

Передмова

Одним із основних шляхів реформування освіти, визначених Державною національною програмою “Освіта. Україна XXI століття”, є запровадження у навчальний процес сучасних педагогічних технологій та науково-методичних досягнень. Пріоритетними в освіті є нове ставлення до знань та інтелекту підростаючого покоління, кардинально нові підходи до інвестиційної політики в освітній сфері. Із вищевикладеного можна зробити висновок, що чинна система підготовки вчителів для освітньої галузі “Технології” потребує змін відповідно до сучасного змісту освітньої технологічної галузі.

Нове змістове наповнення трудового навчання у школі передбачає більш глибоке ознайомлення учнів із сучасними досягненнями техніки і технологій, опанування практикою проектно-технологічної діяльності. З огляду на це, актуальним є питання розробки наукових засад технічної підготовки майбутніх вчителів трудового навчання, що потребує теоретичного обґрунтування та експериментальної перевірки ефективності структурних змін у навчальних програмах і посібниках з технічних навчальних дисциплін.

Вирішуючи лише окремі локальні питання, наукові дослідження, що проводилися з метою вдосконалення технічної підготовки вчителів технологій, не мали систематизованого характеру. Водночас останнє десятиліття відповідно до вимог Болонського процесу характеризується значними змінами у вимогах до вчителів,

що викликані запровадженням стандартів середньої та вищої педагогічної освіти. За таких умов здійснюється безпосередній вплив досягнень сучасних вимог до професійної підготовки вчителів на зміст освіти, пов'язаний із рівнем науково-технічного прогресу, а також непрямий – за рахунок виникнення сучасних виробничих та інформаційних технологій.

Аналіз стану справ за кордоном про статус навчальних предметів, які є аналогами нашому трудовому навчанню, дав можливість аргументувати, що виникла нагальна потреба у запровадженні проектно-технологічної діяльності учнів та осучасненню його змісту відповідно до вимог державних стандартів шкільної освітньої галузі “Технології”.

Аналізуючи результати проведених досліджень, інформацію з літературних джерел, передовий досвід учителів та викладачів, визначено, що протягом існування системи підготовки вчителів технологій розвитку зазнали основні підходи щодо формування змісту їх науково-предметної підготовки. Грунтуючись на завданнях освітньої галузі “Технології”, нами були сформовані такі принципові підходи:

1) *трудоге* навчання як елемент загальної освіти забезпечує вирішення таких загальношкільних завдань: *трудоге* виховання, політехнічна освіта, профорієнтація, формування творчого ставлення до праці, поєднання навчання з продуктивною працею. Водночас *трудоге* навчання має специфічні завдання щодо формування практичних умінь та навичок з технології обробки матеріалів. Виконанню цих завдань повинні бути підпорядковані структура і зміст навчального плану з підготовки вчителів *трудогового* навчання;

2) підготовка вчителів технологій має бути підпорядкована сучасному проектно-технологічному змістові трудового навчання, який є рівноправним загальноосвітнім предметом у школі, окрім того, за певних умов може забезпечувати професійну підготовку учнів;

3) суттєвим недоліком чинних навчальних планів з підготовки вчителів технологій є те, що здебільшого вони на перших етапах копіювали відповідні навчальні плани з підготовки інженерів. Із появою нових навчальних планів до запровадження державних стандартів вищої педагогічної освіти виник інший дисбаланс – суттєвого скорочення обсягу вивчення навчальних дисциплін технічної підготовки;

4) підготовка вчителів технологій має бути поєднана з підготовкою вчителя креслення, а також споріднених спеціальностей. При цьому передбачено запровадження спеціалізацій, які враховують різноманітність змісту профільного навчання у VIII-XI класах залежно від обраного напрямку;

5) сучасний комплекс навчальних дисциплін з технічної підготовки вчителів трудового навчання створений без наукового обґрунтування, базуючись лише на основі практичного досвіду викладачів, із копіюванням у скороченому варіанті аналогів із системи професійної підготовки інженерних кадрів. Тому в період реформування освітньої галузі “Технології” слід замість дрібних навчальних курсів створити інтегровані, що забезпечить фундаменталізацію всієї професійної підготовки.

В нових умовах підготовку вчителів технологій здійснюють у поєднанні із спорідненою спеціальністю вчителя фізики, інформатики, хімії та професійного

навчання, але на освітньо-кваліфікаційному рівні “Спеціаліста” та “Магістра” може здійснюватися поглиблене опанування рівнем знань із технологічної галузі, тобто запровадження спеціалізації. Серед найбільш популярних спеціалізацій на сучасному рівні розвитку інформаційних технологій є спеціалізація “Інформаційна техніка”, для якої передбачений вивчення цілого спектру навчальних дисциплін, зміст яких пов’язаний із теоретичними розробками, матеріальною базою, практикумом з експлуатації та ремонту, програмними засобами інформаційної техніки.

Цей навчальний посібник присвячений вивченню саме матеріалам та елементній базі інформаційної техніки. Вивчення цієї навчальної дисципліни передбачає формування у студентів знань основних характеристик електротехнічних матеріалів, які застосовуються для створення елементної бази інформаційної техніки та уміти визначити призначення основних елементів в електричних схемах.

Вступ

Матеріалознавство інформаційної техніки включає в себе великий спектр матеріалів, які використовувалися на різних етапах розвитку цього напрямку засобів сучасних інформаційних технологій.

За начальним планом передбачено для вивчення всього матеріалознавства стосовно інформаційної техніки 3 кредити, розпочинаючи від матеріалів елементів інформаційної техніки і завершуючи інтегральними схемами. У даному навчальному посібнику, зважаючи на те, що базовим фахом для технологічної галузі є вчитель технологій, великий обсяг матеріалу поданий стосовно структури, фізико-хімічних властивостей, металів, напівпровідників та діелектриків, а також електродних та хімічних матеріалів. Інші питання, які стосуються комплектуючого наповнення інформаційної техніки розглянуті в дещо узагальненому форматі, без поглибленого вивчення.

Навчальний посібник може бути адресований не лише майбутнім вчителям технологій, що здобувають свій фах за спеціалізацією “Інформаційна техніка”, а також може бути корисним аспірантам, магістрантам, які вивчають та досліджують питання нових інформаційних технологій, інформаційної техніки та відповідних програмних засобів. На сучасному етапі з метою розширення можливостей випускників на ринку праці практикується поєднання професійної підготовки вчителів технологій зі спеціальностями виробничого профілю (спеціалісти служб охорони праці, спеціаліст служб організації дорожнього руху, дизайнери та інші), але найбільш популярним є поєднання із фахом “Комп’ютерні технології”, “Адміністрування комп’ютерних мереж”. Тому, орієнтуючись на таке поєднання, деякі питання матеріалознавства були представлені поглиблено на такому рівні, щоб забезпечити матеріалознавчу підготовку вказаного виробничого фаху. Переважно структурування навчального посібника було зорієнтоване на навчальну програму (програми для вищих педагогічних закладів освіти. Основи інформаційної техніки. – К. : НПУ, 2005 р.), але були внесені деякі корективи із врахуванням сучасних досягнень матеріалознавства інформаційної техніки.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Однією з важливих складових конструювання, виготовлення та використання інформаційної техніки в цілому та її основ матеріалознавства, є створення і широке використання нових конструкційних та спеціальних матеріалів, що визначає основу науково-технічного прогресу. У процесі виробництва комплектуючих та електронної техніки широко використовуються надчисті, надтверді, композиційні, полімерні та інші матеріали. За найбільш загальною класифікацією матеріалів електронної техніки їх розподіляють на провідники, напівпровідники, діелектрики та магнітні матеріали.

1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ

Матеріали, що використовуються в електронній техніці, поділяються на електротехнічні, конструкційні та спеціального призначення.

Електротехнічними (рис. 1.1) називають матеріали, які характеризуються певними властивостями в оточенні електромагнітного

поля й застосовуються в техніці з урахуванням цих властивостей. Практично різні матеріали піддаються впливам, як окремо електричних, або магнітних полів, так і їхньої сукупності. Залежно від поведження в магнітному полі електротехнічні матеріали бувають *сильномагнітні* (магнетики) і *слабомагнітні*. Перші знайшли особливо широке застосування в техніці завдяки їхнім магнітним властивостям.

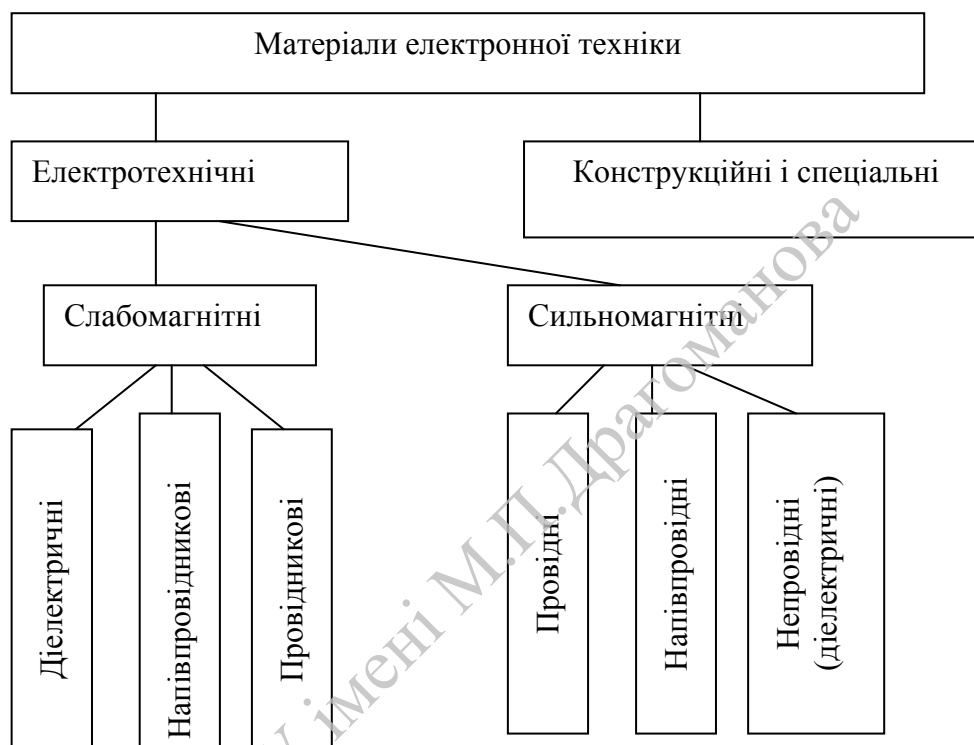


Рис. 1.1. Класифікація матеріалів електронної техніки

За поведженням в електричному полі матеріали розподіляють на провідникові, напівпровідникові та діелектричні.

Більшість електротехнічних матеріалів можна віднести до слабомагнітних або практично немагнітних. Однак і серед магнетиків варто розрізняти провідні, напівпровідні й практично непровідні, що визначає частотний діапазон їхнього застосування.

Провідниковими матеріалами називають такі, в яких є сильно виражена електропровідність. Їхнє застосування в техніці зумовлено переважно цією властивістю, що визначає високу питому електричну провідність при нормальній температурі.

Напівпровідниковими матеріалами називають такі, що за питомою провідністю є проміжними між провідниковими та діелектричними

матеріалами. Особливою властивістю напівпровідників є сильна залежність питомої провідності від концентрації й виду домішок або різних дефектів, а також від зовнішніх енергетичних впливів (температури, освітленості й т.п.).

Діелектричними матеріалами називають такі, в яких основною електричною властивістю є здатність до поляризації та можливе існування електростатичного поля. Реальний діелектрик тим більше наближається до ідеального, чим менше його питома провідність і чим слабкіше в нього виражені вповільнені механізми поляризації, пов'язані з розсіюванням електричної енергії та виділенням теплоти. При застосуванні діелектриків – одного з найбільш великих класів електротехнічних матеріалів – досить чітко визначилася необхідність використання як пасивних, так і активних властивостей цих матеріалів.

Пасивні властивості. Діелектричні матеріали (ізолятори) використовуються тоді, коли вони застосовуються, як електроізоляційні матеріали та діелектрики конденсаторів звичайних типів. Електроізоляційними матеріалами називають діелектрики, які не допускають витоку електричних зарядів. Ними відокремлюють електричні ланцюги один від одного або струмоведучі частини пристроїв, приладів і апаратів від їх корпусів та землі. В таких випадках діелектрична проникність матеріалу не грає особливої ролі. Вона повинна бути якнайменшою, щоб не вносити в схеми паразитних ємностей. Якщо матеріал застосовується як діелектрик конденсатора певної ємності та найменших розмірів, то за інших рівних умов бажано, щоб цей матеріал мав більшу діелектричну проникність.

Активними (керованими) діелектриками є сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, піроелектрики, електролюмінофори, матеріали для випромінювачів і затворів у лазерній техніці, електрети та інші.

Умовно до провідників відносять матеріали з питомим електричним опором $\rho < 10^{-5}$ Ом · м, а до діелектриків – матеріали, у яких $\rho > 10^8$ Ом · м. При цьому треба зауважити, що питомий опір провідників може становити всього 10^{-8} Ом · м, а в кращих діелектриків перевершувати 10^{16} Ом · м. Питомий опір напівпровідників залежно від будови й сполуки матеріалів, а також від умов їхньої експлуатації може змінюватися в межах 10^{-5} - 10^8 Ом · м. Найкращими провідниками електричного струму є метали. Зі 110 хімічних елементів лише двадцять

п'ять є неметалами, причому дванадцять елементів можуть проявляти напівпровідникові властивості. Але крім елементарних речовин існують тисячі хімічних сполук, сплавів або композицій із властивостями провідників, напівпровідників або діелектриків. Чітку границю між значеннями питомого опору різних класів матеріалів провести досить складно. Наприклад, багато напівпровідників при низьких температурах поведуться подібно діелектрикам. У той же час діелектрики при сильному нагріванні можуть проявляти властивості напівпровідників. Якісне розходження полягає в тому, що для металів провідний стан є основним, а для напівпровідників і діелектриків – збудженим.

Розвиток радіотехніки висунув вимогу створення матеріалів, у яких специфічні високочастотні властивості поєднуються з необхідними фізико-механічними параметрами. Такі матеріали називають *високочастотними*.

Для розуміння електричних, магнітних і механічних властивостей матеріалів, а також причин старіння потрібні знання їх хімічної та фазової сполуки, атомної структури й структурних дефектів.

Сукупність науково-технічних знань про фізико-хімічну природу, методи дослідження й виготовлення різних матеріалів становить основу матеріалознавства, роль якого в наш час широко визнана в багатьох галузях техніки й промисловості. Успіхи матеріалознавства дозволили перейти від використання вже відомих матеріалів до цілеспрямованого створення нових матеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

1.2. ВИДИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Основними елементарними частинами, з яких побудовані всі відомі нам речовини, є протони, нейтрони й електрони. Із протонів і нейтронів складаються атомні ядра; електрони заповнюють оболонки атома, компенсуючи позитивний заряд ядра.

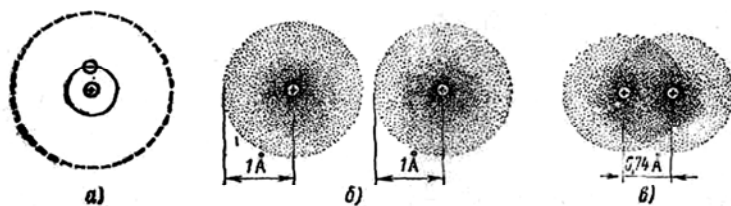


Рис. 1.2. Структура атома й молекули водню:

а — найпростіша планетарна модель атома водню (пунктиром показана дозволена, але не зайнята електроном у незбудженому стані атома, орбіта); б — квантово-механічна модель електронної структури двох відокремлених атомів водню; в — те ж, для молекули водню (точками показана щільність заряду електрона)

Особливістю атому водню є те, що він складається з одного протона й одного електрона, який у найпростішій планетарній моделі атома обертається по орбіті навколо ядра атома (рис. 1.2, а). У квантовій механіці рух електрона описується хвильовою функцією, що володіє в ізолюваному атомі водню сферичною симетрією, так що заряд електрона дифузійно розподілений, утворюючи розмити хмару (рис. 1.2, б).

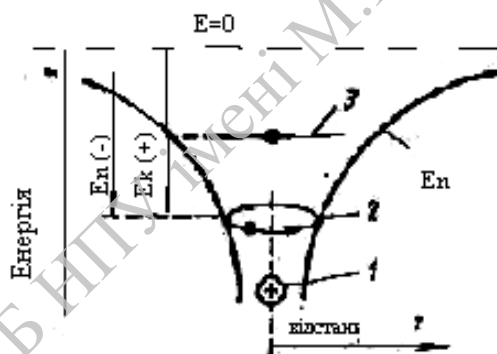


Рис. 1.3. Енергетичні співвідношення для найпростішої моделі атома водню: 1 — ядро; 2 — орбіта з електроном (для наочності показана з нахилом); 3 — енергетичний рівень електрона

Графік розподілу енергії залежно від радіуса орбіти, на якій перебуває електрон, у такій моделі показаний на рис. 1.3. Від'ємна потенційна енергія E_n при знаходженні електрона на певній орбіті графічно зображується відстанню по вертикалі вниз до орбіти від верхнього горизонтального пунктиру ($E = 0$). Позитивна кінетична енергія електрона E_k показана стрілкою, спрямованої нагору від орбіти. Для систем, у яких сили обернено пропорційні квадрату радіуса,

значення позитивної кінетичної енергії часток на стабільній коловій орбіті завжди дорівнює половині негативної потенційної енергії. Повна енергія системи E зображена стрілкою, спрямованою вниз від рівня $E = 0$.

В атомі дозволеними для електронів орбітами є тільки ті, на довжині яких $(2\pi r)$ укладається ціле число довжин хвиль Де-Бройля λ :

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

Виходячи із цього постулату, визначимо радіус стаціонарних орбіт і відповідні їм енергетичні рівні електронів:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2},$$

$$\mathcal{E}_n = \frac{m Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1.2)$$

де ϵ_0 – електрична постійна ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); Z – заряд ядра.

Енергія електрона на кожній з дозволених орбіт атома водню, тобто спектр дозволених енергетичних рівнів цього елемента показаний на рис. 1.4, де рівні мають відповідно спектроскопічні позначення, а атом перебуває в такому енергетичному стані, що визначається знаходженням електрона на третьому знизу енергетичному рівні. Відповідно до закону про мінімум потенційної енергії системи електрон переходить у стан найбільш низької енергії або одним стрибком, або послідовними переходами із затримками на проміжних рівнях (обидва випадки зображені на рис. 1.4).

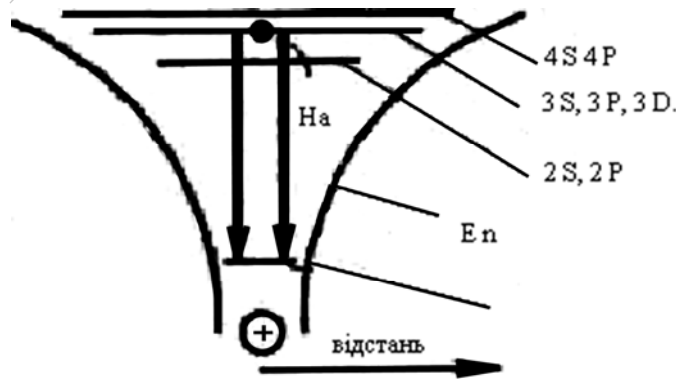


Рис. 1.4. Енергетичні рівні атома водню

При таких переходах випромінюються кванти енергії, рівні різниці енергій відповідних рівнів. Спектри відокремлених атомів характеризуються цілком певними лініями й називаються лінійчатими. Дискретна (лінійчата) природа енергетичного спектра ізольованих атомів підтверджується численними експериментальними дослідженнями поглинання та випромінювання різних речовин.

Атоми, молекули, іони. Гази, рідкі й тверді тіла можуть складатися з атомів, молекул або іонів. Розміри атомів порядку одного або декількох ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), розміри позитивних іонів – атомів, позбавлених частини електронів, менші, ніж атоми, а розміри негативних іонів, що приєднали додаткові електрони більші, ніж розміри відповідних атомів, декількох елементів показані на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Розміри атомів, позитивних та негативних іонів деяких елементів в ангстремах

При зближенні атомів до відстані порядку декількох ангстрем між ними проявляються сили взаємодії. Залежно від характеру руху електронів у сусідніх атомах ці сили можуть бути силами відштовхування або притягання. В останньому випадку атоми можуть з'єднуватися з виділенням енергії, утворюючи стійкі хімічні сполуки. Електрони внутрішніх повністю заповнених оболонок міцно пов'язані з ядром і не беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Хімічні властивості атомів визначаються будовою зовнішньої, не повністю

заповненої електронами оболонки. Електрони, що перебувають у зовнішній оболонці, називають валентними.

Розрізняють кілька видів хімічного зв'язку: гомеополлярний (ковалентний), гетерополлярний (іонний), металевий і молекулярний зв'язки.

Гомеополлярний (ковалентний) зв'язок. При цьому зв'язку в речовині об'єднання атомів у молекулу досягається за рахунок електронів, які становляться загальними для пар атомів. Щільність негативно зарядженої електронної хмари між позитивно зарядженими ядрами є найбільшою.

Слід зазначити, що перекриття електронних хмар, що приводить до усупільнення електронів, не зводиться до простого накладення один на одного двох електронних орбіт, а супроводжується істотним перерозподілом електронної щільності й зміною енергії системи. При усупільненні електронів відбувається втягування електронних хмар у простір між ядрами. Поява стану з підвищеною щільністю електронного заряду в між'ядерному просторі й приводить до виникнення сил притягання.

В основі гомеополярного зв'язку лежить обмінна взаємодія або обмінний ефект, обумовлений обміном атомів електронами, який має чисто квантову природу. Сили такої взаємодії називають обмінними силами, а їхня енергія – обмінною енергією. Найважливішою особливістю обмінних сил є їхня сильна залежність від напрямку спінів електронів, що здійснюють зв'язок між взаємодіючими атомами. Зв'язок буде сильним лише в тому випадку, якщо спіни антипаралельні. Гомеополярні зв'язки певним чином орієнтовані в просторі й утворюються тільки між найближчими сусідніми атомами.

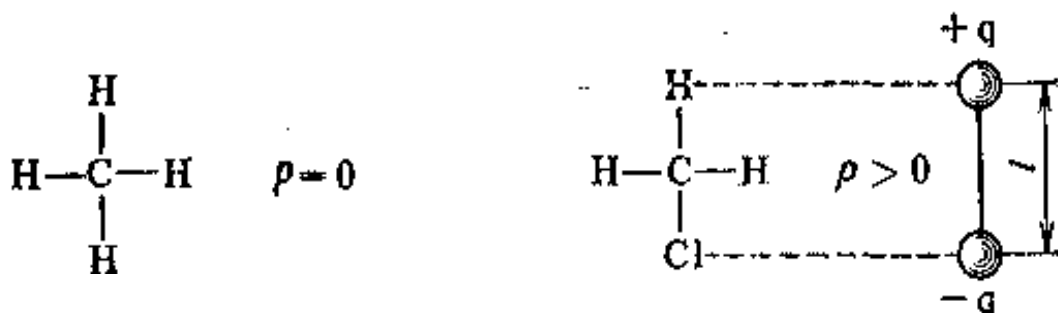


Рис. 1.6. Приклади неполярної (симетричної) і полярної (несиметричної) молекул

Молекули з гомеополярним зв'язком бувають неполярними або полярними (дипольними) відповідно до симетричної або асиметричної будови. Молекули, у яких центри позитивних і негативних зарядів збігаються, називають *неполярними*. Якщо ж у молекулах центри протилежних за знаком зарядів не збігаються й перебувають на деякій відстані один від одного, то такі молекули називають *полярними* або *дипольними*. Приклади неполярної й полярної молекул показані на рис. 1.6.

Дипольна молекула характеризується дипольним моментом, що визначається добутком заряду q на відстань l між центрами позитивних і негативних зарядів:

$$p = ql. \quad (1.3)$$

Заряд $q \approx 2 \cdot 10^{-19}$ Кл, відстань $l = (1 - 3) \cdot 10^{-10}$ м. Тому звичайно дипольні моменти молекул $p = 5 \cdot 10^{-29} - 10^{-30}$ одиниць СІ.

Гомеополярний зв'язок типовий для органічних молекул. Водночас він може спостерігатися й у твердих речовин неорганічного походження, якщо їхні кристалічні ґратки складаються з атомів.

Прикладами подібних речовин є алмаз, кремній, германій, карбід кремнію (SiC) і ін. Структура кристалічної ґратки алмаза показана на рис. 1.7, з якого видно, яким чином кожен атом утворює чотири зв'язки зі своїми найближчими сусідами. Ковалентний зв'язок характеризується високою міцністю. Підтвердженням цьому є висока твердість і висока температура плавлення таких речовин як алмаз, карбід кремнію.

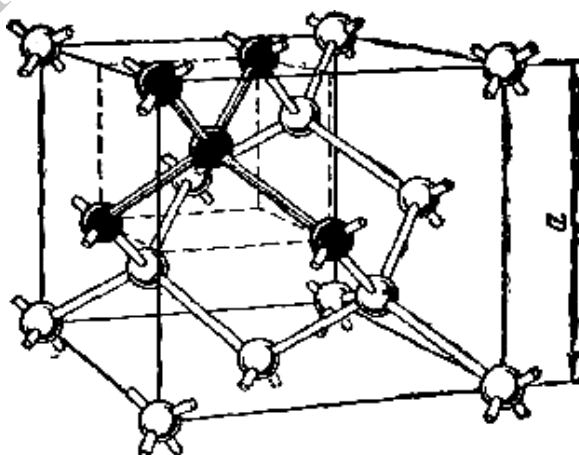


Рис. 1.7. Структура кристалічної ґратки алмаза (германія, кремнію)

Гетерополярний (іонний) зв'язок виникає внаслідок переходу валентних електронів від металевого атома до металоїдного й електростатичного притягання різнойменно заряджених іонів один до одного. Цей вид хімічного зв'язку реалізується в іонних кристалах. Типовим прикладом іонних кристалів є галоїдні солі лужних металів. На рис. 1.8 показані структури кристалів хлористого натрію й хлористого цезію. Іонні решітки характеризуються високим координаційним числом, що показує кількість найближчих іонів протилежного знаку. Наприклад, для кристалів NaCl координаційне число дорівнює 6, а для кристалів CsCl воно становить - 8.

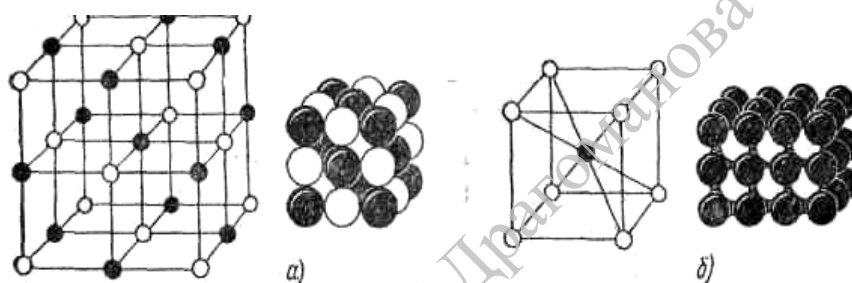


Рис. 1.8. Структура й щільне упакування іонів хлористого натрію (а) і структура й нещільне упакування іонів хлористого цезію (б)

В іонному кристалі комбінації протилежно заряджених іонів не можна ототожнювати з індивідуальними молекулами внаслідок регулярного чергування у вузлах решітки іонів різного сорту. Вірніше вважати весь монокристал іонної сполуки однією гігантською молекулою, у якій кожний іон відчуває сильний вплив з боку всіх сусідніх частинок.

Здатність атомів захоплювати електрон при утворенні хімічного зв'язку характеризується його електронегативністю. За наближену міру електронегативності атома x приймають напівсуму енергії іонізації E_i і спорідненості до електрона E_c , тобто:

$$x = 0,5(E_i + E_c). \quad (1.4)$$

Найменшою електропозитивністю володіють атоми лужних металів, які легко віддають електрон і відрізняються малою енергією спорідненості. Навпаки, найбільшу електропозитивність мають атоми галогенів, які охоче приймають електрон для завершення зовнішньої

електронної оболонки. Чим більша різниця електропозитивностей атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тим більша ступінь іонності сполуки.

Металевий зв'язок існує в системах, побудованих з позитивних атомних кістяків, що перебувають у середовищі вільних колективізованих електронів (рис. 1.9, а). Притягання між позитивними атомними кістяками й електронами обумовлює цілісність металу.

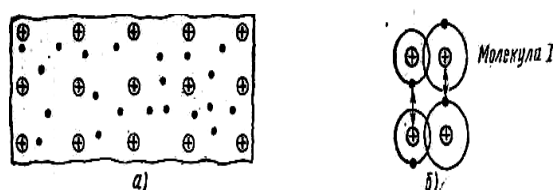


Рис. 1.9. Схема будови металевго провідника (а) і утворення міжмолекулярного зв'язку Ван-дер-Ваальса (б)

Металевий зв'язок можна розглядати певною мірою як ковалентний зв'язок, оскільки в його основі лежить усупільнення зовнішніх валентних електронів. Специфіка металевго зв'язку полягає в тому, що в усупільненні електронів беруть участь всі атоми кристала, і усупільнені електрони не локалізуються поблизу своїх атомів, а вільно переміщуються усередині всієї решітки, утворюючи "електронний газ". Не маючи локалізованих зв'язків, металеві кристали (на відміну від іонних) не руйнуються при зміні положень атомів, тобто їм властива пластичність (ковкість) при деформаціях. Завдяки наявності вільних електронів метали мають високу електро- і теплопровідність.

Молекулярний зв'язок, або зв'язок Ван-дер-Ваальса, спостерігається в ряду речовин між молекулами з ковалентним характером внутрімолекулярної взаємодії. Наявність міжмолекулярного притягання в цьому випадку можливо при погодженому русі валентних електронів у сусідніх молекулах (рис. 1.9, б). У будь-який момент часу електрони повинні бути максимально віддалені один від одного й максимально наближені до позитивних зарядів (ядрам). Тоді сили притягання валентних електронів ядром сусідньої молекули виявляються сильніше сил взаємного відштовхування електронів оболонок цих

молекул. Подібне притягання між флюктуючими електричними диполями одержало назву дисперсійної взаємодії. Зв'язок Ван-дер-Ваальса є найбільш універсальним, він виникає між будь-якими частинками, але це найбільш слабкий зв'язок, енергія його приблизно на два порядки нижче енергії іонного або ковалентного зв'язків. Оскільки дисперсійна взаємодія виявляється дуже слабкою, молекулярні зв'язки чітко проявляються лише в тих випадках, коли вони виникають між атомами або молекулами. Молекулярний зв'язок легко руйнується тепловим рухом. Тому молекулярні кристали мають низькі температури плавлення (наприклад, у парафіну $T_{пл} = 50 \div 52^\circ\text{C}$).

1.3. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТВЕРДИХ ТІЛ

Більшість електротехнічних матеріалів являють собою тверді тіла. Тому далі особлива увага приділяється будові речовини в цьому стані. Тверді тіла бувають монокристалічними, полікристалічними та склоподібними.

Кристали. Уявленню про порядок у світі атомів відповідає кристалічна ґратка, що обумовлює періодичне електростатичне поле. Періодичність структури є найбільш характерною властивістю кристалів. У періодичній ґратці завжди можна виділити елементарну ділянку, транслюючи яку в просторі легко одержати уявлення про структуру всього кристала. Утворення яким-небудь елементом або сполукою певної просторової решітки переважно залежить від розмірів атомів і електронної конфігурації їхніх зовнішніх оболонок.

Російський вчений Е. С. Федоров майже за 40 років до того, як були знайдені методи рентгеноструктурного аналізу, розрахував можливі розташування часток у кристалічних решітках різних речовин. Геометрично можливі лише 14 різних просторових решіток, решітки Браве є основою семи кристалічних систем.

Кристалічні тіла можуть бути у вигляді окремих великих кристалів – монокристалів або складатися із сукупності великої кількості дрібних кристаликів (зерен). У випадку полікристала в межах кожного зерна

атоми розташовані періодично, але при переході від одного зерна до іншого на границях розділу регулярне розташування часток порушується.

Для математичного опису кристалів, які характеризуються різною періодичністю розташування атомів, вибір тільки форми елементарної ділянки недостатній. Треба брати до уваги також і їхню симетрію.

Макросиметрія кристалів

Кристали, про що вже говорилося, являють собою однорідні тверді анізотропні тіла, обмежені плоскими гранями, і їх правильна геометрична форма є однією з характерних ознак. Симетрія кристалів як правильних багатогранників проявляється в закономірній повторюваності їх гранування (граней, вершин, ребер) – макросиметрій. Симетричною фігурою називають таку фігуру, окремі рівні частини якої можна подумки сполучити за допомогою симетричного перетворення. Кожному симетричному перетворенню відповідає деякий геометричний образ, що називають елементом симетрії. Розглянемо основні елементи симетрії.

Вісь симетрії – уявлювана пряма, що проходить через середину кристала – може з'єднувати або два зовсім однакових, або два різних елементи гранування, наприклад, вершину й грань, ребро й грань, дві грані, різні за формою й розмірами. Осі симетрії, що з'єднують однакові елементи гранування кристала, називають *біполярними* на відміну від *полярних* осей, що з'єднують різні елементи гранування.

Вісь симетрії характеризує симетричне перетворення, що забезпечує сполучення фігури при її повороті на певний кут. Порядком осі називають число сполучень фігури при повороті на 360° . У кристалографії доводиться, що в кристалах відсутні осі 5-го, 7-го й більш високих порядків. Для позначення осей симетрії використовують символ і число, що означає порядок осі (наприклад, L_2 , L_3 , L_4 , L_6). Сполучення рівних частин фігури може досягатися накладенням після відбиття в уявлюваній площині. Таку площину називають *площиною симетрії* й позначають буквою P або m .

У будь-якому ідеально розвиненому кристалі кубічної форми можна провести такі площини симетрії: три взаємно перпендикулярні, паралельні грані куба, що проходять через середини його граней; площини, що ділять куб навпіл, які можуть проходити через діагоналі

двох протилежних його граней і два протилежних ребра. Таким чином, у кубі може бути тільки дев'ять площин симетрії – три паралельні його грані й шість діагональних (це число є максимальним для кристалів).

Якщо фігура має більше однієї площини симетрії, то послідовні симетричні перетворення стосовно всіх площин дають рівнодіючі елементи симетрії, які зручно розглядати як незалежні. Наприклад, квадрат має чотири площини симетрії, що проходять через його центр і перетинаються під кутом в 45° . Рівнодіючим елементом симетрії буде проста вісь четвертого порядку.

Дія трьох площин симетрії, що перетинаються під прямими кутами, еквівалентно дії **центра симетрії** (центра інверсії). Симетричне перетворення, що відповідає центру симетрії, є відбиття в точці. Якщо помістити початок координат у центрі симетрії (точка C), (рис. 1.10) то дія центра симетрії переводить точку B (X, Y, Z) у точку B' ($-X, -Y, -Z$). Якщо кристал утворений різними атомами, то при наявності центра симетрії C у точках B (X, Y, Z) і B' ($-X, -Y, -Z$) повинні перебувати ідентичні атоми. У кристалах, що мають центр симетрії, протилежні грані повинні бути попарно рівні.

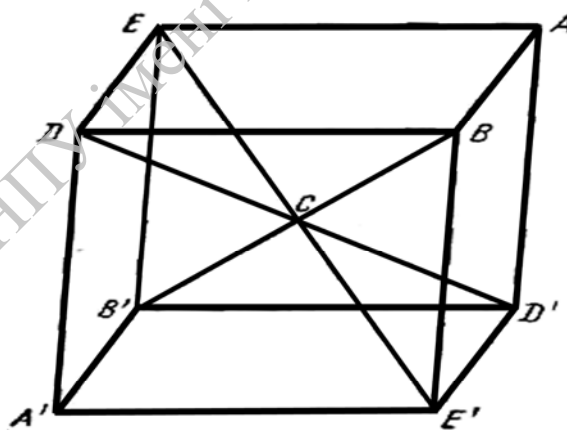


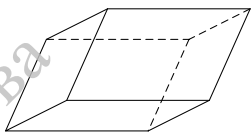
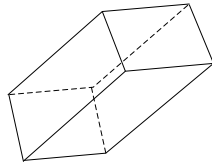
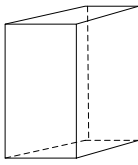
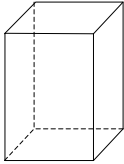
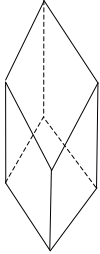
Рис. 1.10. До визначення центру симетрії (інверсії)

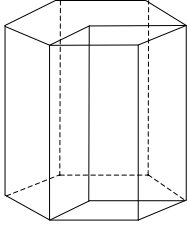
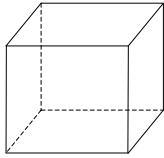
Важливим, елементом симетрії є також **інверсійна вісь симетрії**, завдяки якій одержують самоспівпадання фігури шляхом повороту з наступною інверсією (відбиттям у точці). Прикладом фігури з інверсійною віссю четвертого порядку є правильний тетраедр. Для позначення інверсійних осей додають букву i до цифрового індексу, що

відповідає звичайної осі симетрії (наприклад, L_{2i} L_{3i} L_{4i} L_{6i}) Слід зазначити, що не всі інверсійні осі представляють собою характерні елементи яким відповідає вісь плюс центр симетрії C . Лише четверна інверсійна вісь є незалежним елементом симетрії.

Таблиця 1.1.

32 класи симетрії

Система (сингонія)	Символи елементів симетрії	Основні елементи симетрії	Модель комірки
Триклинна	L_1 C	Немає елементів симетрії	
Моноклинна	P L_2 L_2PC	Вісь 2-го порядку або площина симетрії	
Ромбічна	L_22P $3L_2$ $3L_23PC$	3 взаємно перпендикулярні осі 2-го порядку або 2 взаємно перпендикулярні площини симетрії	
Тетрагональна (або квадратна)	L_4 L_4PC L_44P L_44L_2 L_44L_25PC L_{4i} $L_{4i}2L_22P$	1 вісь 4-го порядку поворотна або інверсійна	
Тригональна (або ромбоедрична)	L_3 L_3C L_33P L_33L_2 L_33L_23PC	1 вісь 3-го порядку поворотна або інверсійна	

Система (сингонія)	Символи елементів симетрії	Основні елементи симетрії	Модель комірки
Гексагональна	L_6 L_6PC L_66P L_66L_2 L_66L_27PC L_3P L_33L_24P	1 вісь 6-го порядку поворотна або інверсійна	
Кубічна	$4L_33L_2$ $4L_33L_23PC$ $4L_33L_26P$ $3L_44L_36L_2$ $3L_44L_36L_29PC$	4 вісі 3-го порядку за діагоналями куба	

У кристалах як кінцевих геометричних фігурах зустрічаються окремо у вигляді комбінацій тільки чотири елементи симетрії: поворотні осі (L_2, L_3, L_4, L_6), площина (m), центр симетрії (C) і інверсійна вісь (L_{4i}). Сукупність елементів симетрії, що характеризують дану кінцеву фігуру, називають точковою групою симетрії (оскільки передбачається, що всі елементи симетрії проходять через одну точку всередині фігури). Число можливих комбінацій елементів симетрії обмежено, тому що будь-яка точка в результаті послідовного виконання всіх симетричних перетворень повинна давати кінцеве число гомологічних точок. Одні комбінації елементів симетрії неможливі, а інші можуть виявитися еквівалентними. На основі геометричного аналізу було встановлено, що існують 32 різні групи (або виду) елементів симетрії, якими можуть володіти кристали. Відповідно до цього всі кристали діляться на 32 класи симетрії. Класи з загальними характерними рисами симетрії поєднуються в системи, або сингонії. Існує сім кристалічних сингоній. Кожна сингонія характеризується певною групою елементів симетрії; кожної сингонії відповідає геометрична фігура, що має максимально можливу для даної сингонії симетрію. У табл. 1.1 наведені перелік 7 сингоній та 32 класи симетрії.

Ромбічна і гексагональна сингонії можуть бути виведені відповідно з кубічної сингонії (шляхом її деформації) і з ромбічної базоцентривої сингонії. Решіткою Браве даного кристала називають сукупність

однакових і однаково розташованих атомів. Однак атоми однієї решітки Браве не обов'язково вичерпують всі атоми в кристалі, і в загальному випадку кристал описується декількома решітками Браве, всунутими одна в іншу (рис. 1.11).

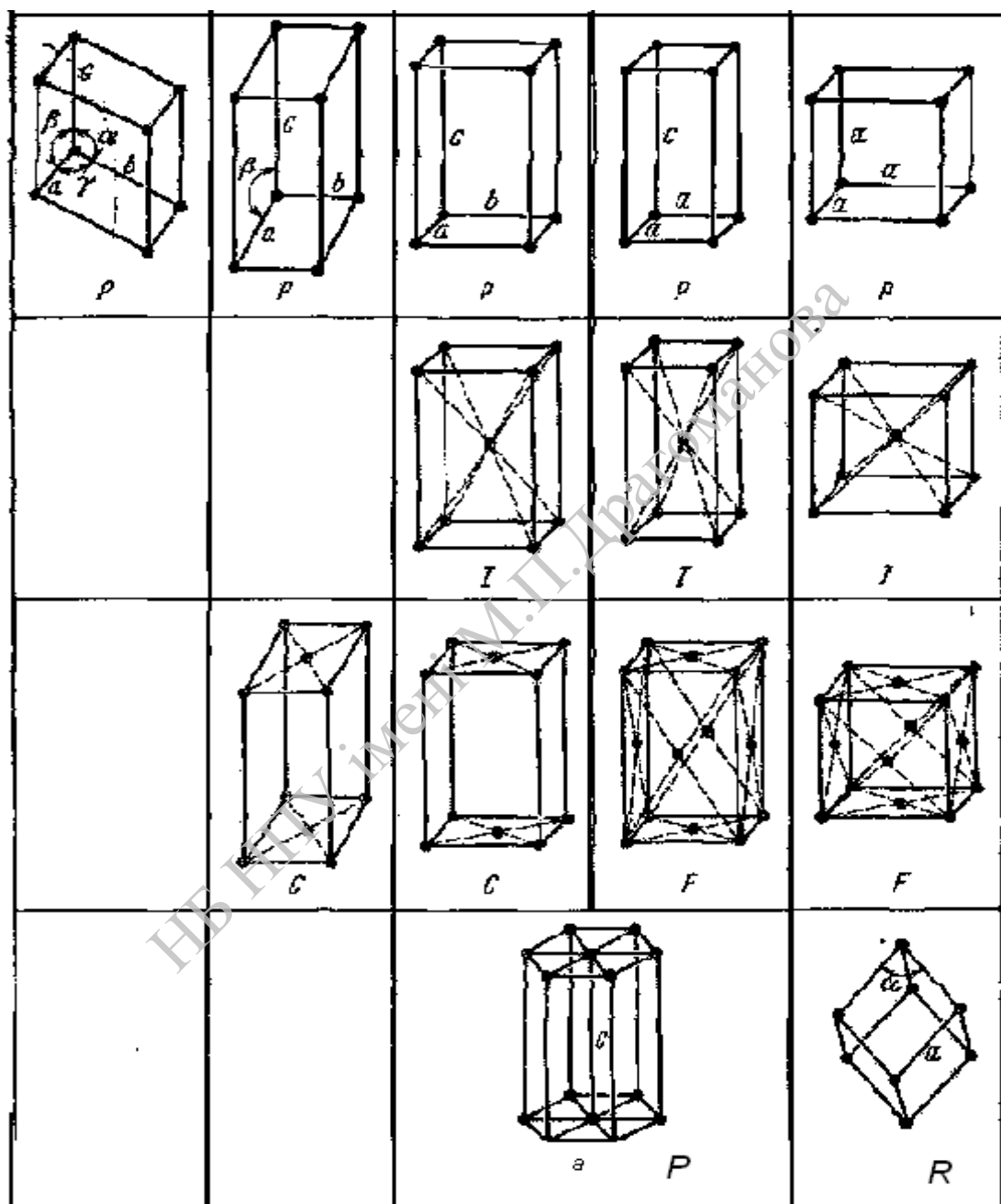


Рис. 1.11. Решітки Браве

Кожна з них відповідає певному виду або розташуванню атомів; причому всі ці решітки, розглянуті просто як системи точок, зовсім

тотожні. Якщо всі атоми в кристалі утворюють одну решітку Браве, то кожна елементарна ділянка містить *по одному атому, якщо ж кілька решіток, то* кілька атомів (по одному від кожної решітки).

Кристаліграфічні осі й методи опису кристалічних багатогранників

Для опису кристалічних форм і визначення розташування граней один відносно одного користуються координатними системами. Для різних сингоній використовують різні координатні системи (табл. 1.2). Осі таких систем називають *кристаліграфічними*.

Таблиця 1.2

Сингонія	a, b, c	α, β, γ
Кубічна	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоєдрична Моноклінна	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Триклинна Гексагональна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	кути між осями $a_1, a_2, a_3 = 120^\circ$; між осями a і $c = 90^\circ$

Монокристали характеризуються анізотропією властивостей. У полікристалічних тілах анізотропія в більшості випадків не спостерігається, однак за допомогою спеціальної обробки можуть бути отримані текстуровані матеріали з орієнтованим розташуванням кристалів. Проміжним є блокова будова твердого тіла. Тому, що монокристали анізотропні, то при визначенні електричних, механічних і інших властивостей необхідно вказувати розташування кристаліграфічних площин і напрямку в кристалах. Для цього використовують індекси Міллера.

Розглянемо найбільш загальний огранований кристал триклинної сингонії. Проведемо через центр кристала три нерівноцінні кристаліграфічні осі паралельно ребрам кристала, утвореним перетинанням граней, які найбільш частіше зустрічаються утворенням неоднакових кутів (рис. 1.12).

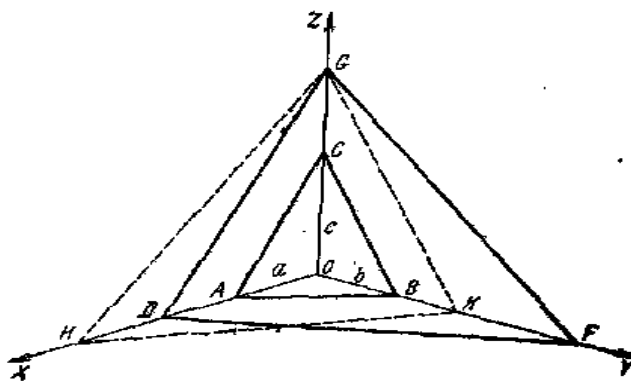


Рис. 1.12. До визначення індексів Міллера

Перемістимо деяку грань кристала ABC паралельно самій собі до її перетинання із трьома осями; при цьому вона відітне на цих осях відрізки a_1 , b_1 і c_1 . Інша грань DFG того ж кристала відітне на цих осях відрізки a_2 , b_2 і c_2 третя грань $HK.G$ відрізки a_3 , b_3 і c_3 . Відношення $a_1 : b_1 : c_1$, $a_2 : b_2 : c_2$ і $a_3 : b_3 : c_3$ називають *параметричними*. При порівнянні параметричних відношень, що характеризують грані: $a_1 : a_2 : a_3$, $b_1 : b_2 : b_3$, $c_1 : c_2 : c_3$, знаходимо, що вони завжди раціональні. Відношення параметрів відрізків, що відтинають гранню кристала на трьох координатних осях, дорівнює відношенню простих цілих чисел за умови, що ці параметри вимірюються особливими одиницями для кожної з осей. За одиницю виміру приймають параметри грані, що найбільш часто зустрічається, і перетинає всі три осі (одинична грань). Якщо прийняти зображену на рис. 1.12 грань ABC за одиничну, то потрібно вимірювати параметри граней DFG і HKG в одиницях a_1 , b_1 , c_1 . Для грані DFG відношення параметрів буде $\frac{a_2}{a_1} : \frac{b_2}{b_1} : \frac{c_2}{c_1}$, де a_1, b_1 і c_1 — одиниці виміру (яка б не була їхня довжина). Ці відношення й повинні дорівнювати відношенню простих цілих чисел. Однак параметри однієї й тієї ж грані відносяться один до одного в загальному випадку, як ірраціональні числа. При використанні таких одиниць виміру довжини відрізків, що відтинають довільною гранню на осях відповідної системи координат, тобто їхні абсолютні розміри втрачають усякий зміст, і можна довільно переміщати грань паралельно самій собі.

У кристалографії для визначення положення грані в просторі беруть не пряме відношення цілих чисел $\left(\frac{a_2}{a_1} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{c_2}{c_1} = X:Y:Z\right)$, а зворотні їм величини:

$$\frac{1}{a_2/a_1} : \frac{1}{b_2/b_1} : \frac{1}{c_2/c_1} = \frac{1}{X} : \frac{1}{Y} : \frac{1}{Z} = h:k:l$$

Числа h , k і l називаються *індексами Міллера*, а їхня сукупність (hkl) – символом грані. Якщо грань перетинає негативні напрямки осей, символ записують $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Якщо грань паралельна одній з осей, наприклад осі X , відношення її параметрів а її символ $(0kl)$. Якщо грань паралельна двом осям і її символ, наприклад, $(h00)$, то, розділивши на h , одержимо (100) .

$$X:Y:Z = \infty:Y:Z \text{ і } h:k:l = \frac{1}{\infty}:\frac{1}{Y}:\frac{1}{Z},$$

Кожну грань простої форми позначають символом, що відрізняється від символу іншої грані, такої ж простої форми, зміною індексів символу по осях і знаках; числові значення індексів символу залишаються тими самими. Шість граней куба позначають так: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$; а загальний символ такої форми - $\{100\}$. Символом октаедра будуть $\{111\}$, а символи його 8 граней - (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$.

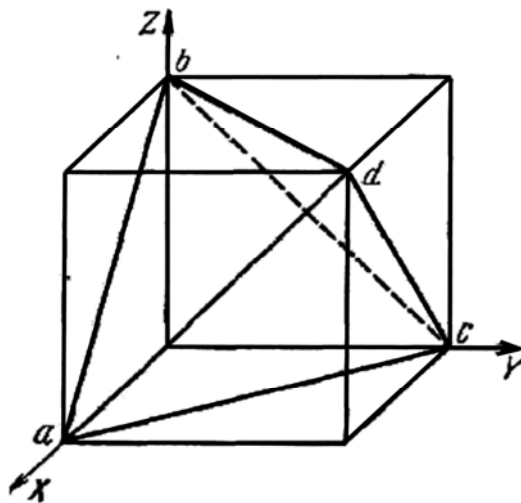


Рис. 1.13. Грані октаедра: (111) – площина авс; $(\bar{1}\bar{1}1)$ – площина асd;
 $(11\bar{1})$ – площина abd; $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ – площина bcd

Припустимо, що необхідно фіксувати в кристалі площину, що перетинає три осі X , Y , Z в точках A , B , C . Позначимо відстані OA , OB , OC (обмірювані в одиницях періоду решітки) через H , K і L , а зворотні їм величини – через H' , K' і L' . Найменші цілі числа з тими ж позначками, що й між H' , K' і L' позначають символами h, k, l і називають індексами Міллера. Оскільки період решітки прийнятий за одиницю, всі атомні площини представляються цілими числами або нулями. Нехай, наприклад, значення H , K , L рівні відповідно 1, 4, і 2, тоді числа H' , K' , L' несуть 1, $\frac{1}{4}$ і $\frac{1}{2}$, індекси Міллера даної площини будуть (412).

У кубічних кристалах індекси (100) відносяться до площини, паралельної осям Y і Z ; індекси (010) – до площини, паралельної осям X і Z , (001) – до площини, паралельної осям X і Y . У кристалах з ортогональними осями ці площини разом з тим перпендикулярні відповідно осям X , Y і Z .

Для позначення напрямків у кристалі застосовують індекси у вигляді найменших цілих чисел, що відносяться між собою, як компоненти вектора паралельного даному напрямку. Відмінністю від позначення площин їх пишуть у квадратних дужках.

У кубічних кристалах ці напрямки перпендикулярні площинам з тими ж індексами. Додатній напрямок осі X позначають $[100]$, додатній напрямок осі Y – $[010]$, додатній напрямок осі Z – $[001]$, діагональ куба – $[111]$ і т.д.

Позначення кристалографічних площин і напрямків наведені на рис. 1.13.

Мікросиметрія кристалів (просторові групи)

Симетрія 14 просторових решіток Браве відповідає симетрії 32 класів семи сингоній. Однак багато кристалів мають більш низьку симетрію. Знижена симетрія кристалів може бути наслідком тільки різного внутрішнього розташування часток (атомів), що утворюють вузли в решітці даної речовини. Просторова решітка будується шляхом закономірного переміщення точок у трьох непаралельних напрямках. При такому трансляційному розподілі точок у просторі крім звичайних елементів симетрії, установлених для макроскопічних геометричних фігур, виникають додаткові елементи симетрії, характерні тільки для нескінченного простору, що утворює систему плоских сіток.

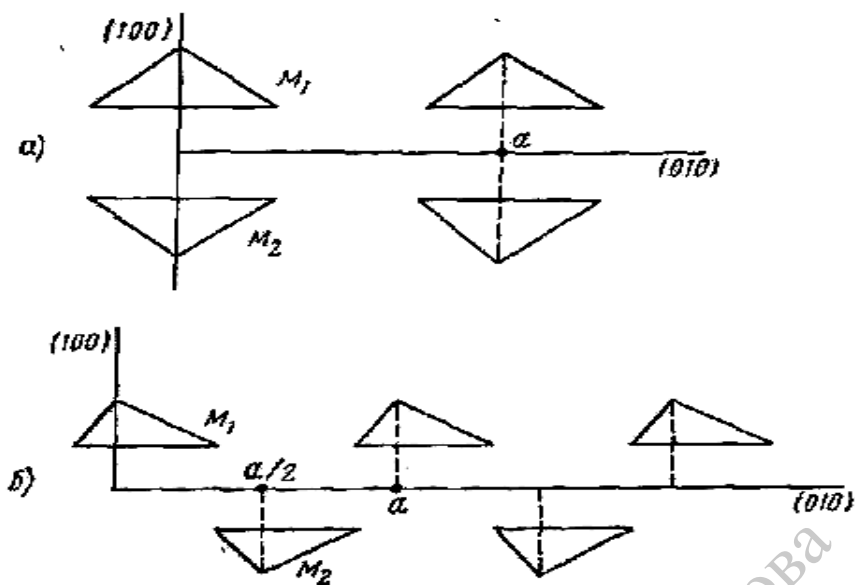


Рис. 1.14. Симетричне перетворення: відбивання з ковзанням

Введемо нову операцію симетрії – **відбиття з ковзанням**. Операції повороту й поворотної осі буде відповідати нова операція – **гвинтовий поворот** і новий елемент симетрії – **гвинтова вісь**. Якщо вісь 2-го порядку, то до повороту на 180° додається зсув уздовж осі на $a/2$; якщо вісь 3-го порядку, то до повороту на 120° додається зсув на $a/3$ і т.д.

На підставі викладеного виходить, що симетрія структури кристала складається із точкової групи симетрії класу, до якого належить кристал, і із трансляційних елементів симетрії, що характеризують розташування часток у просторовій решітці. Комбінація “зовнішніх” і “внутрішніх” елементів симетрії приводить до того, що число можливих розташувань еквівалентних точок сильно зростає. Кожному з 32 класів, що визначають зовнішню симетрію кристалів, відповідає кілька типів структурної симетрії. Число таких комбінацій елементів симетрії, названих просторовими групами, дорівнює 230.

Взаємозв'язок симетрії кристалів можна представити у вигляді схеми (рис.1.15).

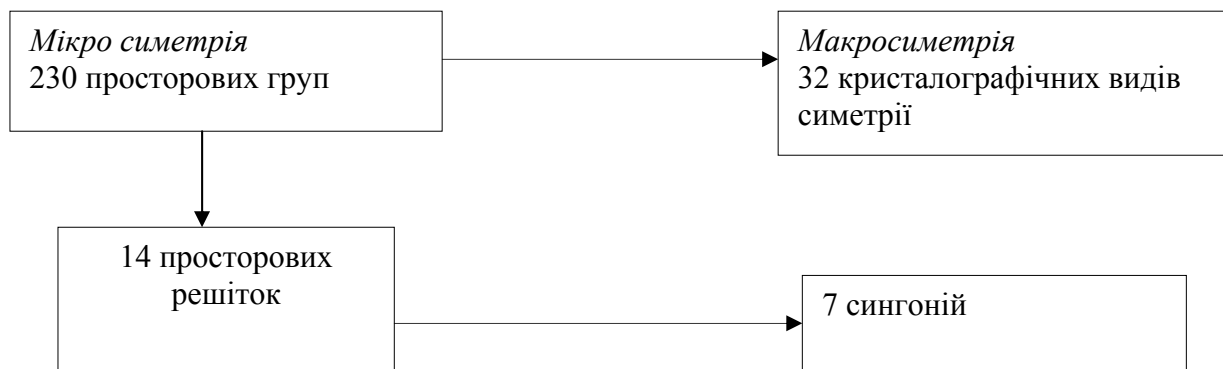


Рис. 1.15. Взаємозв'язок симетрії кристалів

Зовнішня форма кристалів

Зовнішня форма кристалів, як відомо, залежить від умов, у яких вони росли, і може бути досить різноманітною. Грані ідеально розвиненого кристала можуть бути однаковими й різними за формою та розмірами. Простими кристалічними формами володіють, наприклад, куб і октаедр, у яких форма й розмір граней однакові. Кристал простої форми вважається ідеально розвиненим, якщо відстані від його центра до різних граней рівні. Якщо ж ці відстані нерівні, кристал вважається перекрученим (рис. 1.16).

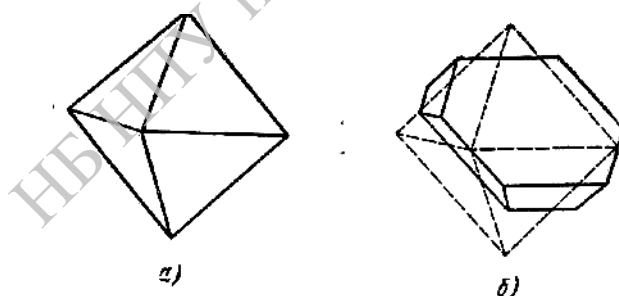


Рис. 1.16. Проста форма кристалу: а) ідеально розвинутий октаедричний кристал; б) деформований октаедричний кристал

Більшість природних і синтетичних кристалів являють собою комбінацію двох або більше форм, коли вони огранені різними за видом і розмірами гранями (рис. 1.17). Однак які б не були особливості зовнішньої форми, **кути між однотипними парами граней даного кристала постійні** – це основний закон кристалографії (рис. 1.18).

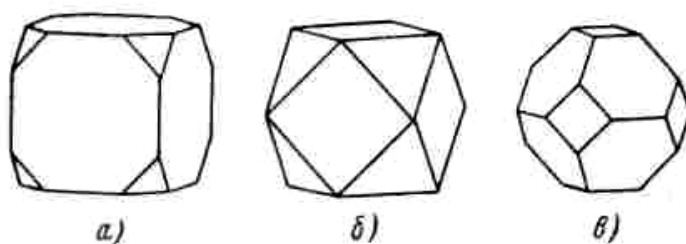


Рис. 1.17. Комбіновані форми кристалів

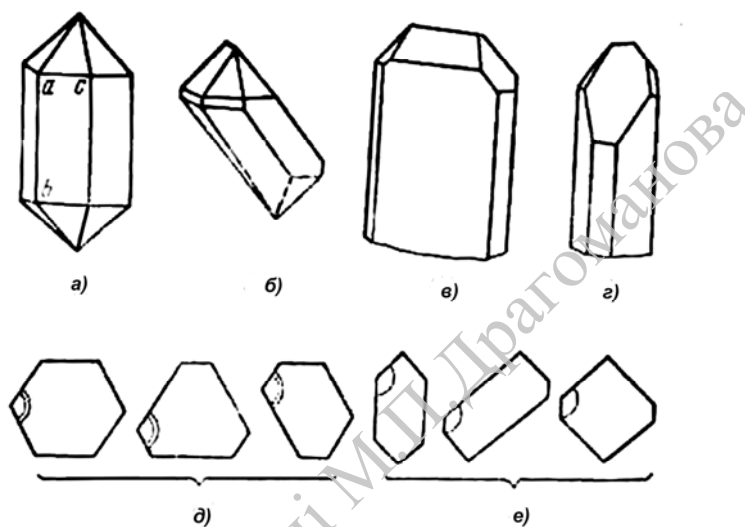


Рис. 1.18. Ілюстрація закону про постійність кутів між однотипними парами граней даного кристалу

Коли в огранюванні комбінованих кристалів беруть участь ті самі прості форми, неоднаковий ступінь розвитку граней приводить до різного зовнішнього вигляду кристала. Розвиток форм огранювання кристала повинен перебувати в певному зв'язку з його внутрішньою структурою. Через анізотропію кристала питома вільна поверхнева енергія його різних граней

повинна бути різна. Загальна вільна енергія кристала даного об'єму мінімальна тоді, коли його зовнішня форма відповідає мінімуму вільної поверхневої енергії. Величина питомої вільної поверхневої енергії визначається щільністю упакування граней частками, що утворюють кристал, і тим менше, чим більша щільність упакування (ретикулярна щільність). Звідси слідує **закон Браве: для даного кристала найбільш імовірно утворення граней, яке відповідає плоским сіткам з**

найбільшою ретикулярною щільністю. Отже, кристали повинні за сприятливих умов огранятися гранями з малими індексами Міллера.

Дефекти в будові кристалічних тіл. Кристалів з ідеально правильною будовою в природі не існує. В реальних умовах завжди спостерігаються ті або інші відхилення від регулярного розташування часток. Такі відхилення прийнято називати дефектами структури. Їх умовно поділяють на динамічні (тимчасові) і статичні (постійні). Динамічні дефекти виникають при механічних, теплових або електромагнітних впливах на кристал, при проходженні через нього потоку часток високої енергії й т.п. Найпоширенішим видом динамічних дефектів є фонони – тимчасові перекручування регулярності решітки, викликані тепловим рухом атомів.

Серед статичних дефектів розрізняють атомні (точкові) і протяжні недосконалості структури. Атомні дефекти можуть проявлятися у вигляді незайнятих вузлів решітки – вакансій, у вигляді зсувів атома з вузла в міжвузля, у вигляді впровадження в решітку чужорідного атома або іона. До протяжних дефектів відносяться дислокації, пори, тріщини, границі зерен, мікрровключення іншої фази. Слово “дислокація” у перекладі на українську мову означає “зсув”. Найпростішими видами дислокацій є крайова й гвинтова дислокації. Деякі різновиди дефектів показані на рис. 1.19.

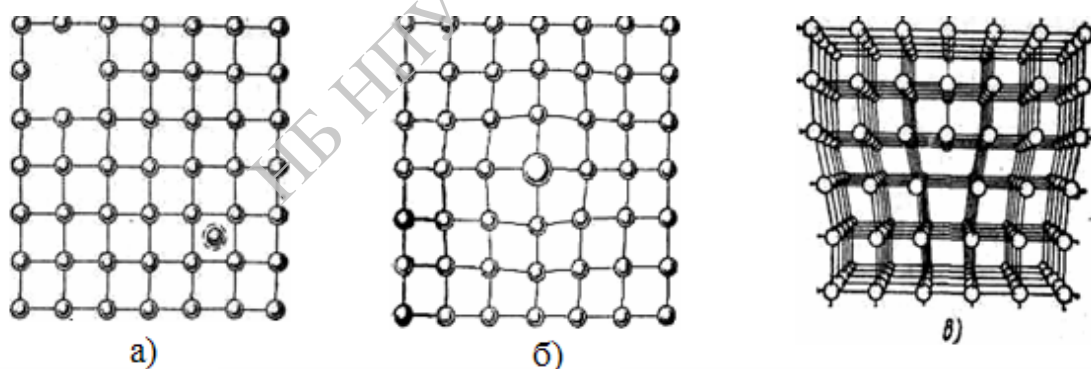


Рис. 1.19. Дефекти кристалічної решітки: а) – порожній вузол (вакансія) і власний атом у міжвузля; б) – сторонній атом у вузлі решітки; в) – перспективне зображення розташування атомів біля крайової дислокації

Хоча відносна концентрація атомних дефектів може бути невеликою, але зміни фізичних властивостей кристала, викликані ними, можуть бути величезними. Наприклад, тисячні частки атомного відсотка

деяких домішок можуть змінювати електричний опір чистих напівпровідникових кристалів в 10^5 – 10^6 разів. Протяжні дефекти структури впливають на механічні властивості кристалів.

Поліморфізм. Деякі тверді речовини мають здатність утворювати не одну, а дві й більше кристалічні структури, стійкі при різних температурах і тисках. Така відносність матеріалів називається поліморфізмом, а кристалічні структури, що відповідають їм, називають поліморфними формами або алотропними модифікаціями речовини. Модифікацію, стійку при нормальній і більше низькій температурі, прийнято позначати буквою α ; модифікації, стійкі при більше високих температурах, позначають відповідно буквами β ; γ і т.п. Поліморфізм широко розповсюджений серед технічних матеріалів і має важливе значення для їхньої обробки й експлуатації. Класичним прикладом поліморфізму є низькотемпературне перетворення білого олова (β - Sn) у сіре (α - Sn), відоме в техніці як “олов’яна чума”.

Практичний інтерес являє собою поліморфізм вуглецю – існування його у вигляді алмаза або графіту. У звичайних умовах графіт є більше стійкою модифікацією, чим алмаз. Однак при підвищенні тиску стійкість алмаза росте, а графіту падає, і при досить високих тисках алмаз стає більше стійким. Якщо при цьому підвищити температуру, щоб збільшити рухливість атомів, то графіт можна перевести в алмаз. На цьому принципі засноване одержання штучних алмазів, синтез яких проводять під тиском порядку 10^{10} Па при температурі на рівні 2000°C . Одержувані в такий спосіб штучні алмази мають більш високу міцність і твердість, ніж природні кристали.

Скло й інші аморфні тіла. Не всі тверді тіла мають кристалічну структуру, хоча кристалічний стан більшості твердих тіл є природним, тому що енергія при впорядкованому розташуванні атомів менше, ніж у випадку їхнього нерегулярного розташування, а будь-яка система прагне перейти в стан з мінімальною вільною енергією. Однак атоми не завжди мають сприятливу можливість розташовуватися впорядковано в процесі затвердіння. Перешкодою цьому може бути різке зменшення швидкості дифузії атомів при охолодженні середовища. Тверді тіла, які характеризуються випадковим хаотичним розташуванням часток, називають аморфними. На відміну від кристалів аморфні тіла ізотропні за властивостями, не мають певної температури плавлення й

характеризуються досить широким температурним інтервалом розм'якшення. Наочним прикладом аморфних речовин можуть служити стекла й різні пластики. У стеклах при відсутності періодичності в будові можна спостерігати певний близький порядок, тобто закономірне розташування найближчих сусідів відносно кожного атома. Склоутворюючий стан можна розглядати як стан сильно переохолодженої рідини, тобто рідини з дуже високою в'язкістю. Саме висока в'язкість обмежує дифузійну активність атомів і перешкоджає утворенню кристалічної фази. Однак такий стан термодинамічно нестійкий. Тому при відпалюванні може відбуватися “розклування” матеріалу, тобто перехід у більш стійкий кристалічний стан.

1.4. ЕЛЕМЕНТИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА

Зонна теорія є основою сучасних уявлень про механізми різних фізичних явищ, що відбуваються у твердій кристалічній речовині при впливі на нього електромагнітного поля. Зонна теорія твердого тіла – це теорія валентних електронів, що рухаються в періодичному потенційному полі кристалічної решітки.

У твердому тілі внаслідок обмінної електронної взаємодії дискретні енергетичні рівні, властиві ізольованим атомам, розщеплюються в енергетичні зони. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії. Поблизу країв дозволеної зони щільність станів залежно від енергії змінюється за параболічним законом.

Як відзначається, *окремі атоми* мають *дискретний енергетичний спектр*, тобто електрони можуть займати лише цілком певні енергетичні рівні. Частина цих рівнів заповнена при нормальному, незбудженому стані атома, на інших рівнях електрони можуть перебувати тільки тоді, коли атом піддається зовнішній енергетичній дії, тобто коли він збуджений. Прагнучи до стійкого стану, атом випромінює надлишок енергії в момент переходу електронів зі збуджених рівнів на рівні, на

яких його енергія мінімальна. Сказане характеризується енергетичною діаграмою атома, наведеною на рис. 1.20, а.

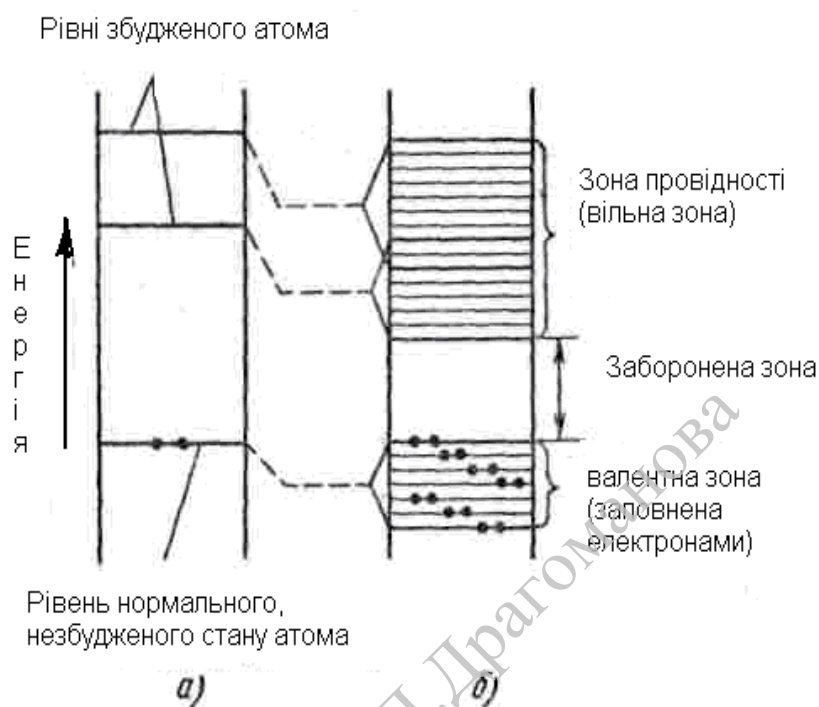


Рис. 1.20. Схема розташування енергетичних рівнів:
а – відокремленого атома; б – неметалічного твердого тіла

Якщо є система з N однакових атомів, які знаходяться на значних відстанях один від одного (наприклад, газоподібна речовина), то взаємодія між атомами практично відсутня і енергетичні рівні електронів залишаються без змін.

Обмінна взаємодія. При конденсації газоподібної речовини в рідину, а потім при утворенні кристалічної решітки твердого тіла всі наявні в атомів даного типу електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені) трохи зміщуються внаслідок дії сусідніх атомів один на одного. Зокрема, притягання електронів одного атома ядром сусіднього знижує висоту потенційного бар'єра, що розділяє електрони у відокремлених атомах. Головне полягає в тому, що при зближенні атомів відбувається перекриття електронних оболонок, а це у свою чергу істотно змінює характер руху електронів. Завдяки перекриттю оболонок електрони можуть без зміни енергії за допомогою обміну переходити від одного атома до іншому, тобто переміщатися по кристалу. Обмінна взаємодія має чисто квантову природу і є наслідком нерозрізненості

електронів. У цьому випадку вже не можна говорити про приналежності того або іншого електрона певному атому - кожний валентний електрон належить всім атомам кристалічної решітки одночасно. Іншими словами, при перекритті електронних оболонок відбувається усупільнення електронів.

Енергетичні зони. Внаслідок обмінної взаємодії дискретні енергетичні рівні ізольованого атома розщеплюються в енергетичні зони, як це показано для неметалічного твердого тіла на рис. 1.20, б. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії. Ширина дозволених енергетичних зон не залежить від розмірів кристала, а визначається лише природою атомів, що утворюють тверде тіло, і симетрією кристалічної решітки. Позначимо через E_A енергію обмінної взаємодії між двома сусідніми атомами. Тоді для кристалів із простою кубічною решіткою, де кожний атом має 6 найближчих сусідів, розщеплення рівнів у зони складе $12 E_A$; для гранецентрованої решітки (перша координаційна сфера складається з 12 атомів) ширина енергетичної дозволеної зони складе $24 E_A$, а в об'ємноцентрованої (у кожного атома 8 сусідів) – $16 E_A$. Оскільки обмінна енергія E_A залежить від ступеня перекриття електронних оболонок, то рівні енергії внутрішніх оболонок, які сильніше локалізовані поблизу ядра, розщеплюються менше, ніж рівні валентних електронів. Розщепленню в зону піддаються не тільки нормальні (стаціонарні), але й збуджені енергетичні рівні. Ширина дозволених зон при переміщенні нагору по енергетичній шкалі зростає, а величина заборонених енергетичних зазорів відповідно зменшується.

Кожна зона складається з багатьох енергетичних рівнів. Очевидно, їхня кількість визначається числом атомів, що складають тверде тіло. А це значить, що в кристалі кінцевих розмірів відстань між рівнями обернено пропорційна числу атомів. У кристалі об'ємом в 1см^3 утримується 10^{22} – 10^{23} атомів. Експериментальні дані показують, що енергетична довжина зони валентних електронів не перевищує одиниць електронвольт. Звідси можна зробити висновок, що рівні в зоні відстоять один від одного за енергією на 10^{-22} - 10^{-23} еВ, тобто енергетична зона характеризується квазінеперервним спектром. Досить мізерно малого енергетичного впливу, щоб викликати перехід електронів з одного рівня на інший, якщо там є вільні стани.

Розподілення електронів. Відповідно до принципу Паулі на кожному енергетичному рівні може перебувати не більше двох електронів, причому із протилежним напрямком спінового магнітного моменту. Тому число електронних станів у зоні виявляється кінцевим і рівним числу відповідних атомних станів. Кінцевим виявляється й число електронів, які заповнюють дану енергетичну зону, що відіграє важливу роль у формуванні енергетичного спектра кристала. Подібно енергетичним рівням в ізольованих атомах енергетичні зони можуть бути повністю заповненими, частково заповненими й вільними. Внутрішні оболонки в ізольованих атомах заповнені, тому відповідні їм зони також виявляються заповненими.

Саму верхню із заповнених електронами зон називають **валентною**. Ця зона відповідає енергетичним рівням електронів зовнішньої оболонки в ізольованих атомах. Найближчу до неї вільну, незаповнену електронами зону називають **зоною провідності**. Взаємне положення цих двох зон визначає більшість процесів, що відбуваються у твердому тілі.

Енергетична діаграма вуглецю. На рис. 1.21 показана схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів для алмаза – однієї з модифікацій чистого вуглецю (елемента IV групи таблиці Д. І. Менделєєва).

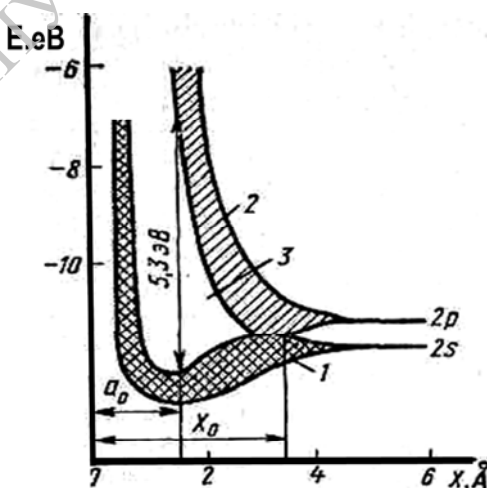


Рис. 1.21. Схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів вуглецю: 1 – об'єднана валентна зона; 2 – об'єднана зона провідності; 3 – заборонена зона; a_0 – відстань між атомами в решітці алмаза; X_0 – відстань між атомами, при якій є збіг зон

У відокремлених атомах вуглецю чотири валентних електрони розташовуються по два на рівнях $2s$ і $2p$. При зближенні атомів рівні розщеплюються спочатку у відособлені зони з місткістю 2 і 6 електронів. При подальшому зближенні до відстані X_0 утвориться одна об'єднана не повністю заповнена зона з місткістю 8 електронів на атом. Таке тверде тіло (наприклад, графіт) проводить електричний струм. Нарешті, при зменшенні міжатомних відстаней до значень, що відповідають періоду решітки алмаза a_0 , ця об'єднана зона розщеплюється на дві зони, кожна з місткістю 4 електрони на атом. Тому що ці дві зони розділені великою забороненою зоною ($-5,3$ еВ) і 4 валентних електрони вуглецю розміщуються в нижній зоні, заповнюючи її повністю, а верхня вільна, то кристал алмаза не містить вільних електронів і виявляється діелектриком.

Аналогічно відбувається процес утворення зон у напівпровідників кремнію й германію, які мають решітку типу алмаза. Розходження полягає лише в ширині забороненої зони: у кремнію й германію вона істотно менша, ніж в алмаза.

Висновки зонної теорії. Характер енергетичного спектра в металевих провідників, напівпровідників і діелектриків істотно різний. У металевих провідниках валентна зона заповнена повністю або перекривається із зоною провідності. У напівпровідниках і діелектриках зона провідності й валентна зона розділені деяким енергетичним зазором, названим забороненою зоною. Формально до напівпровідників відносять речовини, у яких заборонена зона менше 3 еВ. Речовини з більше широкою забороненою зоною відносять до діелектриків. У реальних діелектриків ширина забороненої зони може досягати 10 еВ. Розходження в положенні енергетичних зон у діелектриків, напівпровідників і металевих провідників показано на рис. 1.22.

Згідно зонної теорії, електрони валентної зони мають практично однакову волю руху у всіх твердих тілах незалежно від того, чи є вони металами або діелектриками. Рух здійснюється шляхом тунельного переходу електронів від атома до атома. Для пояснення розходжень в електричних властивостях матеріалів треба взяти до уваги різну реакцію на зовнішнє електричне поле електронів заповненої й незаповненої зон. Зовнішнє електричне поле прагне порушити симетрію в розподілі електронів за швидкостями, прискорюючи електрони, що рухаються в

напрямку діючих електричних сил, і сповільнюючи частки із протилежно спрямованим імпульсом. Однак подібне прискорення й уповільнення пов'язане зі зміною енергії електронів, що повинне супроводжуватися переходом їх у нові квантові стани. Очевидно такі переходи можуть здійснюватися лише в тому випадку, якщо в енергетичній зоні є вільні рівні. У типових випадках додаткова енергія, що здобуває електрон на довжині вільного пробігу під дією електричного поля, становить 10^{-8} – 10^{-4} еВ, тобто набагато перевершує відстань між підрівнями в зоні.

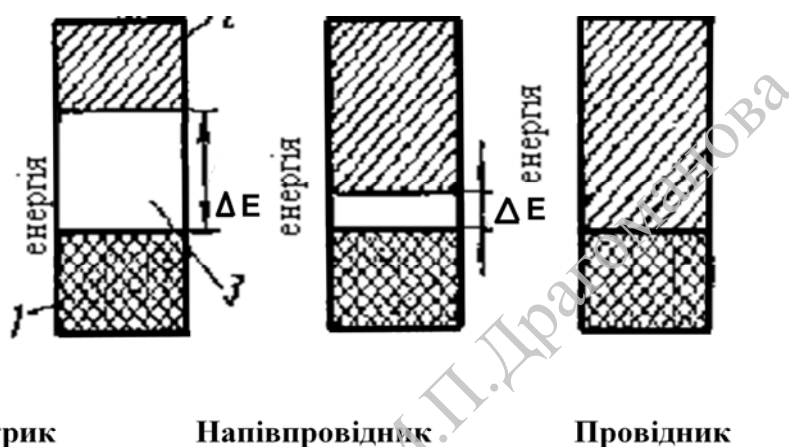


Рис. 1.22. Енергетична відмінність діелектриків від напівпровідників і металевих провідників з погляду зонної теорії твердого тіла: 1 — заповнена електронами зона; 2 — зона вільних енергетичних рівнів; 3 — заборонена зона

В металах, де зона не повністю укомплектована електронами, навіть слабе поле здатне надати електронам достатній імпульс, щоб викликати їхній перехід на прилеглі вільні рівні. Із цієї причини метали є гарними провідниками електричного струму.

У напівпровідниках і діелектриках при температурі 0К всі електрони перебувають у валентній зоні, а зона провідності абсолютно вільна. Електрони повністю заповненої зони не можуть брати участь в створенні електричного струму. Для появи електропровідності необхідно частину електронів перевести з валентної зони у зону провідності. Енергії електричного поля недостатньо для здійснення такого переходу, потрібно більш сильний енергетичний вплив, наприклад, нагрівання твердого тіла.

Середня кінетична енергія теплових коливань атомів у кристалічній решітці приблизно дорівнює $(3/2)kT$. При кімнатній температурі ця

величина становить приблизно 0,04 еВ, що в загальному випадку істотно менше ширини забороненої зони ΔE . Однак варто мати на увазі, що теплова енергія нерівномірно розподіляється між частками. У кожний момент часу є невелике число атомів, у яких амплітуда й енергія теплових коливань значно перевищують середнє значення. У процесі теплових коливань атоми взаємодіють не тільки один з одним, але й з електронами, передаючи їм частину теплової енергії. Саме за рахунок таких теплових флуктуацій деякі з електронів можуть перейти з валентної зони в зону провідності. Очевидно, чим вище температура й менша заборонена зона, тим вище інтенсивність міжзонних переходів. У діелектриків заборонена зона може бути настільки велика, що електронна електропровідність не грає визначальної ролі.

При кожному акті порушення й переходу електронів у зону провідності з'являються енергетичні вакансії в розподілі електронів по станах валентної зони, названі "дірками". При наявності дірок електрони валентної зони можуть робити естафетні переходи з рівня на рівень. У зовнішньому електричному полі дірка рухається протилежно руху електрона, тобто поводить себе як деякий позитивний заряд з негативною ефективною масою. Таким чином, дірки забезпечують участь валентних електронів у процесі електропровідності.

Процес переходу електронів у вільний стан супроводжується й зворотним явищем, тобто поверненням електронів у нормальний стан. У результаті в речовині при будь-якій температурі настає динамічна рівновага, тобто кількість електронів, що переходять у вільну зону, стає рівною кількості електронів, що вертаються назад у нормальний стан. З підвищенням температури число вільних електронів у напівпровіднику зростає, а зі зниженням температури до абсолютного нуля – зменшується до нуля. Виходить, речовина, є при одних температурах діелектриком, при інших, більше високих, здобуває провідність, тобто настає новий якісний стан речовини.

Розходження між провідностями двох типів матеріалів – металів і неметалів – найбільше значне при температурах, що наближаються до абсолютного нуля. Відмінність між двома класами неметалів – напівпровідниками й діелектриками – зникає в міру наближення температури до абсолютного нуля.

Електрони, що перебувають у зоні провідності, не можна вважати абсолютно вільними. Такі електрони неминуче будуть взаємодіяти з періодичним потенційним полем кристалічної решітки. При математичному описі поведінки електронів у зоні провідності користуються поняттям ефективної маси. Ефективна маса не визначає ні інерційних, ні гравітаційних властивостей електрона. Введення поняття ефективної маси, можна рух реального електрона в кристалі з масою m_0 описувати як рух абсолютно вільного електрона, тобто ефективна маса враховує складний характер взаємодії електрона із кристалічною решіткою при його русі під дією сили зовнішнього електричного поля. Ефективна маса може в багато разів відрізнятись від маси вільного електрона.

Спрощена діаграма, зображена на рис. 1.20, а, не враховує ту обставину, що стан усередині енергетичної зони розподілений нерівномірно. За допомогою квантової механіки можна показати, що щільність стану $N(E)$ буде найбільшою всередині енергетичної зони (рис. 1.23). Крім того, щільність станів, тобто їхнє число на одиничний інтервал енергії, поблизу країв зони зі збільшенням енергії зростає за параболічним законом:

$$N(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_n^*)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.5)$$

де m_n^* – ефективна маса електрона.

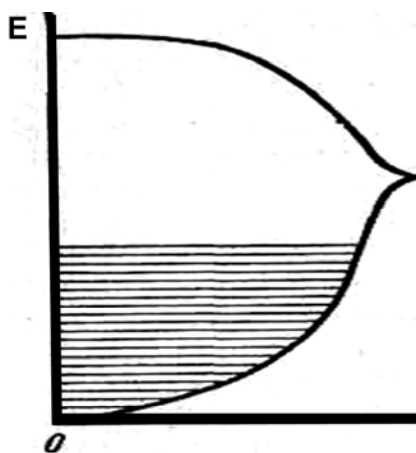


Рис. 1.23. Розподіл щільності станів в енергетичній зоні

Ширина забороненої зони міняється зі зміною температури. Це відбувається з двох основних причин: через зміну амплітуди теплових коливань атомів решітки й через зміну міжатомних відстаней, тобто об'єму тіла. З ростом температури зростає амплітуда теплових коливань атомів, збільшується ступінь їхньої взаємодії й ступінь розщеплення енергетичних рівнів. Тому дозволені зони стають ширше, а заборонені – відповідно вужчими.

При зміні міжатомних відстаней, залежно від характеру розщеплення рівнів, ширина забороненої зони може як збільшуватися, так і зменшуватися (див. рис. 1.21). Аналогічні зміни ширини зони відбуваються під дією тиску на кристал, оскільки при цьому змінюються міжатомні відстані.

Енергію, необхідну для переведення електрона у вільний стан або для утворення дірки, може дати не тільки тепловий рух, але й інші джерела енергії, наприклад поглинена тілом енергія світла, енергія потоку електронів і ядерних часток, енергія електричних і магнітних полів, механічна енергія та інше. Збільшення ж числа вільних електронів або дірок під впливом якого-небудь виду енергії сприяє підвищенню електропровідності, збільшенню струму, появі електрорушійних сил.

Електричні властивості визначаються умовами взаємодії й відстанями між атомами речовини й не є неодмінною особливістю даного атома. Як було показано, вуглець у вигляді алмаза є діелектриком, а у вигляді графіту він має велику провідність.

Домішки й точкові дефекти, що порушують строгу періодичність структури, створюють особливі енергетичні рівні, які розташовуються в забороненій зоні ідеального кристала. Якщо домішкові атоми або дефекти розташовані досить далеко один від одного, то взаємодія між ними відсутня, а відповідні їм енергетичні рівні виявляються дискретними. Оскільки тунельні переходи електронів між такими домішковими атомами практично неможливі, то додаткові електронні стани локалізовані в певнім місці решітки, тобто на дефекті структури. При досить високій концентрації домішкових атомів відстані між ними порівнянні з розмірами атомів, завдяки чому можливе перекриття електронних оболонок найближчих атомів домішки. У цьому випадку дискретні енергетичні рівні домішок розщеплюються в енергетичну зону домішкових станів, здатну забезпечити провідність, якщо не всі рівні в цій зоні заповнені електронами.

Таким чином, електричні властивості всіх твердих тіл визначають теоретично з єдиної точки зору – енергії переносу носіїв заряду або енергії активації електропровідності (дорівнює нулю в металів і безупинно зростає в ряді напівпровідників, що умовно переходять, при збільшенні цієї енергії, в ряд діелектриків). Добре провідні метали й добре, що ізолюють діелектрики являють собою крайні члени того безперервного ряду, у якому можна розташувати тверді тіла за цією ознакою. Варто підкреслити, що зонна теорія строго застосовна до твердих тіл з ковалентними й металевими зв'язками.

Поділ твердих тіл на напівпровідники і діелектрики носить значною мірою умовний характер. У міру того, як в якості напівпровідників починають використовуватися матеріали з усе більш широкою забороненою зоною, розподіл тіл на напівпровідники і діелектрики поступово втрачає свій початковий зміст.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Приведіть загальну класифікацію матеріалів, що використовуються в електронній техніці.
2. Які основні види хімічного зв'язку існують в матеріалах і чим вони обумовлені?
3. Назвіть основний елемент симетрії.
4. У чому полягає різниця між монокристаллами, полікристалічними й аморфними речовинами?
5. Наведіть приклади точкових і просторових дефектів структури в реальних кристалах.
6. Охарактеризуйте явище поліморфізму. Приведіть приклади поліморфних речовин.
7. Чому при утворенні твердого тіла енергетичні рівні атомів розщеплюються в енергетичні зони?
8. Від чого залежить ширина дозволеної зони й число рівнів у ній?
9. Чим відрізняються зонні структури провідника, напівпровідника й діелектрика?
10. У чому відмінність між електронами провідності й вільними електронами?

РОЗДІЛ 2

ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

У наш час не існує загальноприйнятої класифікації провідникових матеріалів. У фізиці, хімії й техніці провідні матеріали класифікують за різними ознаками. Одна з можливих схем класифікації провідників за сполукою, властивостями і за технічним призначенням схематично показана на рис. 2.1.

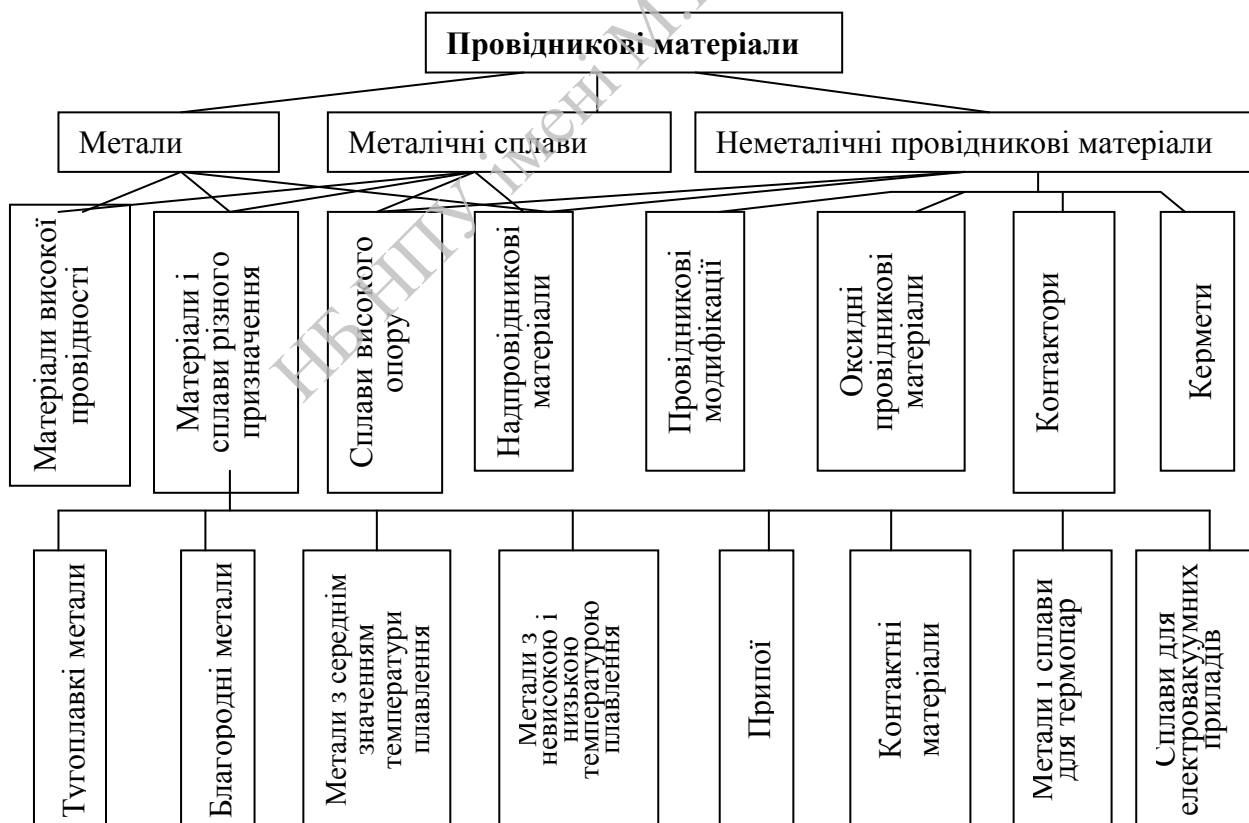


Рис. 2.1. Класифікація провідникових матеріалів

2.1. МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ

До цієї групи матеріалів прийнято відносити провідники з питомим електричним опором у нормальних умовах не більше 0,1 мкОм·м. Найпоширенішими серед цих матеріалів є мідь і алюміній (див. Додаток) і тому більш детально зробимо аналіз їх основних характеристик та способів одержання.

Мідь

Переваги міді, що забезпечують їй широке застосування як провідникового матеріалу наступні: малий питомий опір (із всіх металів лише срібло має трохи менший питомий опір, чим мідь); досить висока механічна міцність; задовільна в більшості випадків стійкість до корозії, навіть в умовах високої вологості мідь окислюється на повітрі значно повільніше, ніж залізо. Інтенсивне окислювання міді відбувається тільки при підвищених температурах (рис. 2.2); гарна оброблюваність – мідь прокочується в листи, стрічки й протягується в дріт, товщина якого може бути доведена до тисячних часток міліметра, відносна легкість пайки й зварювання.

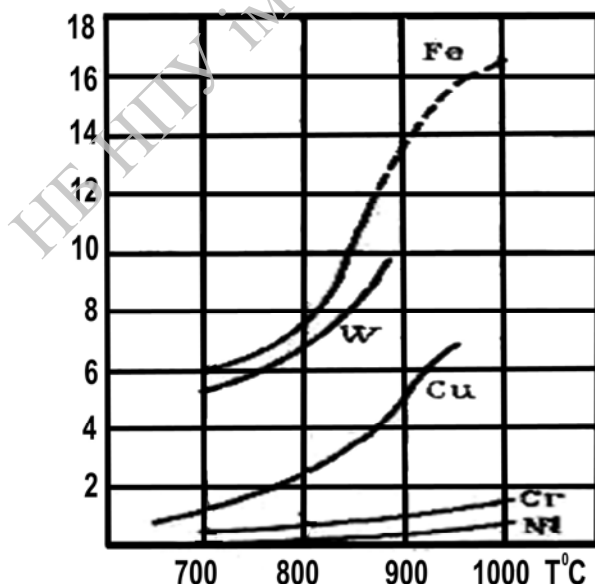


Рис. 2.2. Залежність швидкості окислювання від температури для заліза, вольфраму, міді, хрому, нікелю (на повітрі)

Одержання міді. Мідь одержують шляхом переробки сульфідних руд, найпоширеніших у природі. Після ряду плавок руди й випалів з інтенсивним дуттям мідь, яка призначена для електротехнічних цілей, обов'язково піддають електролітичному очищенню. Отримані після електролізу катодні пластини міді переплавають у злитки масою 80-90 кг, які прокочують і простягають у виробі необхідного поперечного перерізу.

Методом холодного протягування одержують тверду (твердопротянуту) мідь (маркується МТ), що завдяки впливу наклепу має велику границю міцності при розтяганні й мале відносне подовження, підвищену твердість, пружність при вигині.

Якщо ж мідь піддати відпалу, тобто нагріванню до кількох сотень градусів з наступним охолодженням, то вийде м'яка (відпалена) мідь (маркується ММ), що порівняно пластична, має малу твердість і невелику міцність, але досить велике відносне подовження при розриві й (у відповідності з розглянутими загальними закономірностями) більшу питому провідність.

Відпал міді роблять у спеціальних печах без доступу повітря, щоб уникнути окислювання. Вплив відпалу на властивості міді ілюструє рис. 2.3, з якого видно, що зміна механічних властивостей при відпалі виявляється значно різкіше, чим зміна питомого опору.

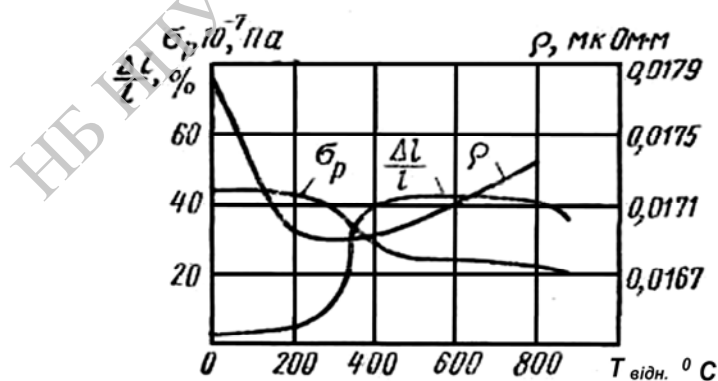


Рис. 2.3. Залежності межі міцності при розтяганні σ_p , відносного подовження при розриві $\Delta L/L$ і питомого опору ρ міді від температури відпалу (тривалість відпалу 1 г)

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

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

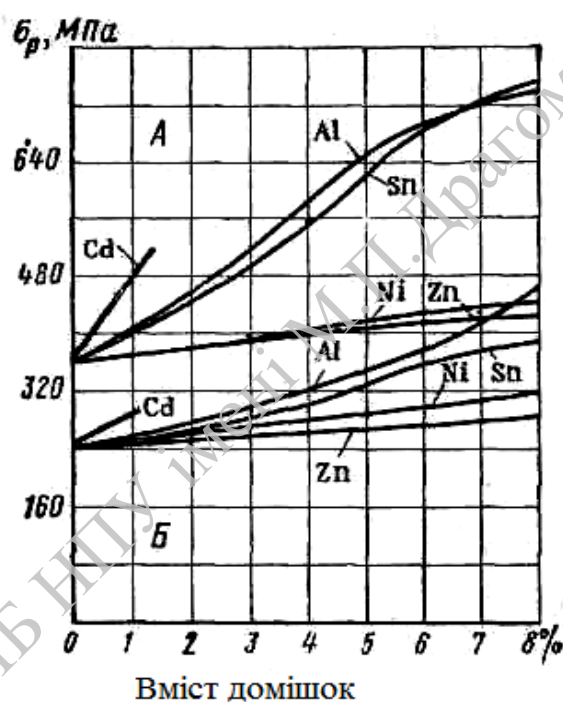


Рис. 2.4. Вплив вмісту домішок на межю міцності при розтяганні сплавів міді в холоднотягнутому (А) і відпаленому (Б) станах

Питома провідність міді досить чутлива до наявності домішок. Так, при вмісті в міді 0,5% домішки цинку, кадмію або срібла питома провідність її знижується на 5%. При такому ж вмісті нікелю, олова або алюмінію питома провідність міді падає на 25 - 40%. Ще більш сильний вплив роблять домішки берилію, миш'яку, заліза, кремнію або фосфору, що знижують її питому провідність на 55% і більше. В той же час домішки багатьох металів підвищують механічну міцність і твердість міді як у холоднотягнутому, так і відпаленому станах (рис. 2.4).

Недоліком міді є її схильність до атмосферної корозії з утворенням окисних і сульфідних плівок. Швидкість окислювання різко зростає при нагріванні (див. рис. 2.2), однак міцність зчеплення окисної плівки з металом невелика. Внаслідок окислювання мідь непридатна для слабкострумкових контактів. При високій температурі в електричній дузі окис міді дисоціює, оголюючи металеву поверхню. Металеве відшаровування й термічне розкладання окисної плівки викликає підвищене зношування мідних контактів при сильних струмах.

Значний вплив на механічні властивості міді робить водень. Після водневого відпалу твердість міді може зменшитися в кілька разів. Руйнівна дія водню позначається особливо сильно при наявності кисню, який знаходиться в технічній міді у вигляді окису міді. Водень, що легко проникає вглиб металу при підвищених температурах, вступає в реакцію:



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

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

Мідь застосовують в електротехніці для виготовлення проводів, кабелів, шин розподільних пристроїв, обмоток трансформаторів, електричних машин, струмоведучих деталей приладів і апаратів, анодів у гальваностегії й гальванопластиці. Мідні стрічки використовують як екрани кабелів. Тверду мідь використовують у тих випадках, коли необхідно забезпечити особливо високу механічну міцність, твердість і опірність стиранню, наприклад, для виготовлення неізольованих проводів. Якщо ж потрібна гарна гнучкість і пластичність, а границя

міцності на розтягання не має істотного значення, то переважніше м'яка мідь (наприклад, для монтажних проводів і шнурів). Зі спеціальних електровакуумних сортів міді виготовляють деталі клістронів, магнетронів, аноди потужних генераторних ламп, виводи енергії приладів НВЧ, деякі типи хвилеводів і резонаторів. Крім того, мідь використовують для виготовлення фольгованого гетинаксу й застосовують у мікроелектроніці у вигляді нанесених на підкладки плівок, які відіграють роль провідних з'єднань між функціональними елементами схеми.

Незважаючи на великий коефіцієнт лінійного розширення порівняно з коефіцієнтом розширення стекол, мідь застосовують для спаїв зі склом, оскільки вона володіє рядом чудових властивостей: низькою границею текучості, м'якістю й високою теплопровідністю. Для впаювання в скло мідного електроду надають спеціальну форму у вигляді тонкого рантика, завдяки чому такі спаї називають рантовими.

Алюміній

Другим за значенням (після міді) провідниковим матеріалом є алюміній – метал сріблито-білого кольору, найважливіший з легких металів. Питомий опір алюмінію в 1,6 рази більше питомого опору міді, але алюміній в 3,5 рази легше міді. Завдяки малій щільності забезпечується більша провідність на одиницю маси, тобто при однаковому опорі й однаковій довжині алюмінієві проводи у два рази легші мідних, незважаючи на більший поперечний переріз. До того ж у порівнянні з міддю алюміній набагато більше розповсюджений у природі й характеризується меншою вартістю. Відзначені обставини обумовлюють широке застосування алюмінію в електротехніці та електроніці. Недоліком алюмінію є його низька механічна міцність. Відпалений алюміній у три рази менш міцний на розрив, чим відпалена мідь.

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

Марки алюмінію. Для електротехнічних цілей використовують алюміній технічної чистоти АЕ, що містить не більше 0,5% домішок. Виготовлений з алюмінію АЕ й відпалений при температурі $350 \pm 20^\circ C$ дріт має питомий опір при $20^\circ C$ не більше 0,028 мкОм·м.

Алюміній високої чистоти А97 (не більше 0,03% домішок) застосовують для виготовлення алюмінієвої фольги, електродів і конденсаторів. В алюмінію надзвичайної чистоти А999 домішки не перевищують 0,001%. Чистоту його контролюють за значенням кінцевого питомого опору при температурі рідкого гелію, який не повинен перевищувати $4 \cdot 10^{-6}$ мкОм·м.

Різні домішки по різному знижують питомий опір алюмінію (рис. 2.5). Добавки таких домішок, як нікель, кремній, цинк, залізо, миш'як, сурма, свинець і вісмут, у кількості 0,5 % знижують питомий опір алюмінію у відпаленому стані не більше чим на 2-3%. Більш помітну дію надають домішки міді, срібла і магнію, які знижують її на 5–10% при тому ж вмісті маси. Сильно знижують питому провідність алюмінію домішки ванадію, титану й марганцю. Можна сказати, що домішки, які утворюють тверді розчини з алюмінієм, мало впливають на його електричну провідність, а домішки, які не утворюють твердий розчин, помітно знижують її.

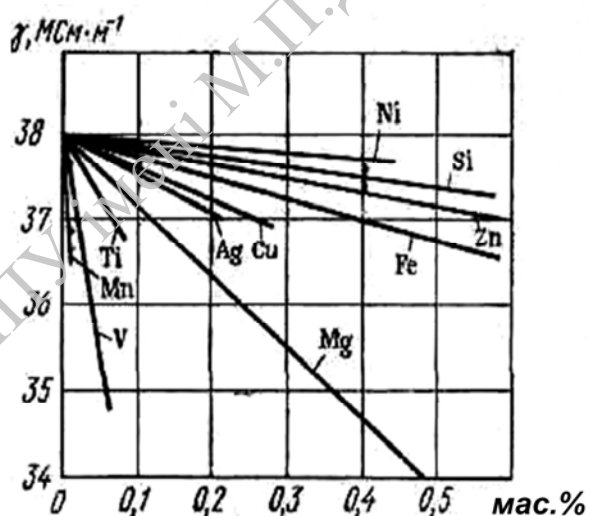


Рис. 2.5. Залежності питомої провідності відпаленого алюмінію від вмісту домішок

Загартування збільшує опір алюмінію в присутності тих домішок, які збільшують свою розчинність при нагріванні. В технічному алюмінії головними домішками є кремній і залізо.

Прокат, протяжку і відпал алюмінію виконують аналогічно операціям для міді. Із алюмінію шляхом прокатки можливо одержувати

надзвичайно тонку (6 – 7 мкм) фольгу, яку застосовують в якості обкладок в паперових конденсаторах або як пластини конденсаторів змінної ємності.

Залежність деяких фізичних якостей алюмінію від температури схематично показано на рис. 2.6. Цікаво відмітити, що при температурі рідкого азоту за значенням питомого опору алюміній майже зрівнюється з міддю, а при ще більш низьких температурах стає ще кращим провідником за неї. Тому перспективним є використання алюмінію в якості кріопровідника.

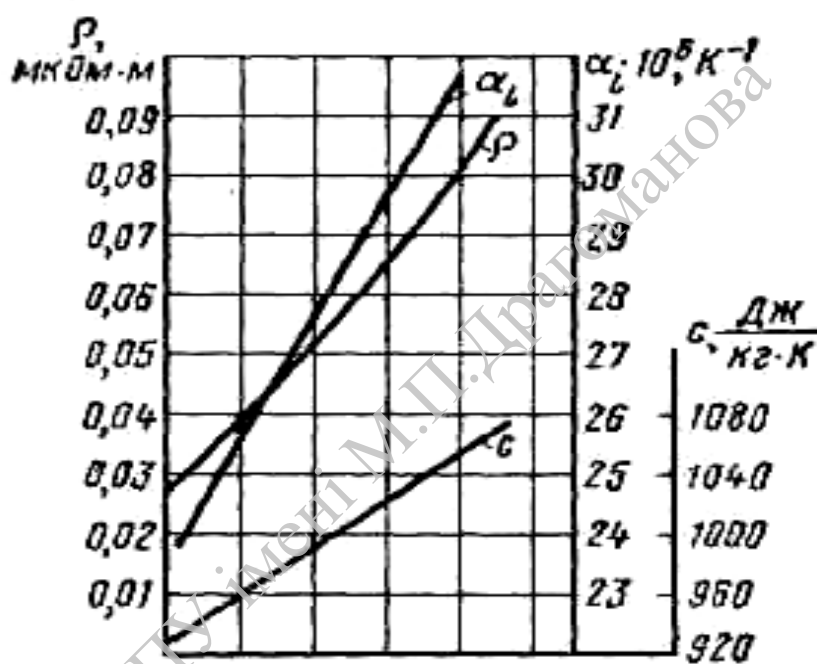


Рис. 2.6. Залежність питомого опору ρ , питомої теплоємності c і температурного коефіцієнту лінійного розширення α_1 від температури для алюмінію

Поверхня алюмінію. Алюміній активно окисляється й покривається тонкою плівкою окису з великим електричним опором. Така плівка охороняє алюміній від корозії, але створює великий перехідний опір у місцях контакту алюмінієвих проводів, що унеможлиблює пайку алюмінію звичайними методами. Тому для пайки алюмінію застосовують спеціальні пасти-припої або використовують ультразвукові паяльники. Більш товстий шар окисла, що створює надійну електричну ізоляцію на порівняно високі напруги, одержують за допомогою електрохімічної обробки алюмінію.

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

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

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

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

Плівки алюмінію широко використовують в інтегральних мікросхемах як контакти й з'єднання. Останні забезпечують зв'язок між окремими елементами схеми та зовнішніми приєднаннями. Нанесення плівок на кремнієві пластинки звичайно роблять методом випару й конденсації у вакуумі. Необхідний малюнок з'єднань створюється за допомогою фотолітографії. Переваги алюмінію як контактного матеріалу полягають у тому, що цей матеріал легко напиляється, має гарну адгезію до кремнію й плівкової ізоляції з SiO_2 , яка широко використовується в напівпровідникових інтегральних схемах, забезпечує гарну роздільну здатність при фотолітографії. До того ж алюміній утворює гарні омичні контакти із кремнієм. Недоліком алюмінію є значна схильність електроміграції, що приводить до збільшення опору або навіть розриву з'єднання.

2.2. НАДПРОВІДНИКОВІ МЕТАЛИ Й СПЛАВИ

У багатьох металів і сплавів при температурах, близьких до абсолютного нуля, спостерігається різке зменшення питомого опору. Це явище одержало назву надпровідності, а температуру T_n , при якій відбувається перехід у *надпровідний стан*, називають *критичною температурою* переходу. Уперше надпровідність була виявлена в ртуті ($T_n = 4,2\text{K}$) голландським фізиком Х. Каммерлінг-Оннесом, а після цього у 80-і роки минулого століття надпровідність була відкрита у керамічних матеріалах при майже кімнатних температурах.

Якщо в кільці з надпровідника індукувати електричний струм (наприклад, за допомогою магнітного поля), то він не буде загасати протягом тривалого часу. По швидкості зменшення магнітного поля наведеного струму в кільці була зроблена оцінка питомого опору матеріалів у надпровідному стані. Його значення склало близько 10^{-25} Ом·м, що в 10^{17} разів менше опору міді при кімнатній температурі.

Явище надпровідності можна зрозуміти й обґрунтувати тільки за допомогою квантових уявлень. Майже піввіку з моменту відкриття сутність цього явища залишалася нерозгаданою через те, що методи квантової механіки ще не повною мірою використовувалися у фізиці твердого тіла. Мікроскопічна теорія надпровідності, що пояснює всі дослідні дані, була запропонована в 1957 р. американськими вченими Бардінім, Купером і Шриффером (теорія БКШ). Значний внесок у розвиток теорії надпровідності внесли роботи радянського академіка Н. Н. Боголюбова.

Згідно усталеним уявленням, явище надпровідності виникає в тому випадку, коли електрони в металі притягаються один до одного. Притягання електронів можливо тільки в середовищі, що містить позитивно заряджені іони, поле яких послабляє сили кулонівського відштовхування між електронами. Притягатися можуть лише ті електрони, які беруть участь в електропровідності. Якщо таке притягання має місце, то електрони із протилежним напрямком імпульсу й спіна зв'язуються в пари, що називаються *куперівськими*. В утворенні куперівських пар вирішальну роль відіграє взаємодія електронів з тепловими коливаннями решітки – фононами. У твердому тілі електрони можуть як поглинати, так і породжувати фонони.

Подумки уявимо собі наступний процес: один з електронів, взаємодіючи з ґраткою, переводить її в збуджений стан й змінює свій імпульс; інший електрон, також взаємодіючи з ґраткою, переводить її в нормальний стан і теж змінює свій імпульс. У результаті стан ґратки не змінюється, а електрони обмінюються квантами теплової енергії – фононами.

Обмінна фононна взаємодія і викликає сили притягання між електронами, які перевершують сили кулонівського відштовхування. Обмін фононами за участю ґратки відбувається безупинно. У спрощеному вигляді обмінна фононна взаємодія проілюстрована схемою рис. 2.7. Електрон, що рухається серед позитивно заряджених іонів, поляризує ґратку, тобто електростатичними силами притягає до себе найближчі іони. Завдяки такому зсуву іонів в зоні траєкторії електрона локально зростає щільність позитивного заряду. Другий електрон, що рухається вслід за першим, природно, може притягатися зоною з надлишковим позитивним зарядом. У результаті побічно, за рахунок взаємодії з ґраткою між електронами 1 і 2 виникають сили притягання. Другий електрон стає партнером першого – утворюється куперівська пара. Оскільки сили притягання невеликі, спарені електрони слабо локалізовані в просторі. Ефективний діаметр куперівської пари має порядок 10^{-7} м, тобто охоплює тисячі елементарних ділянок. Ці парні утворення перекривають один одного, постійно розпадаються й знову створюються, але в цілому всі пари утворюють електронний конденсат, енергія якого за рахунок внутрішньої взаємодії менша, ніж у сукупності роз'єднаних нормальних електронів. Внаслідок цього в енергетичному спектрі надпровідника з'являється енергетична щілина 2Δ – зона заборонених енергетичних станів (рис. 2.8). Спарені електрони $n(E)$ розташовуються на дні енергетичної щілини.

Груба оцінка показує, що кількість таких електронів становить близько 10^{-4} від загального їхнього числа. Розмір енергетичної щілини залежить від температури, досягаючи максимального значення при абсолютному нулі й повністю зникаючи при $T = T_c$. Теорія БКШ дає наступний зв'язок ширини щілини із критичною температурою переходу T_c :

$$2\Delta_{0K} = 3,52kT_{cB}, \quad (2.2)$$

Формула (2.2) досить добре підтверджується експериментально. Для більшості надпровідників енергетична щілина становить 10^{-4} – 10^{-3} еВ.

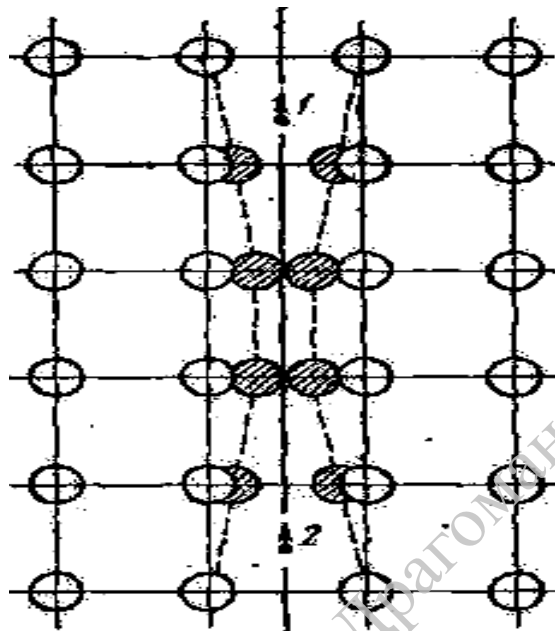


Рис. 2.7. Схема утворення електронних пар у надпровідному металі

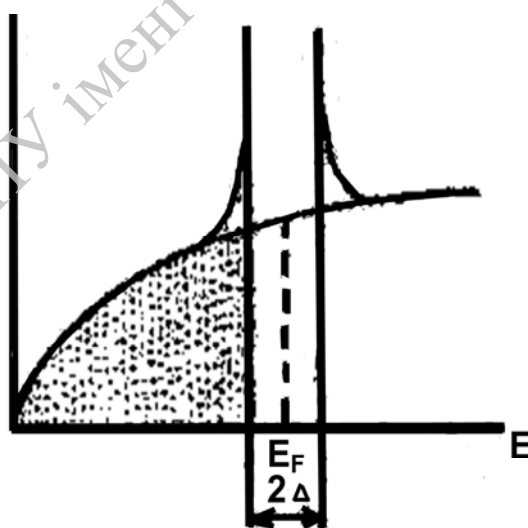


Рис. 2.8. Розподіл електронів за енергіями у металі в стані надпровідності

Як було показано, електричний опір металу обумовлений розсіюванням електронів на теплових коливаннях ґратки й на домішках. Однак при наявності енергетичної щілини для переходу електронів з

основного стану в збуджене потрібна достатня порція теплової енергії, що при низьких температурах електрони не можуть одержати від ґратки, оскільки енергія теплових коливань менше ширини щілини. Саме тому спарені електрони не розсіюються на дефектах структури. Особливістю куперівських пар є їхня імпульсна впорядкованість, що полягає в тому, що всі пари мають однаковий імпульс і не можуть змінювати свої стани незалежно один від одного. Електронні хвилі, що описують рух пар, мають однакові довжину й фазу. Фактично рух всіх електронних пар можна розглядати як поширення однієї електронної хвилі, що не розсіюється ґраткою, “обтікає” дефекти структури. Така погодженість у поведженні пар обумовлена високою мобільністю електронного конденсату; безупинно міняються набори пар, відбувається постійна зміна партнерів.

При абсолютному нулю всі електрони зв'язані в пари. З підвищенням температури за рахунок теплової енергії відбувається розрив деякої частини електронних пар, внаслідок чого зменшується ширина щілини. Рух неспарених електронів, що переходять із основних рівнів на збуджені, утруднюється розсіюванням на дефектах ґратки.

При температурі $T=T_n$ відбувається повний розрив всіх пар, ширина щілини звертається в нуль, надпровідність зникає.

Перехід речовини в надпровідний стан при її охолодженні відбувається в дуже вузькому інтервалі температур (соті частки градуса). Неоднорідності структури, створювані домішками, спотвореннями ґратки, границями зерен, пластичною деформацією й т.д., не приводять до знищення надпровідності, а викликають лише розширення температурного інтервалу переходу з одного стану в інший (рис. 2.9). Електрони, що відповідають за створення надпровідності, не обмінюються енергією з ґраткою. Тому при температурі нижче критичної спостерігається істотне зменшення теплопровідності металів. Найважливіша особливість надпровідників полягає в тому, що зовнішнє магнітне поле зовсім не проникає в товщу зразка затухаючи в тонькому поверхневому шарі магнітного поля обгинають надпровідник.

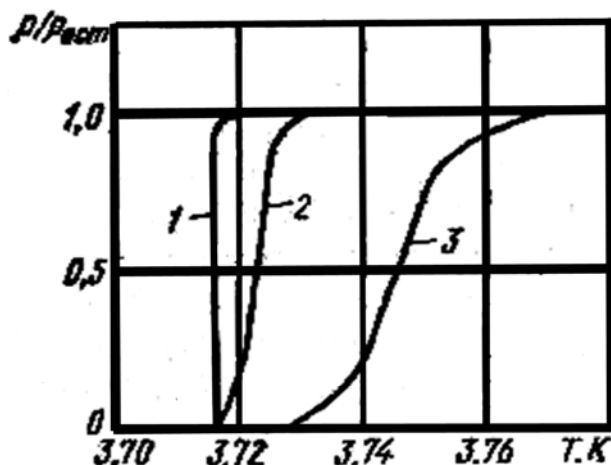


Рис. 2.9. Зміна питомого опору олова поблизу температури переходу в стан надпровідності: 1 – монокрystal; 2 – полікрystal; 3 – полікрystal з домішками

Це явище, що одержало назву ефекту Мейснера, обумовлене тим, що в поверхневому шарі надпровідника при його внесенні в магнітне поле виникає коловий незатухаючий струм, що повністю компенсує зовнішнє поле в товщі зразка. Глибина, на яку проникає магнітне поле, звичайно становить 10^{-7} – 10^{-8} м. Таким чином, надпровідники за магнітними властивостями є *ідеальними діамагнетиками* з магнітною проникністю $\mu = 0$. Як усякі діамагнетики, надпровідники виштовхуються з магнітного поля. При цьому ефект виштовхування виражений настільки сильно, що відкриваються можливості втримувати вантаж у просторі за допомогою магнітного поля. Таким чином можна змусити висіти постійний магніт над кільцем з надпровідного матеріалу, у якому циркулюють індуковані магнітом незатухаючі струми (дослід В. К. Аркадьєва).

Стан надпровідності може бути зруйновано, якщо напруженість магнітного поля перевищить деяке критичне значення H_n . За характером переходу матеріалу з надпровідного стану в стан звичайної електропровідності під дією магнітного поля розрізняють надпровідники I і II роду. У надпровідників I роду цей перехід відбувається стрибкоподібно, як тільки напруженість поля досягне критичного значення. Крива намагнічування таких матеріалів показана на рис. 2.10. Надпровідники II роду переходять із одного стану в інший поступово; для них розрізняють нижню H_{n1} і верхню H_{n2} критичні напруженості поля. В інтервалі між ними матеріал перебуває в проміжному гетерогенному стані, у якому співіснують нормальна й

надпровідна фази. Співвідношення між їхніми об'ємами залежить від H . Таким чином, магнітне поле поступово проникає в надпровідник II роду (рис. 2.10). Однак матеріал зберігає нульовий опір аж до верхньої критичної напруженості поля.

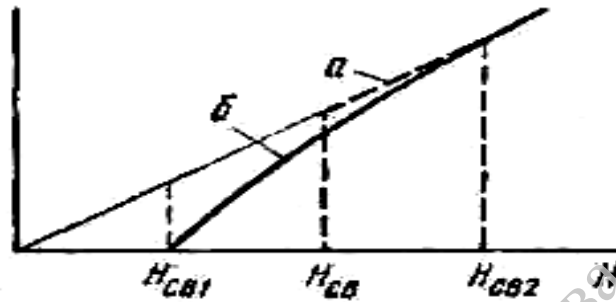


Рис. 2.10. Залежності зміни магнітної індукції всередині надпровідника від напруги зовнішнього магнітного поля: а) надпровідник I роду; б) надпровідник II роду

Критична напруженість магнітного поля залежить від температури. При $T = T_n$ вона гортається в нуль, але монотонно зростає при русі температури до 0К. Для надпровідників I роду температурна залежність H_n у певному наближенні описується виразом

$$H_n(T) = H_n(0) [1 - (T/T_n)^2], \quad (2.3)$$

де $H_n(0)$ – напруженість критичного поля при температурі абсолютного нуля.

Ілюстрацією залежності (2.2) служать криві на рис. 2.11, а. Відмінності у властивостях надпровідників I і II роду підкреслюють фазові діаграми, показані на рис. 2.11.б,в. Ділянка проміжного (змішаного) стану, що існує в надпровідників II роду, розширюється при зниженні температури. Розходження між H_{n1} і H_{n2} може бути в сотні разів.

Критична напруженість магнітного поля для надпровідників I роду становить приблизно 10^5 А/м, а в надпровідників II роду значення верхньої критичної напруженості може перевищувати 10^7 А/м.

Надпровідність може бути зруйнована не тільки зовнішнім магнітним полем, але й струмом, що проходить по надпровіднику, якщо він перевищує деяке критичне значення I_n . Для надпровідників I роду гранична щільність струму обмежується досягненням на поверхні зразка критичного напруження магнітного поля.

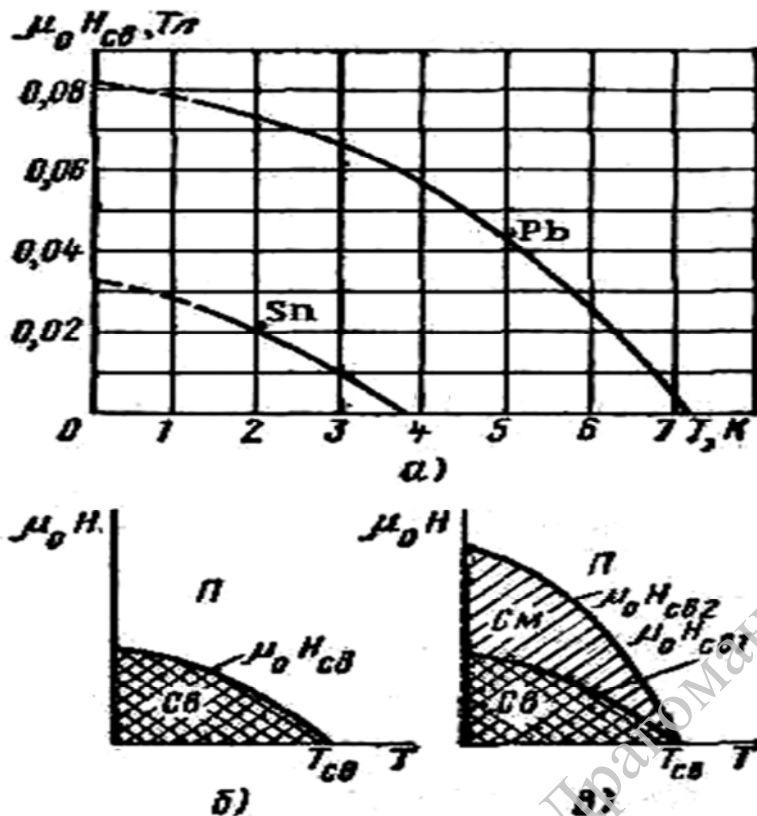


Рис. 2.11. Температурні, залежності критичної напруженості поля для свинцю й білого олова (а); якісні фазові діаграми для надпровідників I (б) і II (в) роду:

Сс — надпровідний стан; См — змішаний стан; П — провідний нормальний стан

У випадку довгого прямолінійного дроту круглого перерізу радіуса r граничний струм визначається формулою

$$I_n = 2\pi r H_n \quad (2.4)$$

Оскільки в надпровідних елементах струм проходить у тонкому поверхневому шарі, середня щільність струму, віднесена до всього поперечного перерізу, зменшується зі збільшенням діаметра провідника. Для надпровідників II роду співвідношення (2.4) не виконується й зв'язок між I_n і H_n носить більш складний характер.

Надпровідні матеріали. Явище надпровідності при криогенних температурах досить широко розповсюджено в природі. Надпровідністю володіють 26 металів. Більшість із них є надпровідниками I роду із критичними температурами переходу нижче 4,2 К. У цьому полягає одна із причин того, що більшість надпровідних металів для електротехнічних цілей застосувати не вдається. Ще 13 елементів проявляють надпровідні властивості при високих тисках. Серед них такі напівпровідники, як

кремній, германій, селен, телур, сурма й ін. Варто відмітити, що надпровідністю не володіють метали, що є найкращими провідниками в нормальних умовах. До них відносяться золото, мідь, срібло. Малий опір цих матеріалів вказує на слабку взаємодію електронів з ґраткою. Така слабка взаємодія не створює поблизу абсолютного нуля достатнього міжелектронного притягання, здатного перебороти кулонівське відштовхування. Тому й не відбувається їхній перехід у надпровідний стан. Крім чистих металів надпровідністю володіють багато інтерметалічних сполук і сплавів. Загальна кількість найменувань відомих у цей час надпровідників становить близько 2000. Серед них найвищими критичними параметрами володіють сплави й сполуки ніобію (табл. 2.1). Деякі з них дозволяють використати для досягнення надпровідного стану замість рідкого гелію більше дешевий холодоагент – рідкий водень.

Таблиця 2.1.

Основні властивості надпровідних сплавів

Матеріал	$T_{св} \cdot K$	$\mu_0 H_{H1}(0),$ T_L	$\mu_0 H_{H2}(0),$ T_L	$J_{доц}(0)$ A/m^2	Відмінні особливості
V_3Ga	14,8	0,6	21	$1,6 \cdot 10^9$	Задовільні механічні властивості
V_3Si	17,0	0,62	23,4	$2 \cdot 10^9$	Те ж
Nb_3Sn	18,3	0,54	24,5	$2,4 \cdot 10^9$	Висока щільність напруги, технологічність
Nb_3Ga	20,3	-	34,0	-	Висока температура переходу, технологічність
Nb_3Ge	21 – 24,3	-	37,0	10^9	Найбільш висока температура переходу

Усі інтерметалеві сполуки і сплави відносяться до надпровідників II роду. Однак розподіл речовин за їхніми надпровідниковими властивостями на два види не є абсолютним. Будь-який надпровідник I роду можна перетворити у надпровідник II роду, якщо створити в ньому достатню концентрацію дефектів кристалічної ґратки. Наприклад, у чистого олова $T_H = 3,7 K$, але якщо викликати в олові різко неоднорідну механічну деформацію, то критична температура зросте до 9 K, а критична напруженість магнітного поля збільшиться в 70 разів.

Надпровідність ніколи не спостерігається в системах, у яких існує ферро- або антиферромагнетизм. Утворенню надпровідного стану в напівпровідниках і діелектриках перешкоджає мала концентрація вільних електронів. Однак у матеріалах з великою діелектричною проникністю сили кулонівського відштовхування між електронами значно ослаблені. Тому деякі з них також проявляють властивості надпровідників при низьких температурах. Прикладом може служити титанат стронцію (SrTiO_3), що відноситься до групи сегнетоелектриків. Ряд напівпровідників вдається перевести в надпровідний стан добавкою великої концентрації легуючих домішок (GeTe , SnTe , CuS і ін.).

Зараз промисловість випускає різноманітні асортименти надпровідних дротів і стрічок для різних цілей. Виготовлення таких провідників пов'язане з великими технологічними труднощами. Вони обумовлені поганими механічними властивостями багатьох надпровідників, їхньою низкою теплопровідністю й складною структурою проводів. Особливо великою крихкістю відрізняються інтерметалічні сполуки з високими критичними параметрами. Тому замість простих дротів і стрічок доводиться створювати композиції із двох (звичайно надпровідник з міддю) і навіть декількох металів. Для одержання багатожильних проводів з крихких інтерметалоїдів особливо перспективний бронзовий метод (або метод твердофазної дифузії), розроблений для потреб промисловості. За цим методом пресуванням і волочінням створюється композиція з тонких ниток ніобію в матриці з олов'яної бронзи. При нагріванні олово із бронзи дифундує в ніобій, утворюючи на його поверхні тонку надпровідну плівку станіду ніобію Nb_3Sn . Такий джгут може згинатися, але плівки залишаються цілими.

Надпровідні елементи й пристрої знаходять усе більш широке застосування у всіляких галузях науки й техніки

Одне з головних застосувань надпровідників пов'язане з одержанням надсильних магнітних полів. Надпровідні соленоїди дозволяють одержувати однорідні магнітні поля напруженістю понад 10^7 А/м у досить великому обсягу простору, у той час як межею звичайних електромагнітів із сталевими сердечниками є напруженості порядку 10^6 А/м. До того ж у надпровідних магнітних системах циркулює незатухаючий струм, тому не потрібно зовнішнє джерело живлення. Сильні магнітні поля необхідні при проведенні наукових досліджень. Надпровідні соленоїди дозволяють значною мірою зменшити габарити й споживання енергії в синхрофазотронах та інших прискорювачах

елементарних часток. Перспективне використання надпровідних магнітних систем для втримання плазми в реакторах керованого термоядерного синтезу, у магнітогідродинамічних (МГД) перетворювачах теплової енергії в електричну, як індуктивні накопичувачі енергії для покриття пікових потужностей у масштабах великих енергосистем. Широкий розвиток одержують розробки електричних машин з надпровідними обмотками збудження. Застосування надпровідників дозволяє виключити з машин сердечники з електротехнічної сталі, завдяки чому зменшуються в 5–7 разів їхня маса й габаритні розміри із збереженням потужності. Економічно обґрунтоване створення надпровідних трансформаторів, розрахованих на високий рівень потужності (десятки-сотні мегават). Значна увага в різних країнах приділяється розробці надпровідних ліній електропередач на постійному й змінному струмах. Розроблено дослідні зразки імпульсних надпровідних котушок для живлення плазмових гармат і систем накачування твердотілих лазерів. У радіотехніці починають використовувати надпровідні об'ємні резонатори, що володіють, завдяки мізерно малому електричному опору, дуже високою добротністю. Принцип механічного виштовхування надпровідників з магнітного поля покладений в основу створення надшвидкісного залізничного транспорту на “магнітній подушці”.

Порушення надпровідності матеріалу зовнішнім магнітним полем використовується в конструкції приладу, що називають кріотроном. На рис. 2.12 схематично зображений пристрій плівкового кріотрона. В умовах $T < T_n$ плівка з олова залишається надпровідною доти, поки магнітне поле, створюване струмом, пропущеним через свинцевий надпровідник, не перевищить критичного для олова значення. На кріотронних елементах можна виконати комірки обчислювальних машин. Із кріотронів можна зібрати будь-яку схему пам'яті або перемикачів. Два стани з нульовим і кінцевим опором природно ототожнити з позиціями 0 і 1 у двійковій системі числення. Перевагами комірок на плівкових кріотронах є висока швидкість, малі втрати й надзвичайна компактність.

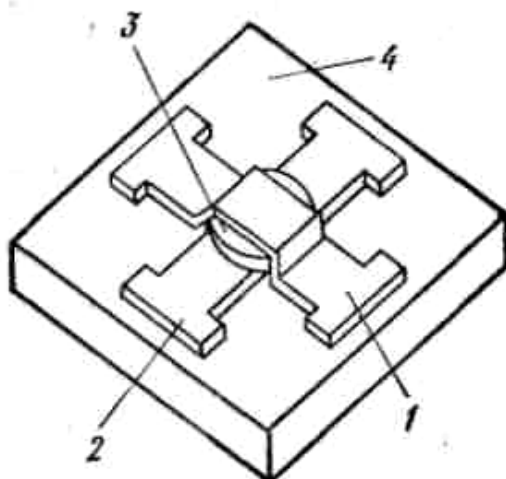


Рис. 2.12. Схема плівкового кріотрону: 1 – управляюча плівка із свинцю; 2 – вентиля плівка із олова; 3 – ізоляційний шар; 4 – підкладка

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

Уже зараз на основі надпровідності створені високочутливі болометри для реєстрації ІЧ-випромінювання, магнітometri для виміру слабких магнітних потоків, індикатори надмалих напруг і струмів.

2.3. СПЛАВИ ВИСОКОГО ОПОРУ Й СПЛАВИ ДЛЯ ТЕРМОПАР

Сплавами високого опору називають провідникові матеріали, у яких значення ρ у нормальних умовах становлять не менш $0,3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Їх застосовують при виготовленні електровимірювальних приладів, зразкових резисторів, реостатів і електронагрівальних пристроїв. Провідникові матеріали в електронагрівальних приладах повинні довгостроково працювати на повітрі при температурах порядку 1000°C . Серед великої кількості матеріалів для зазначених цілей найпоширенішими в практиці є

сплави на мідній основі – манганін, константан, а також хромонікелеві й залізохромоалюмінієві сплави.

Таблиця 2.2.

Основні властивості сплавів високого опору

Сплав	Питомий опір, мкОм · м	Температурний коефіцієнт питомого опору $\alpha_p 10^4, K^{-1}$	Термо-е.р.с. відносно міді, мк В/К	Допустима робоча температура °С
Манганін (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni)	0,42 – 0,48	5 - 30	1 - 2	100 - 200
Константан (60%Cu, 40% Ni)	0,48 – 0,52	- (5 – 25)	40 - 50	450 - 500
Хромонікелеві сплави X15H60 (55-61% Ni, 15-18% Cr, 1,5% Mn, інше - Fe)	1,0 – 1,2	100 - 200	-	1000
X20H80 (75-78%Ni, 20-23% Cr, 1,5% Mn, інше-Fe)	1,0 – 1,1	100 - 200	-	1100

Манганін – основний сплав на мідній основі для електровимірювальних приладів і зразкових резисторів; склад і властивості його наведені в табл. 2.2.

Манганін відрізняється жовтуватим відтінком, добре витягується в тонкий дріт до діаметра 0,02 мм. З манганіну виготовляють також стрічку товщиною 0,01-1 мм і шириною 10-300 мм.

Для одержання малого α_p і високої стабільності опору в часі манганін піддають спеціальній термічній обробці – відпалу при 350–550°С у вакуумі з наступним повільним охолодженням і додатковою тривалою витримкою при кімнатній температурі. Залежності ρ і α_p манганіну від температури наведені на рис. 2.13.

Константан – сплав міді й нікелю (табл. 2.2). Константан добре піддається обробці. Його можна протягувати в дріт і катати в стрічку тих же розмірів, що й з манганіну. Значення α_p константану близько до нуля й звичайно має негативний знак.

Константан застосовують для виготовлення реостатів і електронагрівальних елементів у тих випадках, коли робоча температура не перевищує 400–450°С.

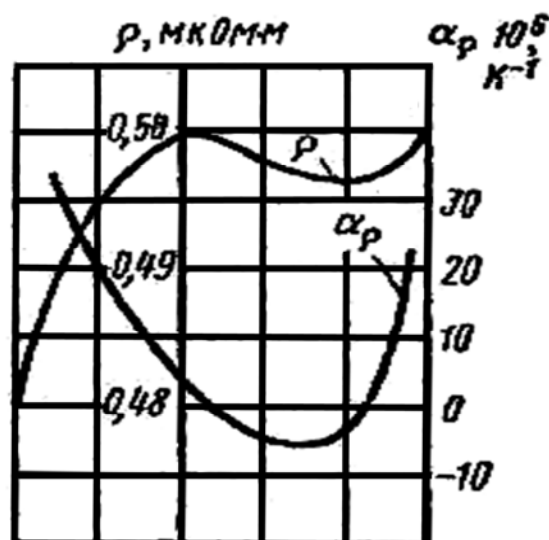


Рис. 2.13. Залежності питомого опору і температурного коефіцієнту питомого опору мanganіну від температури

При нагріванні до відносно високої температури на поверхні константану утворюється плівка окислу, що має електроізоляційні властивості (оксидна ізоляція). Покритий такою ізоляцією константановий дріт можна намотувати щільно, виток до витка, без особливої ізоляції між витками, якщо тільки напруга між сусідніми витками не перевищує 1 В. Таким чином, виготовляють реостати. Для окислювання константанового дроту, що дає досить гнучку й міцну плівку окислу, потрібно швидко (не більше 3 с) нагрівання дроту до температури 900°C з наступним охолодженням на повітрі.

Константан у парі з міддю або залізом має велику термо-е.р.с. Це є недоліком при використанні константанових резисторів у вимірювальних схемах. За рахунок різниці температур у місцях контакту константанових провідників з мідними виникають термо-е.р.с., які можуть з'явитися джерелом помилок, особливо при нульових вимірах у місткових і потенціометричних схемах.

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

Хромонікелеві сплави (ніхромі) (табл. 2.2) використовують для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей, плиток, паяльників і т.д. Із цих сплавів виготовляють дріт діаметром 0,02 мм і більше, та стрічку різних перерізів.

Високу жаростійкість ніхрому (див. табл. 2.2) можна пояснити значною стійкістю цього сплаву до прогресуючого окислювання на повітрі при високих температурах.

Швидкість окислювання металів у значній мірі залежить від властивостей окислу, що утворюється. Якщо окисел леткий, то він віддаляється з поверхні металу, і не може захистити метал, що залишився, від подальшого окислювання. Так, окисли вольфраму й молібдену легко випаровуються, а тому ці метали не можуть експлуатуватися в нагрітому стані при доступі кисню. Якщо ж окисел металу нелеткий, то він утворить шар на поверхні металу. Стійкість хромонікелевих сплавів при високій температурі на повітрі пояснюється близькими значеннями температурних коефіцієнтів лінійного розширення сплавів і їхніх окисних плівок. Тому останні не розтріскуються й не відділяються від дроту при її нагріванні й розширенні. Однак хоча температурні коефіцієнти розширення сплаву й окислів хрому та нікелю близькі, вони не однакові. Внаслідок цього при різких змінах температури може відбуватися розтріскування шару окислів. При нагріванні кисень проникає в тріщини й робить додаткове окислювання сплаву. Отже, при багаторазовому короткочасному включенні електронагрівальний елемент із хромонікелевого сплаву може перегоріти скоріше, ніж у випадку безперервного режиму нагрівання (температура нагрівання та сама в обох порівнюваних випадках, а термін служби може відрізнятись в 20-30 разів).

Термін служби нагрівальних елементів можна збільшити, якщо закрити спіралі у тверде, інертне середовище типу глини-шамоту, що охороняє їх від механічних впливів і утруднює доступ кисню.

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

Тонкі плівки з ніхрому Х20Н80, які одержують методом термічного випробовування, широко застосовуються для виготовлення тонкоплівкових резисторів. Хімічний склад плівок може помітно відрізнятись від складу вихідного сплаву, що випаровується. Це обумовлено значними розходженнями в тисках пару нікелю й хрому

при температурах випаровування. Тому склад конденсату залежить від багатьох технологічних факторів: швидкості осадження, температури й матеріалу підкладки, тиску залишкових парів у камері та ін.

Звичайно застосовують тонкі ніхромові плівки з поверхневим опором $R_{II} = 50 \div 300$ Ом і α_R що змінюється в межах від $-3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Такі плівки мають досить гарну адгезію до діелектричних підкладок і високою стабільністю властивостей.

Сплави для термопар. Хоча багато неметалевих матеріалів (у першу чергу напівпровідники) мають більші потенційні можливості для успішного застосування в термоелектричній термометрії, технологія їхнього виготовлення є недостатньо розробленою. Тому переважну більшість термопар виготовляють із металевих компонентів. Найбільше часто застосовують такі сплави: 1) копель (56% Cu й 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, інші – Al, Si і Mn); 3) хромель (90% Ni і 10% Cr); 4) платинородій (90% Pt і 10% Rh).

На рис. 2.14 наведені залежності термо-е.р.с. від різниці температур гарячого й холодного спаїв для найбільш уживаних термопар.

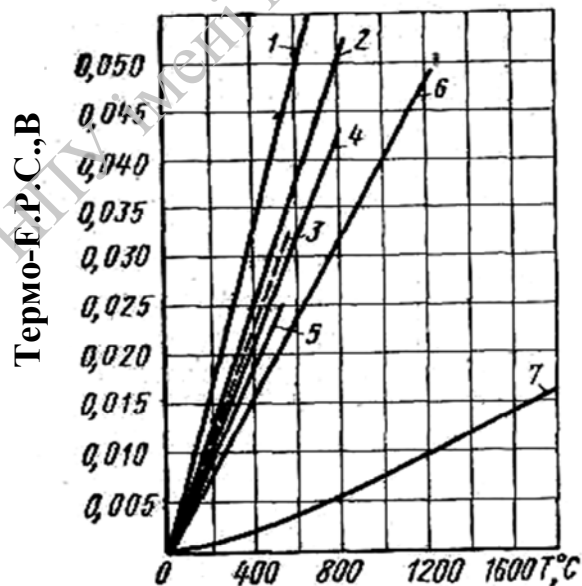


Рис. 2.14. Залежності термопар е.р.с. від різниці температур гарячого і холодного спаїв для термопар: 1 – хромель – копель; 2 – залізо – копель; 3 – мідь – копель; 4 – залізо – константан; 5 – мідь – константан; 6 – хромель – алюмель; 7 – платинородій – платина

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

Термопари можна застосовувати для виміру таких температур: платинородію – платина до 1600°C; мідь – константан і мідь – копель до 350°C; залізо – константан, залізо – копель і хромель – копель до 600°C; хромель – алюмель до 900–1000°C.

Із застосовуваних у практиці термопар найбільшу термо-е.р.с. при даній різниці температур має термопара хромель – копель. Знак термо-е.р.с. у термопар такий, що в холодному спаї струм спрямований від першого названого в парі матеріалу до другого (тобто від хромеля до копелю, від міді до константану й т.д.), а в гарячому спаї – у зворотному напрямку.

Більшість термопар стабільно працює лише в окислювальному середовищі. У процесі тривалої експлуатації може спостерігатися поступова зміна питомої термо-е.р.с. Причинами нестабільності є забруднення домішками з атмосфери, леткість компонентів, окислювання дротів, різкі перегини й деформації, які вносять внутрішні напруження й створюють фізичну неоднорідність. Найбільш високою точністю, стабільністю й відтворюваністю володіють платинородієві термопари, незважаючи на малу питому термо-е.р.с. Ці якості пояснюються хімічною інертністю матеріалу й можливістю одержувати його з високим ступенем чистоти.

2.4. МЕТАЛИ Й СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

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

вакуумі. У щільному виді ці метали найчастіше одержують методами порошкової металургії – пресуванням і спіканням порошків.

В електронній техніці поширені методи електровакуумної технології виробництва чистих тугоплавких металів. Плавка електронним або лазерним променем, зонне очищення, плазмова обробка та ін. Механічна обробка цих матеріалів важка й часто вимагає їхнього підігріву. Основними тугоплавкими металами є вольфрам, молібден, тантал, ніобій, хром, ванадій, титан, цирконій і реній.

Всі тугоплавкі метали, за винятком платини, при нагріванні на повітрі до високих температур інтенсивно окисляються з утворенням легких сполук. Тому їх можна застосовувати для виготовлення лише тих нагрівальних елементів, які працюють у вакуумі або в захисному середовищі. Однією з різновидів таких нагрівачів є випарники, що застосовуються в установках для вакуумного осадження тонких плівок. Перевагою тугоплавких металів є мізерно малий тиск насиченої пари, навіть при високих робочих температурах (рис. 2.15). У виконанні цієї умови складається основна вимога до матеріалу випарника.

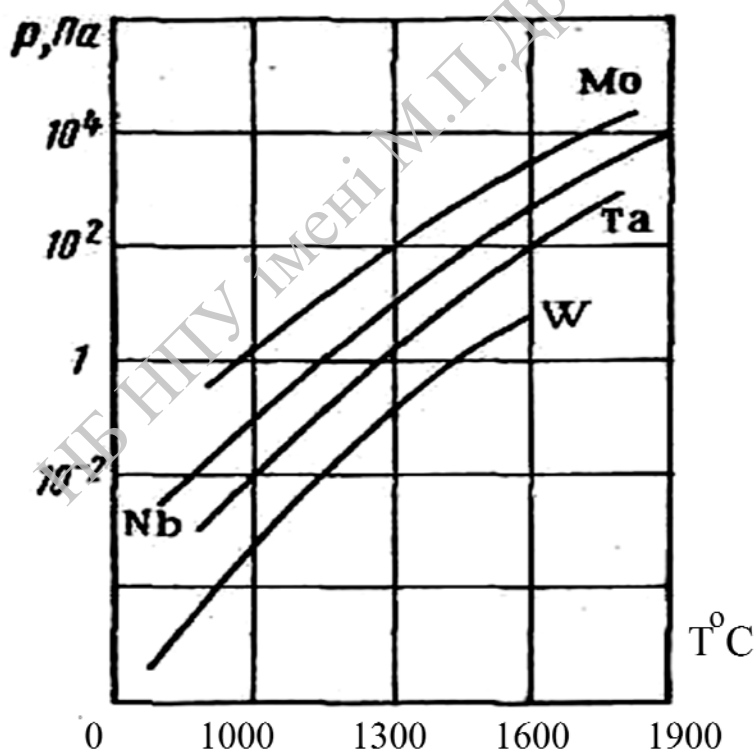


Рис. 2.15. Залежність тиску насичених парів деяких тугоплавких металів від температури

Вольфрам – дуже важкий, твердий метал сірого кольору. Із всіх металів вольфрам має найбільш високу температуру плавлення. У природі

зустрічається тільки у вигляді сполук. Внаслідок високої температури плавлення одержання вольфраму у вигляді компактного злитка пов'язано зі значними труднощами. Вихідною сировиною для одержання вольфраму служать його власні мінерали— вольфраміт ($\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$) і шеєліт (CaWO_4). Кінцевим продуктом збагачення вольфрамових руд є чистий триокис WO_3 , з якого відновленням воднем при нагріванні до 900°C одержують металевий вольфрам у вигляді дрібного порошку. Із цього порошку при тиску до 200 МПа відпресовують стрижні, які надалі піддають складній термічній обробці в атмосфері водню (щоб уникнути окислювання), куванню й волочінню в дріт діаметром до 0,01 мм, прокатці в листи й т.п.

Характерною рисою вольфраму, що відрізняє його від інших металів, є висока внутрішньо кристалічна міцність при дуже слабкому зчепленні між окремими зернами. Тому спечені вироби, що мають дрібнозернисту будову, крихкі й легко руйнуються. У результаті механічної обробки куванням і волочінням вольфрам здобуває волокнисту структуру і зламати його важко. Цим пояснюється гнучкість тонких вольфрамових ниток.

Крім того, при зменшенні товщини вольфрамового дроту сильно зростає її межа міцності при розтяганні (від 500 - 600 МПа для кованих стрижнів діаметром 5 мм; 3000-4000 МПа для тонких ниток, які мають відносно подовження при розриві близько 4%).

При нагріванні тягнутого вольфраму до високих температур починається процес рекристалізації, тобто укрупнення зерен. Волокниста структура поступово зникає, а окремі зерна збільшуються в розмірах до площі поперечного перерізу дроту. Такий рекристалізований вольфрам внаслідок слабкого міжзеренного зчеплення стає дуже крихким. Крім того, при високих температурах великі кристаліти мають можливість ковзати, “провисати” під дією власної маси відносно один одного. Тому дроти й спіралі, виготовлені із чистого вольфраму, при високих температурах є неміцними й неформостійкими. Для поліпшення властивостей чистого вольфраму в нього вводять різні присадки. Найбільш ефективною присадкою, що сповільнює процес рекристалізації, є окис торію Th_2O_3 , який утворює прошарки між зернами вольфраму, зменшує дифузію його атомів і цим перешкоджає росту кристалів.

Для досягнення більшої формостійкості вводять добавки окислів кремнію, алюмінію, кальцію. Зазначені присадки викликають

кристалізацію, головним чином у напрямку осі дроту, створюючи структуру із взаємним поєднанням по великій поверхні, тобто розташованими “внапуск”, подовженими кристалами. Такий вольфрам одержав назву непровисаючого. Він використовується для виготовлення ниток ламп розжарювання.

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

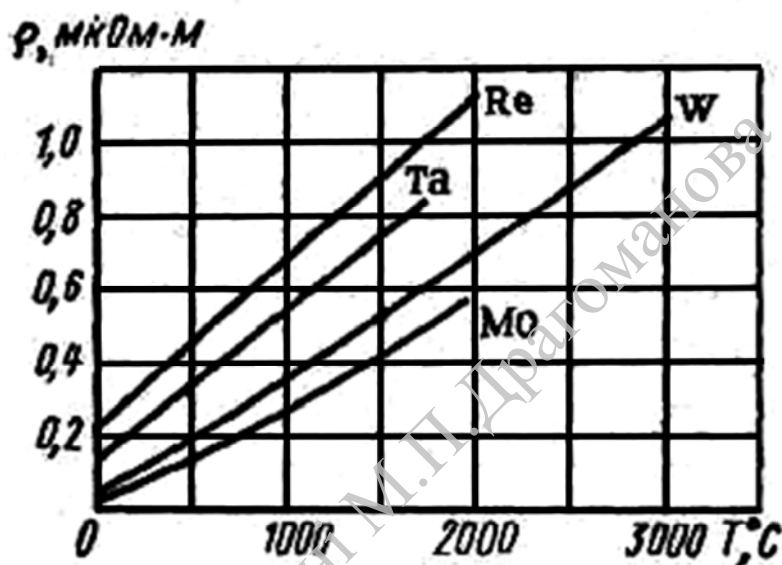


Рис. 2.16. Залежність питомого опору вольфраму, молибдену, танталу й ренію від температури

Вольфрам має найменший температурний коефіцієнт лінійного розширення серед всіх чистих металів. Ця його властивість виявляється цінною при виготовленні термічно узгоджених спаїв вольфраму з тугоплавкими стеклами, які теж мають низький температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Молибден – метал, за зовнішнім виглядом, а також за технологією обробки близький до вольфраму. Найважливішою промисловою рудою молибдену є молибденіт MoS_2 .

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

Нерекристалізований молибден за механічними властивостями близький до вольфраму, але в рекристалізованому стані між ними є

істотне розходження, бо рекристалізований вольфрам при кімнатній температурі завжди крихкий, у той час як відпалений дрібнозернистий молібден характеризується високою пластичністю. Завдяки цьому механічна обробка заготовок із молібдену при одержанні різних деталей не має особливих ускладнень.

Поліпшення структури й підвищення механічної міцності молібдену домагаються введенням спеціальних присадок, таких, як окис кремнію, окис торію та ін.

При кімнатній температурі молібден – хімічно інертний метал, але більш активний, чим вольфрам. На повітрі починає окислятися при 300°C з утворенням нижчих окислів, а при температурі вище 600°C утворюється триокис MoO_3 , що швидко випаровується при 700°C. Тому деталі, що нагрівають, повинні працювати у вакуумі або відновлюваному середовищі.

Серед усіх тугоплавких металів молібден має найменший питомий опір. Висока міцність молібдену поряд із гарною пластичністю роблять його одним із кращих провідникових матеріалів для виготовлення деталей складної конфігурації, що працюють при високих температурах. Досить важливим є застосування молібдену для виготовлення вакуумнощільних ввідів у балони з тугоплавкого скла. Молібден використовується також як нагрівальний елемент електричних печей. Такі елементи в захисній атмосфері можуть працювати при температурах 1700°C. В електровакуумній техніці найпоширеніші марки молібдену МЧ (молібден чистий) і МК (молібден із присадкою окису кремнію). Останній має підвищену механічну міцність при високих температурах.

Тантал – метал, одержуваний з мало розповсюдженої руди-танталіту $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ методами порошкової металургії подібно вольфраму й молібдену. Основна відмінність його полягає лише в тім, що процес спікання пресованих штабиків здійснюють у вакуумних печах. Це викликано тим, що тантал схильний до поглинання газів, у результаті чого він стає крихким. Механічні операції кування й протягання на відміну від вольфраму й молібдену роблять при кімнатній температурі. Тантал виготовляють у вигляді дроту, прутків, листів, стрічок і фольги товщиною до 10 мкм. У виробництві використовують матеріал Т (тантал підвищеної чистоти), ТЧ (тантал

високої чистоти) і сплави танталу з ніобієм, які маркуються ТН. Тантал характеризується високою пластичністю навіть при кімнатній температурі. Границя міцності його при розтяганні може змінюватися залежно від механічної й термічної обробки від 350 до 1250 МПа.

При нагріванні на повітрі та при анодному окислюванні на поверхні танталу утворюється щільна плівка окислу Ta_2O_5 , що не розкладається аж до температури порядку $1500^\circ C$. На противагу вольфраму й молібдену тантал не стає чутливим при нагріванні у вакуумі до досить високих температур.

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

Особливе значення тантал має при виробництві конденсаторів. Широке застосування одержали електролітичні й тонкоплівкові конденсатори, одержувані анодуванням. Тантал являє собою приклад металу, що утворює однорідні плівки окислу у водяних розчинах майже будь-якого електроліту. Завдяки підвищеній діелектричній проникності пентаоксида Ta_2O_5 ($\epsilon = 25$), такі конденсатори мають велику питому ємність. Складовою частиною “танталової технології” є виробництво тонкоплівкових резисторів із цього матеріалу. Внаслідок високої тугоплавкості танталу для одержання тонких плівок кращими є методи катодного або іонно-плазмового розпилення в чистому аргоні, а не термічний випар у вакуумі. У металевих плівках танталу спостерігається істотна зміна питомого опору під електричним навантаженням в атмосферних умовах, що пояснюють розчиненням у них азоту й кисню. У міру легування танталу азотом стабільність плівок поліпшується. Найкращою часовою стабільністю володіють плівки нітриду Ta_2N , які

найбільш широко застосовують для виготовлення резисторів. На рис. 2.17 показана залежність електричних властивостей резистивних плівок від парціального тиску азоту в процесі осадження танталу.

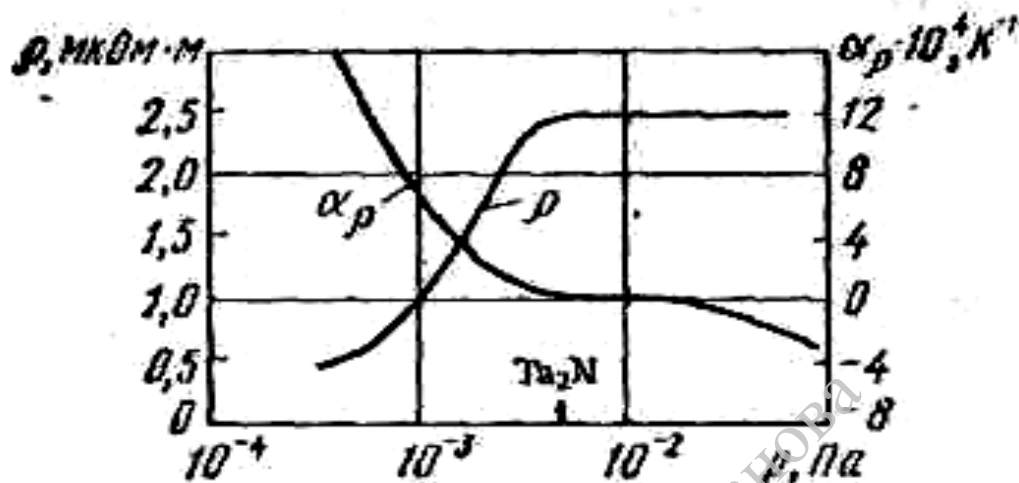


Рис. 2.17. Залежність питомого опору й температурного коефіцієнта питомого опору танталових плівок від парціального тиску азоту в процесі їхнього осадження

Важлива властивість азотованих танталових плівок полягає в тому, що їх можна анодувати, як і чистий тантал.

Ніобій – метал, за властивостями близький до танталу та зустрічається, як правило, у тих же рудах, що й тантал. Одержують його методами порошкової металургії. Метал, що містить 99,4% Nb, високопластичний і випускається у вигляді прутків, листів, стрічок, фольги й дроту.

Ніобій має високу газопоглинаючу здатність в інтервалі температур 400–900°C. В електровакуумних приладах конструктивні деталі з ніобію одночасно виконують функції гетера. Серед тугоплавких металів ніобій має найменшу роботу виходу електронів. Тому його застосовують як розжарювані катоди в потужних генераторних лампах.

Серед всіх елементарних речовин ніобій характеризується найвищою критичною температурою переходу в стан надпровідності (9,2 К). Однак критичні напруженості магнітного поля в ніобію недостатні для його широкого застосування.

Хром – досить розповсюджений у земній корі елемент, який має високу стійкість до окислювання, а тому використовується для захисних покриттів виробів, які працюють при підвищених температурах.

Хромування роблять електролітичним способом або за допомогою насичення хромом поверхневих шарів сталевих виробів за допомогою дифузії із зовнішнього середовища. З тонких плівок хрому виготовляють резистори та підшари для контактних площадок і струмопровідних з'єднань в інтегральних мікросхемах, а також світлонепроникні шари фотошаблонів. Електричні властивості хромових плівок дуже чутливі до умов нанесення через поглинання залишкових газів у процесі осадження. Однак хром має гарну адгезію до скляних, сітлових і керамічних підкладок. Крім того, хром добре поєднується з будь-яким провідним матеріалом. Додатковою перевагою хрому є легкість сублимації при одержанні плівок. Звичайно для цих цілей використовують вольфрамовий або молібденовий випарник. Термообробка плівок хрому у вакуумі викликає зниження опору внаслідок ефектів відпалу, відсутніх у більшості тугоплавких плівок, таких, наприклад, як тантал.

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

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

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

Сплави тугоплавких металів. Крім чистих тугоплавких металів в електровакуумній техніці для арматур приладів застосовують сплави вольфраму з молібденом, молібдену з ренієм, вольфраму з ренієм, а також танталовольфрамові сплави. Зміною складу компонентів вдається одержувати необхідні механічні властивості та пластичність з необхідними електричними і термічними характеристиками виробу. Наприклад, при сплавці молібдену й вольфраму, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів, трохи знижується тугоплавкість при збереженні твердості й збільшенні питомого опору. Сплав вольфраму з невеликими добавками ренію характеризується більш високою температурою рекристалізації в порівнянні із чистим вольфрамом.

Благородні метали. До благородних металів відносяться найбільш хімічно стійкі метали: золото, срібло, платина, палладій. Вони зустрічаються в природі у вигляді самородків і в різних рудах. У результаті металургійної, хімічної й електролітичної переробки вдається одержати метали дуже високої чистоти:

золото – 99,998%; срібло – 99,999%;
платина – 99,9998%; палладій – 99,94%.

Золото – блискучий метал жовтих кольорів, який має високу пластичність. Межа міцності при розтяганні золотого дроту становить 150 МПа, відносно подовження порядку 40%.

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

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

Срібло застосовується у якості контактів в апаратах різних потужностей. Високі значення питомих теплоємності, теплопровідності та електричної провідності срібла забезпечують найменше нагрівання контактів і швидкий відвід теплоти від контактних зон. Срібло застосовують також для безпосереднього нанесення на діелектрики, як електроди, у виробництві керамічних і слюдяних конденсаторів. Для цього застосовують метод впалювання або випару у вакуумі. Сріблом покривають внутрішні поверхні хвилеводів для одержання шарів високої провідності. Із цією ж метою сріблення піддають провідники високочастотних котушок.

Недоліком срібла є схильність до міграції усередину діелектрика, на який воно нанесено, в умовах високої вологості, а також при високих температурах навколишнього середовища. У порівнянні з іншими благородними металами срібло має знижену хімічну стійкість. Зокрема, срібло має схильність до утворення непровідних темних плівок сульфідів Ag_2S у результаті взаємодії із сірководнем, сліди якого завжди присутні в атмосфері. Наявність вологи прискорює протікання реакції. Тому срібні контакти не рекомендується застосовувати у сусідстві з гумою, ебонітом та іншими матеріалами, що містять сірку. Срібло гарно паяється звичайними припоями. Широке застосування срібла стримується його великим природним дефіцитом.

Платина – білий метал, що практично не з'єднується з киснем і досить стійкий до хімічних реагентів. Платина прекрасно піддається механічній обробці, витягається в дуже тонкі нитки й стрічки. На відміну від срібла платина не утворює сірчистих плівок при взаємодії з атмосферою, що забезпечує платиновим контактам стабільний перехідний опір. Вона практично не розчиняє водень, пропускаючи його через себе в нагрітому стані. Після відпалу у водні платина зберігає свої властивості. Однак при прожарюванні у середовищі що має вуглець, платина стає крихкою.

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

Внаслідок малої твердості платина рідко використовується для контактів у чистому виді, але є основою для деяких контактних сплавів. Найпоширенішими є сплави платини з іридієм. Вони не окисляються, мають високу твердість, мале механічне зношування, допускають велику частоту включень, однак дорогі й застосовуються в тих випадках, коли необхідно забезпечити високу надійність контактів.

Палладій за рядом властивостей близький до платини й часто служить її заміником, тому що дешевше неї в 4–5 разів. Використання палладію в електровакуумній техніці обумовлено його здатністю інтенсивно поглинати водень. Останній на відміну від інших газів дифундує в палладій при порівняно низьких температурах (150–300°C) і надлишковому тиску 0,015–0,1 МПа, а потім знову виділяється в чистому виді при нагріванні палладію у вакуумі до температур 350–500°C. Твердий палладій поглинає більш ніж 850-кратний об'єм водню стосовно власного об'єму. Виділенням з палладію чистим воднем наповнюють деякі типи газорозрядних приладів. Палладій і його сплави зі сріблом і міддю застосовують як контактні матеріали. У відпаленому стані палладій має досить гарні механічні властивості. Границя міцності при розтяганні – порядку 200 МПа, відносне подовження – до 40%.

Метали із середнім значенням температури плавлення

Серед металів із середнім значенням температури плавлення розглянемо найбільш часто застосовувані в електронній техніці – залізо, нікель і кобальт.

При будь-якій застосуванні їх в апаратурах і приладах варто мати на увазі, що вони феромагнітні. Крім того, вони мають підвищений температурний коефіцієнт питомого опору (в 1,5 рази перевищує α_p міді та більшості інших електротехнічних металів). Дуже важливе практичне значення мають сплави таких металів.

Залізо (сталь) як найбільш дешевий і доступний метал, що має до того ж високу механічну міцність, становить інтерес і як провідниковий матеріал. Але навіть чисте залізо має значно більш високий в порівнянні з міддю й алюмінієм питомий опір (близько 0,1 мкОм·м).

Характерною особливістю заліза й інших феромагнітних металів і сплавів є нелінійна залежність питомого опору від температури (рис. 2.18 і 2.22). Ця особливість обумовлена зміною спонтанної намагніченості в міру наближення до температури Кюрі (T_K), вище якої феромагнітні властивості відсутні. При дуже низьких температурах всі спінові магнітні моменти атомів у феромагнітних металах орієнтовані паралельно. Завдяки такому впорядкованому, періодичному розташуванню вони не викликають розсіювання електронів, що рухаються під дією електричного поля. При підвищенні температури спінова впорядкованість порушується, що викликає додаткове розсіювання електронів провідності. Відповідно до правила Маттиссена, різні механізми розсіювання дають адитивний внесок у повний опір:

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}} + \rho_M, \quad (2.5)$$

де ρ_T і $\rho_{\text{ост}}$ – опору, обумовлені розсіюванням електронів на теплових коливаннях решітки та на домішках, відповідно; ρ_M – магнітний внесок в електроопір, зумовлений безпорядком у системі спінів.

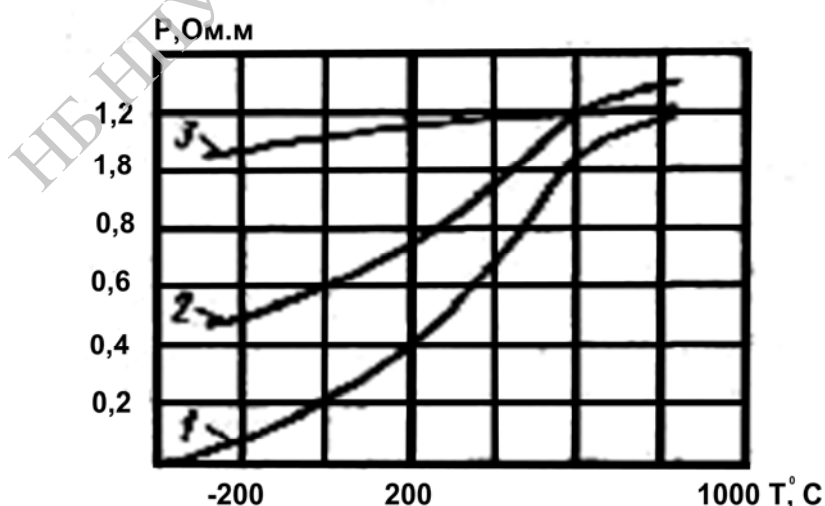


Рис. 2.18. Залежність питомого опору від температури: 1 – чистого заліза; 2 – електротехнічної сталі із вмістом 4% кремнію; 3 – фероніхрому Fe–Ni–Cr

Окремі складові питомого опору феромагнітного металу схематично показані на рис. 2.19. Вище температури T_K магнітна складова ρ_M залишається постійною, завдяки чому залежність опору від температури приймає лінійний характер.

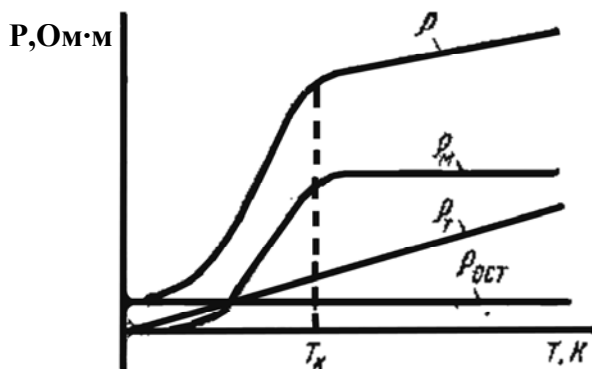


Рис. 2.19. Температурна залежність питомого опору феромагнітного металу

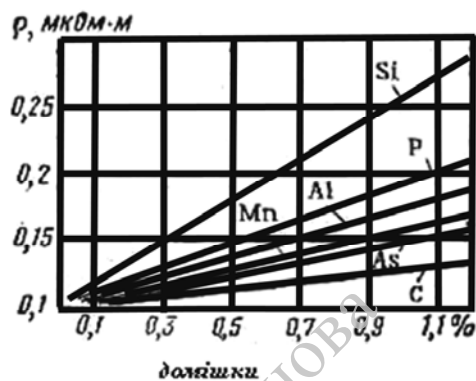


Рис. 2.20. Залежність питомого опору сталі від змісту різних домішок.

Питомий опір заліза, як і інших металів, залежить від вмісту домішок. Як слідує з рис. 2.20, найбільш сильний вплив на електричні властивості заліза чинить домішка кремнію. Ця обставина використовується при виплавці електротехнічної сталі, яка має, завдяки підвищеному питомому опору, менші втрати на вихрові струми у порівнянні із чистим залізом.

Через високу магнітну проникність у залізі й сталях помітно позначається скін-ефект, навіть у полях промислової частоти. Залізо використовують для виготовлення корпусів приладів, що працюють при температурі до 500°C . При цьому газовиділення із сталі незначне й не порушує нормальну експлуатацію приладів.

Нікель – срібисто-білий метал із щільністю, рівною щільності міді, широко застосовують в електровакуумній техніці як матеріал для арматур електронних ламп, деяких типів катодів, тому що досить легко одержати його в чистому виді (99,99% Ni) і ввести в нього спеціальні легуючі присадки кремнію, марганцю та ін. Нікель добувають із його сірчистих або кисневих сполук металургійним шляхом і піддають електролітичному рафінуванню. Дуже чистий порошкоподібний нікель можна одержати шляхом термічного розкладання карбонілу нікелю при температурі порядку 220°C .

До позитивних властивостей нікелю варто віднести достатню механічну міцність його після відпалу при великому відносному подовженні ($\sigma_p = 400 \div 600$ МПа, $\Delta l/l = 35 \div 50\%$). Він навіть у холодному стані легко піддається всім видам механічної обробки: куванню, прокатці, штампуванню, волочінню й т.п. З нікелю можна виготовити різні за розмірами і складні по конфігурації вироби з жорстко витриманими допусками. Із всіх домішок найбільш шкідливою виявляється сірка, що різко знижує механічну міцність матеріалу.

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

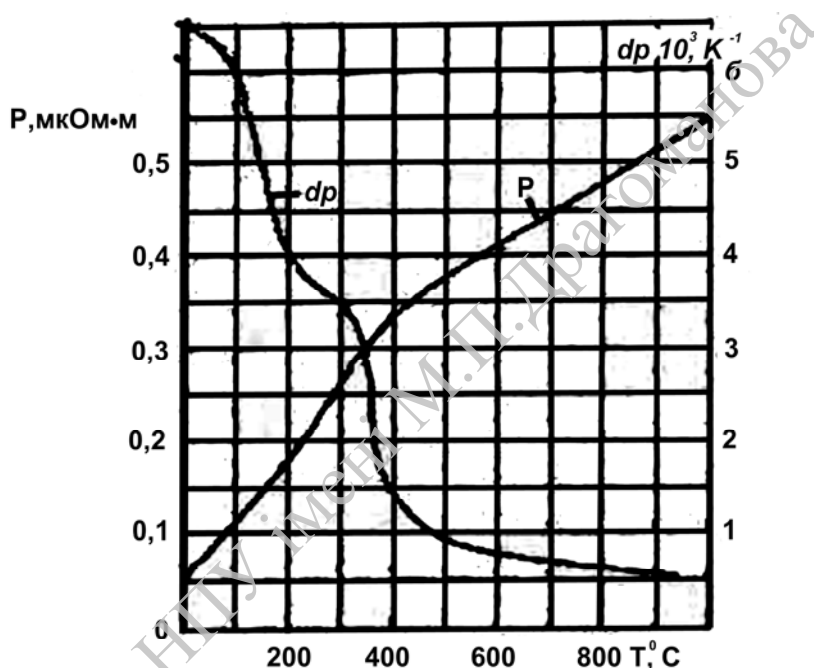


Рис. 2.21. Залежність питомого опору й температурного коефіцієнта питомого опору від температури для нікелю

На рис. 2.21 показана температурна зміна питомого опору нікелю. Чітко помітний злам графіка залежності навколо точки Кюрі ($T_k = 357^\circ\text{C}$).

Крім застосування в електровакуумній техніці нікель використовують як компонент ряду магнітних і провідникових сплавів, а також для захисних і декоративних покриттів виробів із заліза.

Дуже близькими механічними й електричними властивостями володіє кобальт. Його використовують як складову частину багатьох

магнітних і жаростійких сплавів, а також сплавів з маленькими температурними коефіцієнтами лінійного розширення.

Сплави для електровакуумних приладів. На основі металів із середнім значенням температури плавлення створені сплави, які широко застосовують в електровакуумному виробництві, тому що вони мають певні значення температурного коефіцієнта лінійного розширення, що дозволяє одержувати металеві спаї зі склом. Серед таких сплавів найбільше поширення одержав **ковар**, що містить 29% Ni, 17% Co і 54% Fe. Він має температурний коефіцієнт лінійного розширення $(4,4 \div 5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і призначений для впаювання в стекла замість вольфраму й молібдену. Тонка, щільна й міцна плівка окислів, що утворюється при нагріванні на поверхні коvara, добре розчиняється в склі й забезпечує надійний спай.

Припої. Припої – це спеціальні сплави, що застосовуються при пайці. Пайку здійснюють або з метою створення механічно міцного (іноді герметичного) шва, або для одержання електричного контакту з малим перехідним опором. При пайці місця з'єднань і припою нагрівають. Тому що припой має температуру плавлення значно нижче, ніж з'єднувані метали, то він плавиться, у той час як основний метал залишається твердим. На границі розплавленого припою і твердого металу відбуваються різні фізико-хімічні процеси. Припой змочує метал, розтікається по ньому й заповнює зазори між деталями, що з'єднують. При цьому компоненти припою дифундують в основний метал, основний метал розчиняється в припої, у результаті чого утвориться проміжний прошарок, що після охолодження з'єднує деталі в одне ціле.

Припої прийнято ділити на дві групи – *м'які* й *тверді*. До м'яких відносяться припої з температурою плавлення до 300°C , до твердих – вище 300°C . Крім того, припої істотно розрізняються за механічною міцністю. М'які припої мають границі міцності при розтяганні 16-100 МПа, тверді – 100-500 МПа.

Вибирають припой з урахуванням фізико-хімічних властивостей металів, що з'єднують, необхідної механічної міцності спаю, його корозійної стійкості та вартості. При пайці струмоведучих частин необхідно враховувати питому провідність припою.

У різних областях радіоелектроніки застосовують м'які й тверді припої.

М'якими припоями є олов'яно-свинцеві сплави (ПОС) із вмістом олова від 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), інше свинець. Провідність цих припоїв становить 9–15% провідності чистої міді. Велика кількість олов'яно-свинцевих припоїв містить невеликий відсоток сурми (наприклад, від ПОС-61-05 до ПОС-8-3, інше свинець).

Найпоширенішими твердими припоями є мідно-цинкові (ПМЦ) і срібні (ПСр) з різними добавками.

Допоміжні матеріали для одержання надійної пайки називають **флюсами**. Вони повинні: 1) розчиняти й видаляти окисли й забруднення з поверхні металів, що паяють; 2) захищати в процесі пайки поверхні, та розплавлений припой від окислювання; 3) зменшувати поверхневий натяг розплавленого припою; 4) поліпшувати розтікання припою й змочування ними поверхонь, що з'єднують.

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

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

При монтажній пайці електрорадіоприладів застосування активних флюсів **категорично заборонено**.

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

Активовані флюси готують на основі каніфолі з добавкою активізаторів – невеликих кількостей солянокислого або фосфорнокислого аніліну, саліцилової кислоти, солянокислого діетиламіну й т.п. Висока активність деяких активованих флюсів дозволяє робити пайку без попереднього видалення окислів після знежирення.

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

2.5. НЕМЕТАЛЕВІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ

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

Вуглецеві матеріали. Серед твердих неметалевих провідників найбільш широке застосування в електротехніці одержав графіт – одна з алотропних форм чистого вуглецю. Поряд з малим питомим опором цінними властивостями графіту є значна теплопровідність, стійкість до багатьох хімічно агресивних середовищ, висока нагрівостійкість, легкість механічної обробки. Для виробництва електровуглецевих виробів використовують природний графіт, антрацит і піролітичний вуглець.

Природний графіт являє собою крупнокристалічний матеріал з дуже високою температурою плавлення (порядку 3900°C). При вільному доступі кисню й високій температурі він окислюється, утворюючи газоподібні окисли CO і CO_2 .

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

Дрібнодисперсним різновидом вуглецю є сажа. Її одержують як продукт неповного згорання або термічного розкладання вуглецевих речовин. Будучи введеними в зв'язувальну речовину, сажа проявляє схильність до структуроутворення.

Виробництво більшості вугільних виробів полягає у здрібнюванні вуглецевої сировини в порошок, змішуванні його зі зв'язувальними речовинами, формуванні й випалі, після чого вироби здобувають достатню механічну міцність і твердість, допускають механічну обробку.

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

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

Композиційні провідні матеріали. Композиційні матеріали являють собою механічну суміш провідникового наповнювача з діелектричною зв'язкою. Шляхом зміни зв'язки й характеру розподілу компонентів можна в досить широких межах управляти електричними властивостями таких матеріалів. Особливістю всіх композиційних матеріалів є частотна залежність провідності й старіння при тривалому навантаженні. У ряді випадків помітно виражена нелінійність електричних властивостей.

Як компоненти провідної фази використовують метали, графіт, сажу, деякі окисли й карбіди. Функції зв'язувальної речовини можуть виконувати як органічні, так і неорганічні діелектрики.

Серед різноманіття комбінованих провідникових матеріалів найбільшої уваги заслуговують контактоли й кермети.

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

Велику роль у формуванні контактів між частинками металів у композиції відіграють внутрішні напруження, що виникають при затвердінні в результаті усадки через зникнення розчинника й полімеризації зв'язувальної речовини. Внутрішні напруження приводять до появи контактного тиску між частками наповнювача, що обумовлює різке зменшення контактних опорів.

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

Керметами називають металодіелектричні композиції з неорганічною зв'язкою. Вони призначені для виготовлення тонкоплівкових резисторів. Істотною перевагою керметних плівок є можливість варіювання їхнім питомим опором у широких межах. Найбільше поширення одержала мікрокомпозиція Cr – SiO₂, тонкі плівки якої виготовляють методом термічного випару й конденсації у вакуумі з наступною термообробкою для стабілізації властивостей. При термообробці за рахунок взаємодії компонентів відбувається витиснення окисного прошарку між зернами з утворенням фази Cr₃Si. У результаті опір ізоляційних прошарків між зернами замінюється опором контактування.

У товстоплівкових мікросхемах використовують резистори, що одержують на основі композиції скла з паладієм і сріблом. Для цієї мети скло розмелюють у порошок до розміру зерен 3-5 мкм, змішують із порошком срібла й паладію та допоміжною органічною зв'язкою і розчинником. Одержувану пасту наносять на керамічну підкладку й спікають у звичайній атмосфері. Питомий опір плівок залежить від процентного вмісту провідних компонентів і режиму спікання.

Провідні матеріали на основі окислів. Переважна більшість чистих окислів металів у нормальних умовах є гарними діелектриками. Однак при неповному окислюванні (при порушенні стехіометричного складу за рахунок утворення кисневих вакансій), а також при введенні деяких домішок провідність окислів різко підвищується. Такі матеріали можна використати в якості контактних і резистивних шарів. Найбільший практичний інтерес у цьому плані представляє двоокис

олова. У радіоелектроніці вона використовується переважно у вигляді тонких плівок. Такі плівки одержують різними способами: термічним вакуумним випаром і конденсацією з наступним відпалом на повітрі, окислюванням плівок металевого олова, розміщеного на діелектричній підкладці, реактивним катодним або іонно-плазмовим розпиленням та ін. Окисні плівки SnO_2 відрізняються дуже сильним зчепленням з керамічною або скляною підкладкою.

Міцність зчеплення досягає 20 МПа, що набагато більше, ніж у металевих плівок. Питомий опір плівок залежить від ступеня порушення стехіометричного складу й може становити 10^{-5} Ом·м. Нагрівання плівок з SnO_2 вище 240°C приводить до незворотної зміни опору в результаті більш повного окислювання. Разом з тим плівки стійкі до багатьох хімічних середовищ – руйнуються тільки плавиковою кислотою та киплячим лугом. Тонкі шари двоокису олова мають цінну оптичну властивість – високою прозорістю у видимій і інфрачервоній частинах спектра (рис. 2.22). Власне поглинання плівок SnO_2 товщиною до 2 мкм у видимій частині спектра не перевищує 3%.

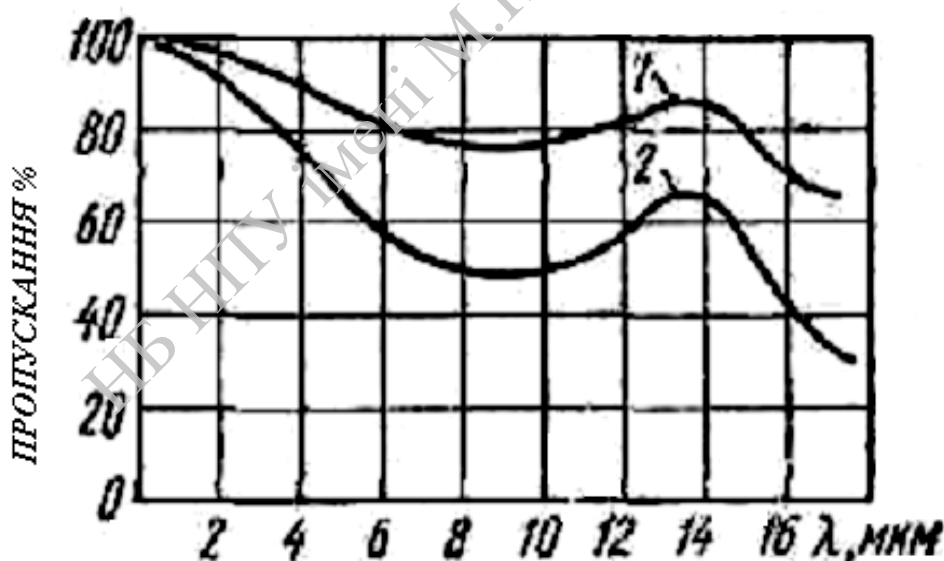


Рис. 2.22. Спектральні характеристики оптичного пропускання тонких шарів двоокису олова з різною провідністю: 1 – $h = 0,35$ мкм, $\gamma = 1,5 \cdot 10^3$ См·м⁻¹; 2 – $h = 0,35$ мкм, $\gamma = 1,2 \cdot 10^4$ См·м⁻¹

Поєднання високої оптичної прозорості та підвищеної електричної провідності плівок двоокису олова обумовлює застосування їх як провідні покриття на внутрішніх стінках скляних балонів електровакуумних

приладів, електродів електролюмінесцентних ламп, конденсаторів і рідкокристалевих індикаторів, передаючих телевізійних трубок, перетворювачів і підсилювачів зображення й ін.

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

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Як можна класифікувати провідникові матеріали?
2. Які властивості міді зумовлюють її широке застосування в електронній техніці? Що таке “воднева хвороба” міді?
3. Якими перевагами й недоліками в порівнянні з міддю володіє алюміній як провідниковий матеріал?
4. Які метали і в яких умовах можуть переходити в стан надпровідності? Що є причиною утворення куперівських пар?
5. Як впливає магнітне поле на критичну температуру переходу в стан надпровідності? Чим розрізняються надпровідники першого й другого роду?
6. Які металеві сплави високого опору знайшли застосування в електронній техніці й для яких цілей?
7. Яким чином забезпечується міцність і формостійкість вольфрамових ниток і спіралей при високих температурах експлуатації?
8. Чим обумовлене широке застосування танталу в конденсаторобудуванні?
9. Чому феромагнітні метали володіють нелінійною залежністю питомого опору від температури?
10. Що розуміють під м’якими й твердими припоями?

РОЗДІЛ 3

НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

Серед напівпровідникових матеріалів виділяють елементарні напівпровідники, напівпровідникові хімічні сполуки і тверді розчини. Основним матеріалом напівпровідникової електроніки є кремній.

Електричні властивості напівпровідників визначаються зонною структурою і вмістом домішок. Вирощування великих легованих монокристалів кремнію здійснюють методом витягування з розплаву. Пластини, що вирізають із цих кристалів, є основою для виготовлення більшості приладів та інтегральних мікросхем методами планарної технології.

3.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Напівпровідники являють собою досить численний клас матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідниковими властивостями можуть володіти як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні й аморфні, тверді й рідкі, немагнітні й магнітні. Незважаючи на істотні розходження в будові й хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одну чудову

якість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості від невеликих зовнішніх енергетичних впливів.

Одна з можливих схем класифікації напівпровідникових матеріалів наведена на рис. 3.1.

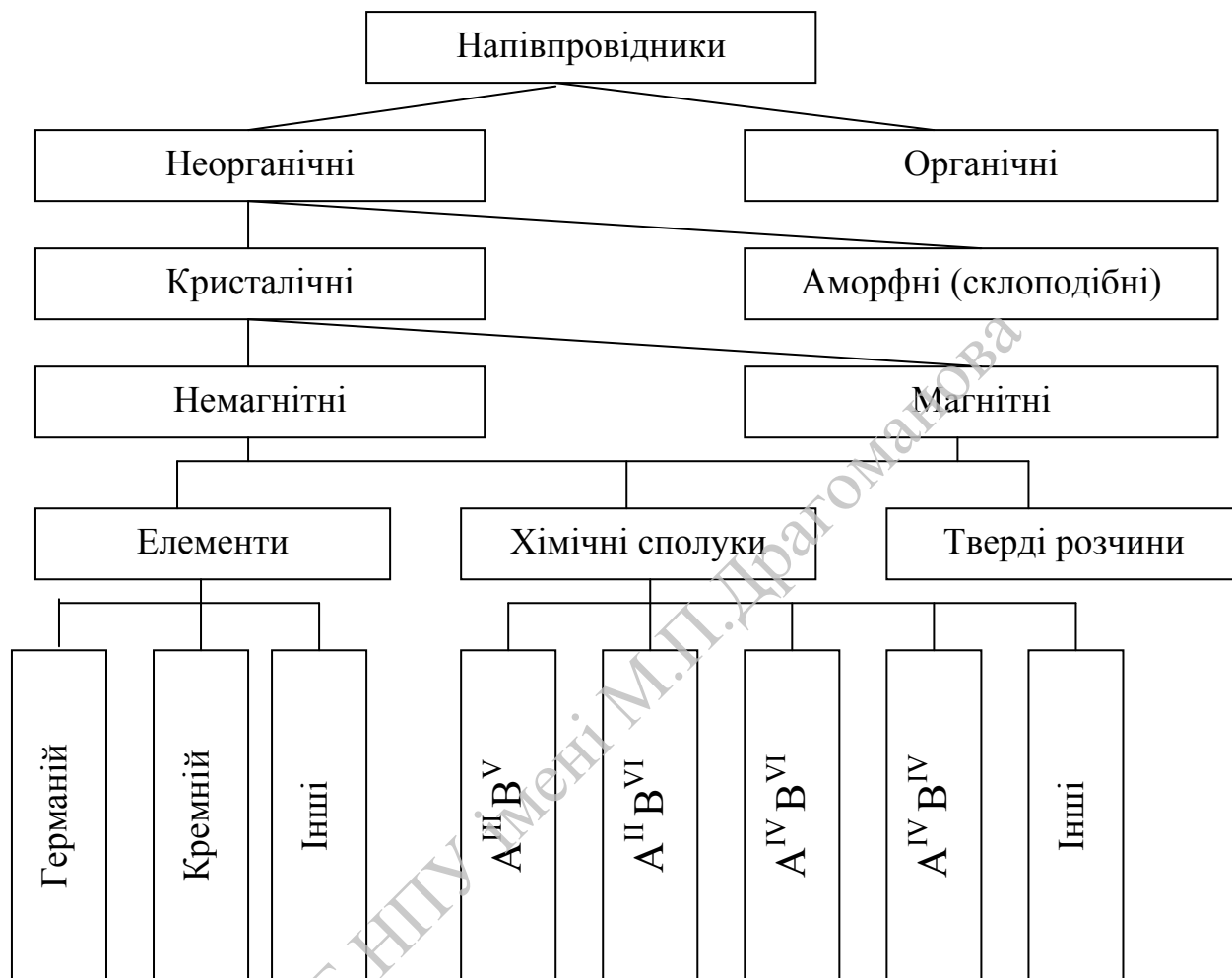


Рис. 3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Основу сучасної електроніки становлять неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості проявляють 12 хімічних елементів, що перебувають у середній частині періодичної системи Д. І. Менделєєва. Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників зазначені в табл. 3.1.

Розташувавши елементи в порядку їхнього проходження в Періодичній системі можна виявити деякі закономірності в зміні ширини забороненої зони: вона зростає в кожному періоді при переході

від елемента до елемента зліва направо, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз.

З табл. 3.1 видно, що напівпровідниковими властивостями володіють і деякі модифікації олова й вуглецю. Останній існує у двох алотропних формах – алмаз і графіт. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ($\Delta E < 0,1$ еВ), а чисті алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок домішок, які вводять, здобувають властивості напівпровідників.

Таблиця 3.1.

**Ширина забороненої зони (в еВ) елементарних напівпровідників
(при 300 К)**

Елемент	ΔE	Елемент	ΔE
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Алмаз	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово (α Sn)	0,08	Телур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

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

По сукупності електрофізичних властивостей, вдосконалення технологічних процесів, кількості й номенклатурі приладів, що випускають, кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів.

Досить велика група напівпровідникових неорганічних сполук, які можуть складатися із двох, трьох і більшого числа елементів. Як приклади таких сполук можна привести InSb , CdP_2 , Bi_2Te_3 , ZnP_2 , ZnSiAs_2 , ZnGeP_2 , CdSiP_2 , ZnSiP_2 , CdGeP_2 . Кристалічна структура багатьох сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце в решітці алмаза. Такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них

найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки типу $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$, які в цей час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників з спорідненими, властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни сполуки можна плавно й у досить широких межах управляти найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронних приладів.

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

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

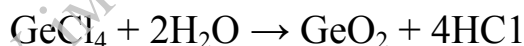
3.2. ГЕРМАНІЙ

Існування й основні властивості германію передбачив в 1870 р. Д. І. Менделєєв, назвавши його екасиліцієм. В 1886 р. німецький хімік К. Винклер виявив у мінеральній сировині новий елемент, що назвав

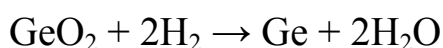
германієм. Германій виявився тотожним екасиліцію. Відкриття германію з'явилося торжеством Періодичного закону Д. І. Менделєєва.

Одержання германію. Германій відноситься до числа дуже розсіяних елементів, тобто часто зустрічається в природі, але є присутнім у різних мінералах у дуже невеликих кількостях. Його вміст у земній корі становить близько $7 \cdot 10^{-9}$ %, що приблизно дорівнює природним запасам таких розповсюджених металів, як олово й свинець, та істотно перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми й ряду інших елементів. Проте, одержання германію в елементарному виді викликає великі утруднення. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко й не можуть служити сировиною для виробництва напівпровідників. В наш час основними джерелами промислового одержання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксування вугілля, а також германієві концентрати, які одержуються з мідносвинцовоцинкових руд.

В результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється тетрахлорид германію, що являє собою рідину з невисокою (83°C) температурою кипіння. Рідину піддають глибокому очищенню, використовуючи методи екстракції й ректифікації, після чого очищений тетрахлорид шляхом гідролізу переводять у двоокис відповідно до реакції



Елементарний германій одержують відновленням двоокису чистим воднем:



Процес водневого відновлення проводять в електричних печах при температурі $650\text{--}700^\circ\text{C}$ з використанням графіту як тигельний матеріал. Заключна стадія відновного процесу поєднується із плавленням порошку германію, що утворився, й спрямованою кристалізацією розплаву. Виготовлені таким способом полікристалічні зливки надалі піддають зонній плавці для одержання германію особливої чистоти, або використовують, як вихідний матеріал при вирощуванні легованих монокристалів методом витягування з розплаву.

Фізико-хімічні й електричні властивості. Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високими твердістю й крихкістю. Подібно кремнію він кристалізується в структурі алмаза, елементарний осередок якого містить вісім атомів. Кристалічну решітку

типу решітки алмаза можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих решіток, зміщених один до одного в напрямку об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожний атом решітки перебуває в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур вище 650°C він окисляється з утворенням двоокису GeO_2 . У більшості випадків двоокис германія, що утвориться, являє собою суміш аморфної й гексагональної модифікацій, які мають помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний окисел на поверхні германія, на відміну від власного окислу кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії й локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною й розведеною сірчаною кислотами. Активними розчинниками германія в нормальних умовах є суміш азотної й плавикової кислот, розчин перекису водню й протруювачі, що містять у своїй сполуці реагенти, що окисляють. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою й сірчистими сполуками.

Германій має відносно невисоку температуру плавлення (936°C) і мізерно малий тиск насиченої пари при цій температурі. Відзначена обставина істотно спрощує техніку кристалізаційного очищення й вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє із графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх в якості тиглів і човників при проведенні технологічних процесів. Рідкий германій володіє властивістю інтенсивно поглинати вуглець, гранична розчинність якого в твердій фазі не перевищує $4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, причому вуглець являється електрично нейтральною домішкою.

Основні фізичні властивості германія наведені в табл. 3.2. Ширина забороненої зони германія при температурі вище 200 К змінюється за лінійним законом:

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

Екстрапольоване значення 0,782 eV не слід ототожнювати із шириною забороненої зони при абсолютному нулі, оскільки при низьких температурах порушується лінійність залежності $\Delta E(T)$. У

нормальних умовах чистий германій прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,8 мкм.

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

Таблиця 3.2.

**Основні властивості германію, кремнію і селену
гексагональної модифікації**

Властивості	Германій	Кремній	Селен
Період решітки × 10 нм	5,66	5,42	4,36
Густина при 20°C, Мг/м ³	5,3	2,3	4,8
Температурний коефіцієнт лінійного розширення (0 – 100°C), К ⁻¹	6 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻⁶	25 · 10 ⁻⁶
Питома теплопровідність Вт/(м · К)	55	80	3
Питома теплоємність (0–100°C), Дж/(кг · К)	333	710	330
Температура плавлення, °C	936	1414	220
Теплота плавлення, Дж/кг	4,1 · 10 ⁵	1,6 · 10 ⁶	6,4 · 10 ⁴
Коефіцієнт поверхневого розтягу при температурі плавлення, н/м	0,6	0,72	0,1
Власний питомий опір при температурі 20°C, Ом · м	0,47	2 · 10 ³	-
Власна концентрація носіїв заряду, м ⁻³	2,5 · 10 ¹⁹	10 ¹⁶	-
Ширина забороненої зони, еВ:			
при 0 К	0,746	1,165	2,5
при 300 К	0,665	1,12	2,0
Рухомість електронів, м ² / (В · с)	0,39	0,14	-
Рухомість дірок, м ² / (В · с)	0,19	0,05	0,2 · 10 ⁻⁴
Робота виходу електронів, еВ	4,8	4,3	2,85
Перший іонізаційний потенціал, В	8,1	8,14	9,75
Діелектрична проникність	16	12,5	6,3

Для виготовлення напівпровідникових приладів застосовують германій з певними добавками електрично активних домішок. Процес введення домішок в основний матеріал називають легуванням. Як донорів і акцепторів найбільше часто використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють дрібні рівні в забороненій зоні з енергією іонізації порядку 0,01 еВ.

Більш складним поведженням характеризуються домішки елементів I, II, VI, VII і VIII груп. При введенні в решітку германія атоми більшості із цих елементів проявляють властивості багатозарядних центрів, тобто створюють досить глибокі рівні у забороненій зоні, що обумовлено сильними розходженнями у валентностях атомів домішки й основи.

Всі перераховані елементи утворюють із германієм тверді розчини з досить обмеженою розчинністю (частки атомного відсотка). На рис. 3.2 показані температурні залежності розчинності ряду домішок у германії.

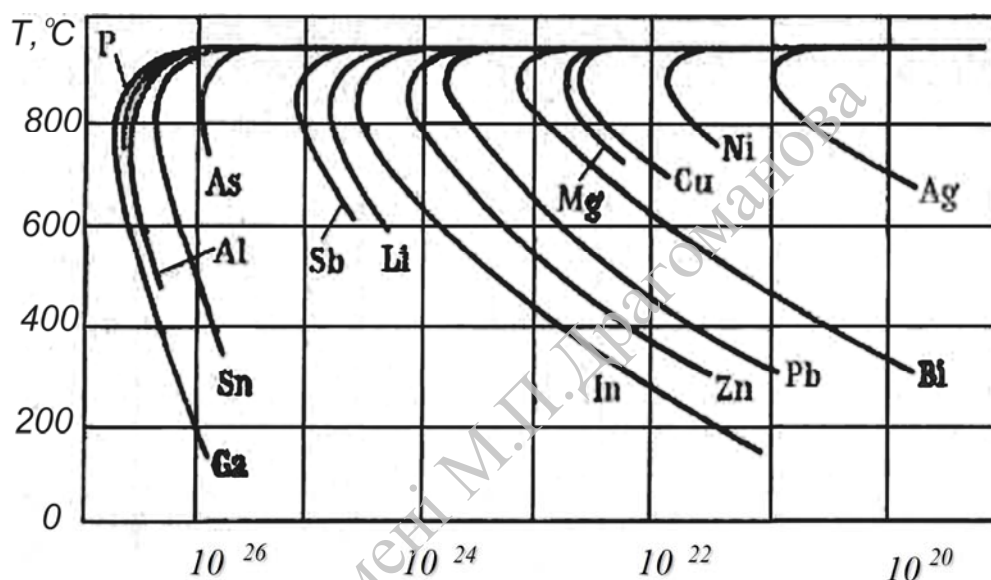


Рис. 3.2. Температурні залежності розчинності домішок у германії

Як видно, всі криві мають однотипний характер з максимумом розчинності в межах температур 800–875°C. При цьому розчинність домішок елементів, що утворюють глибокі рівні, істотно менша розчинності простих (тобто однозарядних) донорів і акцепторів.

Вплив домішок, що створюють глибокі рівні, слабо позначається на електричній провідності германія. Разом з тим, незважаючи на низьку розчинність, вони можуть відігравати важливу роль у процесах рекомбінації й фотопровідності.

Дрібні донори й акцептори при температурі вище 90 К повністю іонізовані, тому в нормальних умовах концентрація носіїв заряду в германії визначається концентрацією домішки.

На рис. 3.3 наведені залежності питомої провідності германія *n*-типу від температури при різному вмісті домішки миш'яку. На

рисунку видні ділянки температур, у яких проявляються власна й домішкова електропровідності германія. При великому вмісті домішок (крива 4) виходить вироджений напівпровідник.

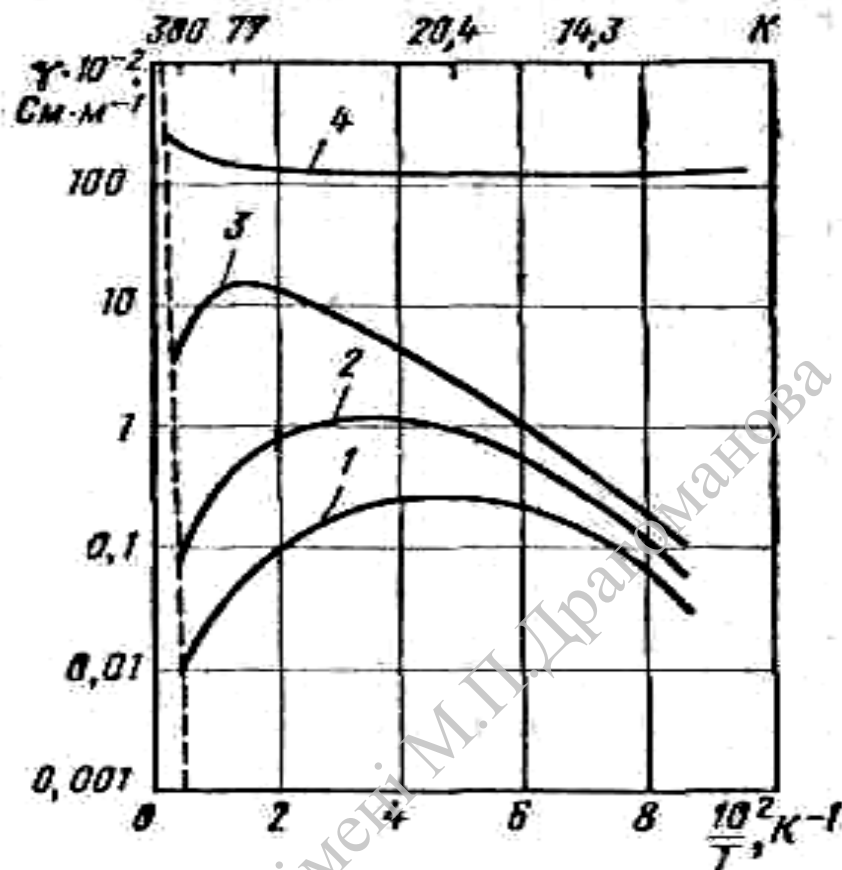


Рис. 3.3. Залежності питомої провідності германію *n*-типу від температури. Штриховою лінією показана власна провідність. Концентрація домішки мий'яку:
 1 - $8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; 2 - $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$; 3 - $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; 4 - $8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

У слабодегованому германії в досить широкому діапазоні температур спостерігається позитивний температурний коефіцієнт питомого опору, тобто зменшення провідності при нагріванні, що обумовлено зниженням рухливості носіїв заряду за рахунок їхнього розсіювання, що підсилюється, на теплових коливаннях вузлів решітки. Температура, при якій починає проявлятися власна електропровідність, залежить від концентрації легуючої домішки. Так, при вмісті дрібних донорів $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ власна електропровідність виникає при 50°C , а якщо концентрація донорів становить $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, то для появи власної електропровідності германій необхідно нагріти вище 200°C .

Щоб електропровідність германія була власною при кімнатній температурі, його варто очистити до вмісту домішок не більше 10^{19} м^{-3} , тобто на один мільярд атомів германія повинно бути не більше одного атома домішки, якщо вважати, що в 1 м^3 твердого тіла перебуває близько 10^{28} атомів.

Практичний інтерес представляє залежність питомого опору германію від концентрації домішкових атомів (донорів або акцепторів). Ця залежність, установлена експериментальним шляхом, показана на рис. 3.4. Вона використовується при розрахунках кількості легуючої домішки, необхідної для вирощування монокристалів германію з необхідним питомим опором. Через те, що при кімнатній температурі дрібні донори й акцептори повністю іонізовані, для питомого опору в області домішкової електропровідності справедливий вираз $\rho = 1 / (eN_{np}\mu)$, де N_{np} – концентрація домішкових атомів (донорів і акцепторів).

При невисокій концентрації домішок (менше 10^{21} м^{-3}) коли її вплив ще не подіяв на зміну руху носіїв заряду, залежність $\lg \rho = - \lg(e\mu) - \lg N_{np}$ носить лінійний характер (пряма а на рис. 3.4). лінійність порушується в області більш сильного легування, що являється наслідком зменшення руху носіїв заряду при збільшенні вмісту домішок у напівпровіднику. Концентраційна залежність руху електронів і дірок у германії наведена на рис. 3.5. Якщо концентрація домішкових атомів перевищує 10^{22} м^{-3} , то розсіювання на іонізованих домішках починає грати неабияку роль навіть при кімнатній температурі. При однаковому ступені легування рухливість дірок в матеріалі *p*-типу завжди менша рухливості електронів в матеріалі *n*-типу. Тому залежність питомого опору від концентрації легуючої домішки для германію *p*-типу буде вищою, чим аналогічна залежність для германію *n*-типу. (див. рис. 3.4). При концентраціях домішок меншою 10^{19} м^{-3} питомий опір германію визначається власною електропровідністю.

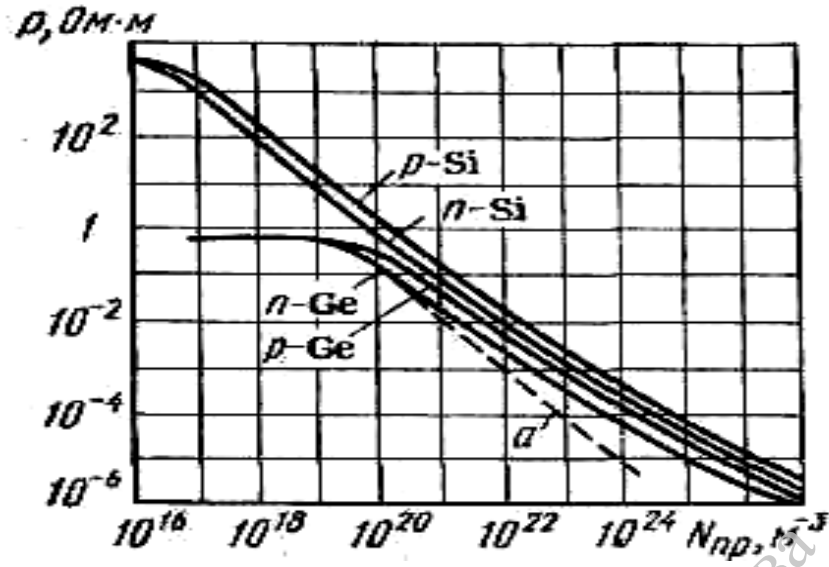


Рис. 3.4. Залежність питомого опору кремнію та германію

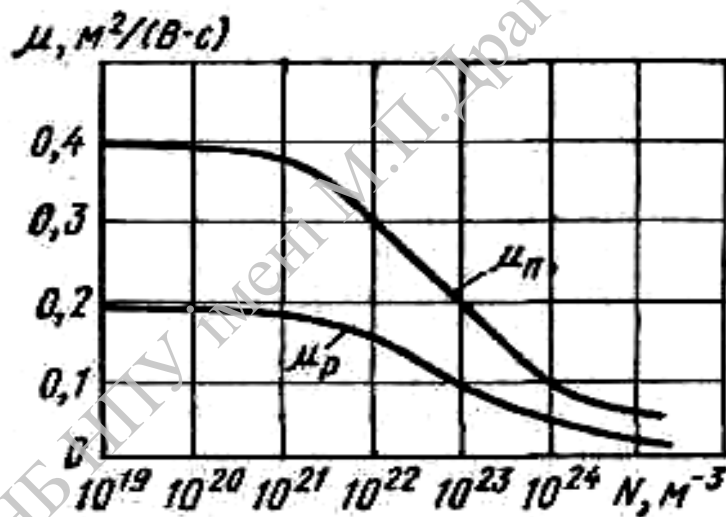


Рис. 3.5. Залежність рухливості основних носіїв заряду в Германії

У технології виготовлення мікроелектронних структур досить розповсюдженим процесом є дифузія електрично активних домішок у напівпровіднику. Прискорена дифузія деяких домішок може приводити до незворотних змін характеристик напівпровідникових приладів у процесі їхньої експлуатації. Дифузійні процеси в германії вивчені досить докладно. Відомості про швидкості дифузії різних домішок у германії систематизовані на рис. 3.6. Звертає на себе увагу різниця в значеннях коефіцієнтів дифузії елементів III - V груп і елементів I і

VIII груп таблиці Д. І. Менделєєва. Останні мають коефіцієнти дифузії на 5-6 порядків вище.

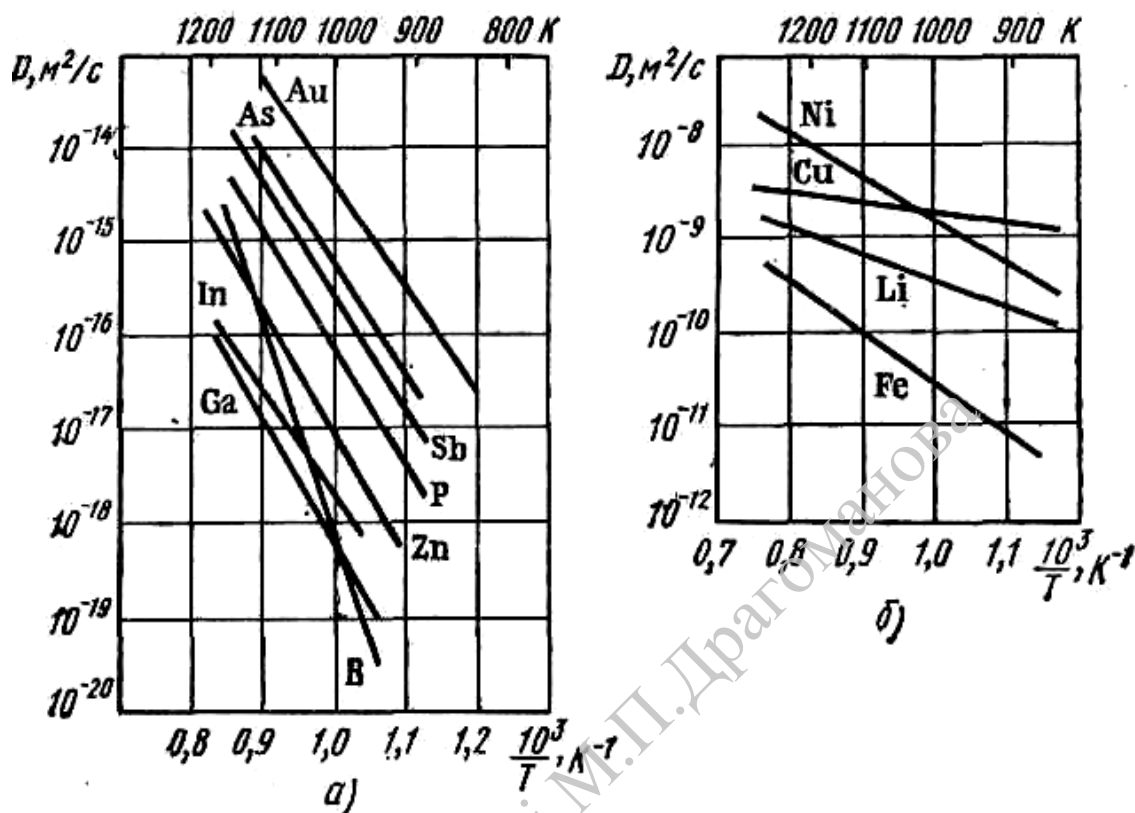


Рис. 3.6. Залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок у германії від температури: а - повільно дифундуючі домішки; б - швидко дифундуючі домішки

Між коефіцієнтами дифузії й розчинністю домішок у германії існує певний взаємозв'язок: чим більше розчинність (чим ширше область існування твердого розчину напівпровідник – домішка), тим менше коефіцієнт дифузії, і навпаки (порівн. рис. 3.2 і 3.6). Фізична сутність такої кореляції впливає з кінетики теплового руху дефектів у кристалах. Чим менш стійкий стан, тим вище швидкість дифузії. У випадку високої розчинності домішкові атоми проникають у кристалічну решітку в основному по вакансіях. Якщо ж атоми елемента, що розчиняє, не можуть заміщати вузли решітки або не можуть вдержуватися там внаслідок слабкого хімічного зв'язку, то дифузія йде по міжвузлях. Цей механізм характеризується великою швидкістю дифузії. У той же час у міжвузловому просторі може розміститися невелике число атомів, що обумовлює малу розчинність.

Оскільки в германії корисні домішки III і V груп, що вводяться спеціально в напівпровідник для надання йому необхідних властивостей, дифундують дуже повільно, а деякі небажані домішки (особливо мідь) дифундують швидко, то при термообробці германію треба вживати заходів, що виключають проникнення шкідливих домішок. Термообробка германію може приводити до істотної зміни його електричних властивостей. Так, якщо зразок *n*-типу нагріти до температури вище 550°C, витримати якийсь час, а потім швидко охолодити (загартувати), то можна спостерігати зміну типу електропровідності напівпровідника. Аналогічна термообробка германія *p*-типу приводить до зниження питомого опору без зміни типу електропровідності. Відпал загартованих зразків при температурі 500–550°C відновлює не тільки тип електропровідності, але й первісне значення питомого опору. Зміна властивостей при загартуванні зразків зв'язують із утворенням у них так званих термоакцепторів, обумовлених дефектами структури.

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

Очищення й вирощування монокристалів. Відтворюваність характеристик напівпровідникових приладів багато в чому залежить від структурної досконалості вихідних кристалів і вмісту в них сторонніх домішок.

Матеріали, що пройшли хімічне очищення, далеко не завжди задовольняють вимоги напівпровідникового приладобудування. Для одержання кристалів з мінімальною кількістю залишкових домішок використовують різні методи кристалізаційного очищення. Серед них найбільш ефективним є метод зонної плавки.

Кристалізаційне очищення засноване на явищі сегрегації домішок, тобто їх неоднаковій розчинності в рідкій і твердій фазах, що перебувають у рівновазі. Відношення концентрацій домішки в контактуючих твердих і рідких фазах називають коефіцієнтом розподілу: $k_0 = N_{\text{ТВ}}/N_{\text{Р}}$. Чисельне значення k_0 визначається діаграмою

стану напівпровідник – домішка. При цьому, якщо введення домішкового компоненту знижує температуру плавлення чистої речовини, то коефіцієнт розподілу домішки менше одиниці. На практиці подібний випадок найпоширеніший. Зокрема, у германії й кремнії переважна більшість домішок мають коефіцієнти розподілу набагато менше одиниці. Тому в процесі спрямованої кристалізації вони ефективно відтискуються міжфазною границею в об'ємі розплаву.

Процес зонного очищення германія проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню й інертних газів. Злиток, що піддають очищенню, звичайно поміщають у графітовий човник 4, укладений у кварцову трубу 1, по якій безупинно проходить захисний газ (рис. 3.7). За допомогою індуктора 2, що живиться від високочастотного генератора, одержують вузьку розплавлену зону 5 шириною 40-50 мм, що за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50-100 мкм/с). Довжина злитка доходить до 1000 мм і більше.

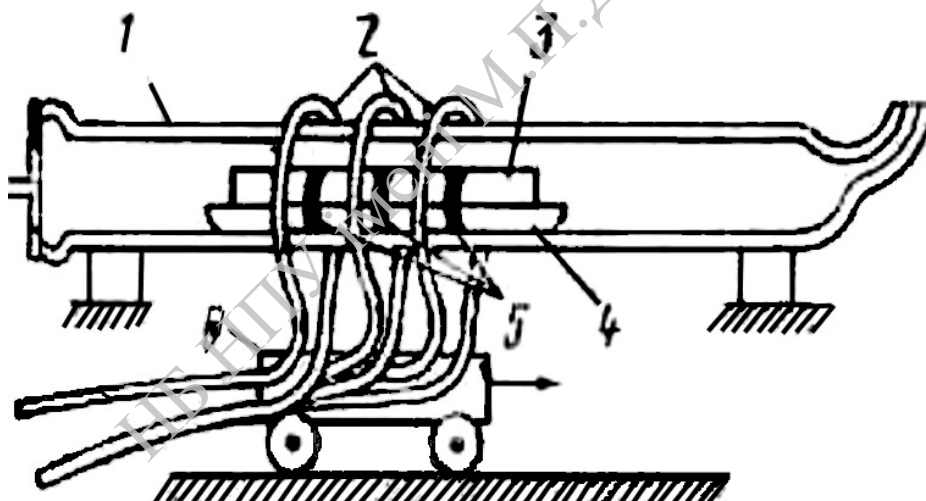


Рис. 3.7. Схема пристрою для зонного плавлення: 1 – кварцева труба; 2 – витки контура високочастотного генератора; 3 – злиток очищеного германію; 4 – графітний човник; 5 – зони плавлення (чорніші) в площині витків; 6 – каретка, що переміщується, на якій закріплені витки

Необхідний ступінь чистоти досягається після 5-8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку. При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, тому що ефект відтискування домішок перекривається надходженням їх у розплав із човника й навколишньої атмосфери в кількостях, що зростають

пропорційно часу контакту. Для прискорення процесу очищення по довжині злитка створюють не одну, а відразу кілька розплавлених зон. У цьому випадку один прохід нагрівача еквівалентний відразу декільком циклам очищення.

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

У ході зонної плавки всі домішки, що мають коефіцієнт розподілу менше одиниці, переважно захоплюються рідкою зоною й разом з нею несуться у хвостову частину злитка, що обрізається по закінченню процесу очищення. Контроль якості злитків після зонної плавки відбувається вимірюванням питомого опору матеріалу (див. рис. 3.4).

Найбільш досконалі монокристали германію вирощують методом витягування з розплаву. Для розплавлювання використовують германій, ретельно очищений від домішок. Схема установки для вирощування кристалів показана на рис. 3.8.

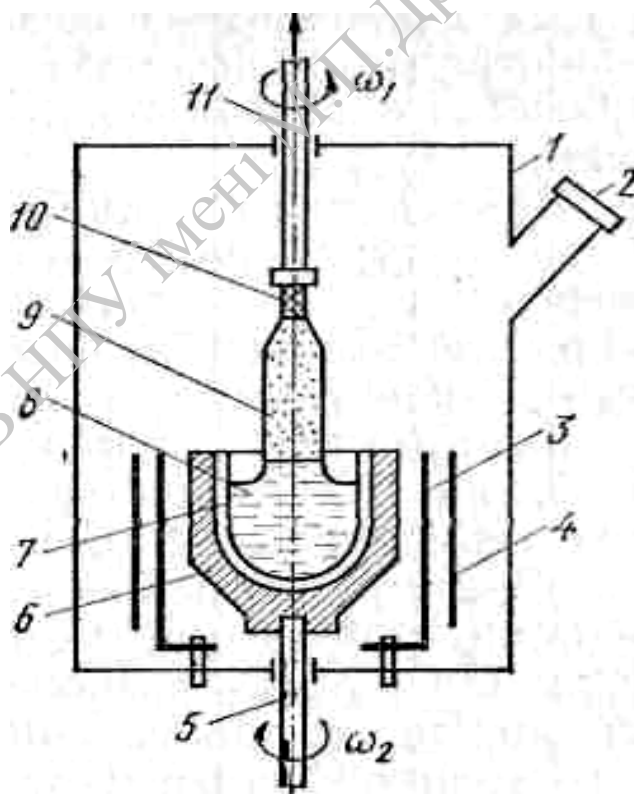


Рис. 3.8. Схема установки для витягування монокристалів з розплаву:
 1 - робоча камера; 2 - оглядове вікно; 3- нагрівач електроопору або високочастотний індуктор; 4 - теплові екрани; 5 - шток для обертання тигля; 6 - графітовий тигель;
 7 - кварцовий вкладиш; 8 - розплав; 9 - зростаючий монокристал; 10 - травка;
 11 - шток для кріплення травки

Робочим об'ємом служить герметична водоохолоджуюча сталева камера, всередині якої створюється вакуум порядку 10^{-4} Па, або захисне газове середовище (з водню або аргону високої чистоти). Нагрівання тигля найбільш часто здійснюється розрізним графітовим нагрівачем електроопором, що має форму кошика. Система графітових екранів забезпечує заданий розподіл температури в зоні кристалізації. При поступовому опусканні штока в розплав повільно вводиться монокристалічна затравка, що може бути орієнтований в бажаному кристалографічному напрямку. Затравка витримується в розплаві, поки не оплавиться з поверхні. Коли це досягнуто, затравку, обертаючи, починають повільно піднімати. За затравкою тягнеться рідкий стовпчик розплаву, що утримується поверхневим натягом. Потрапляючи в ділянку більш низьких температур над поверхнею тигля, розплав твердіє, утворюючи одне ціле із затравкою.

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

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

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

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

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаданні напруги не більше 0,5В. Недоліком германієвих

діодів є невисокі припустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними й високочастотними, потужними й малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції з SiO_2 дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Германій використовується також для створення лавино-пролітних і тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних, імпульсних і НВЧ-діодів. В імпульсних діодах для досягнення високої швидкості перемикачів потрібен матеріал з малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легований золотом. Домішки золота створюють у германії ефективні центри рекомбінації. Завдяки високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла й інших магніточутливих приладів.

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

3.3. КРЕМНІЙ

На противагу германію, кремній є одним з найпоширеніших елементів у земній корі, де його знаходиться 29,5% (за масою). За поширеністю кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід і мінералів. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту, також являють собою сполуки кремнію. Найпоширенішою сполукою цього елемента є двоокис кремнію SiO_2 . Вільний двоокис кремнію зустрічається в основному у вигляді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцового піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному вигляді він уперше був отриманий в 1811 р., тобто набагато раніше германію. Однак як

матеріал напівпровідникової електроніки кремній знайшов широке застосування лише в другій половині 20-го сторіччя після розробки ефективних методів його очищення.

Одержання кремнію. Вихідною сировиною при одержанні кремнію є природний двоокис (кремнезем), з якого кремній відновлюють в електричних печах матеріалом, який містить вуглець. Технічний кремній являє собою дрібнокристалеву масу, що містить близько 1% домішок.

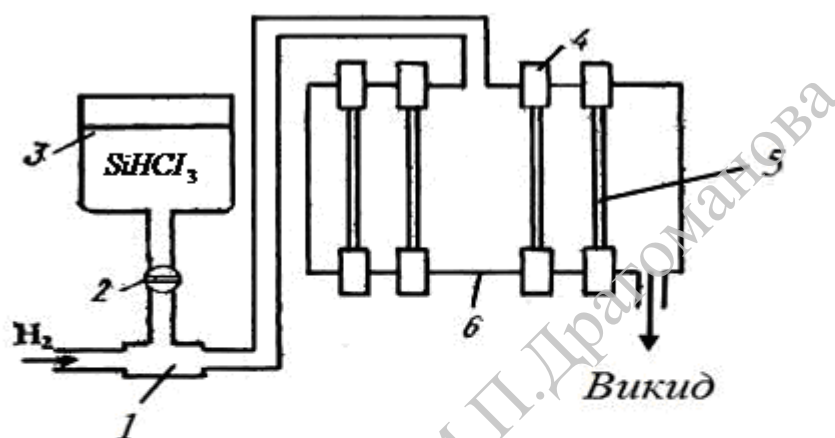
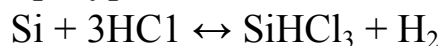


Рис. 3.9. Схема процесу одержання полікристалічного кремнію водневим відновленням хлорсилану:

- 1 - випарник-змішувач; 2 - дозатор; 3 - ємність із чистим хлорсиланом;
4 - водоохолоджуючі струмопроводи; 5 - кремнієві стрижні-затравки;
6 - камера відновлення

Технологія одержання кремнію напівпровідникової чистоти містить у собі наступні операції: 1) перетворення технічного кремнію у сполуку, що після очищення може бути легко відновлена; 2) очищення сполуки фізичними й хімічними методами; 3) відновлення сполуки з виділенням чистого кремнію; 4) остаточна кристалізація очищення й вирощування монокристалів.

У напівпровідниковому виробництві найбільше поширення одержав метод водневого відновлення трихлорсилану SiHCl_3 . Його одержують обробкою здрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі 300–400°C:



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

Процес водневого відновлення кремнію здійснюється за схемою, зображеною на рис. 3.9. Пари очищеного хлорсилана потоком водню доставляють від випарника в камеру відновлення, у якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стрижні-затравки із чистого кремнію. Ці стрижні нагріваються при пропусканні по них електричного струму до температури 1200–1300°C. Осадок кремнію, що виділяється на затравку, дозволяє одержувати чисті полікристалічні стрижні необхідного діаметра.

Фізико-хімічні й електричні властивості. Кремній кристалізується в структурі алмазу із трохи меншим, чим у германія, періодом ідентичності кристалічної решітки. Менші, чим у германію, відстані між атомами в решітці обумовлюють більш сильний ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, більш широку заборонену зону. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної й плавикової кислот і в киплячих лугах. Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище цієї температури він починає інтенсивно окислятися з утворенням двоокису SiO_2 . При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100 – 1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду Si_3N_4 . Кремній добре розчинний у багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag і ін.). З рядом металів (Cr, Mo, Fe, Si, Mg і ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди. Кремній має порівняно високу температуру плавлення й у розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш часті матеріали (кварц і графіт), з яких звичайно виготовляють човники й тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. У результаті реакції кремнію з вуглецем утвориться карбід кремнію SiC – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

Основні фізичні властивості кремнію систематизовані в табл. 3.2. На рис. 3.10 показана зміна ширини забороненої зони кремнію залежно від температури. Вище 250 К справедливе лінійне наближення

$$\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4}T \text{ (eV)}.$$

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

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію на три порядки перевершує власний опір германію. Однак для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі вміст залишкових домішок у кремнії не повинне перевищувати 10^{16} м^{-3} (див. рис. 3.4). Використовувані методи очищення напівпровідників не дозволяють домогтися настільки високого ступеня чистоти.

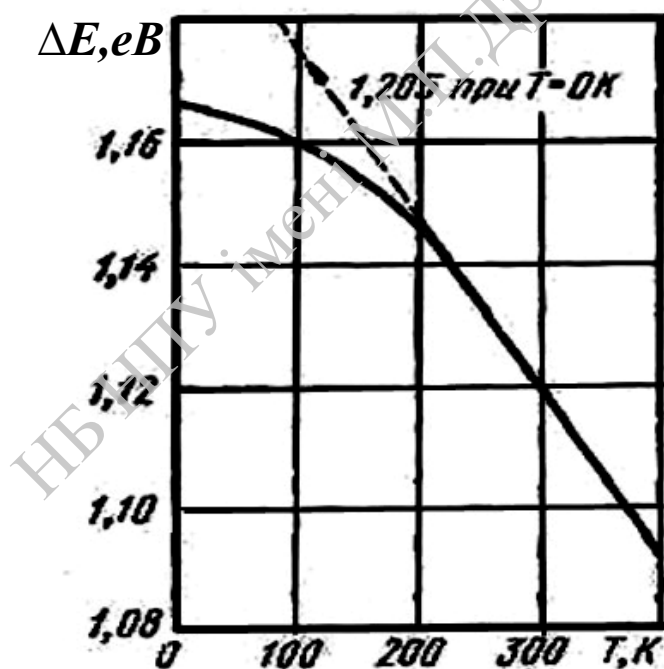


Рис. 3.10. Залежність ширини забороненої зони кремнію від температури

Поводження домішок у кремнії підкоряється в основному тим же закономірностям, що й у германії. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами й донорами, створюють дрібні рівні в забороненій зоні.

Однак через меншу діелектричну проникність й більш ефективну масу носіїв заряду енергія іонізації дрібних донорів і акцепторів у кремнії істотно більша, ніж у германії, і для більшості домішок становить близько 0,05 еВ. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

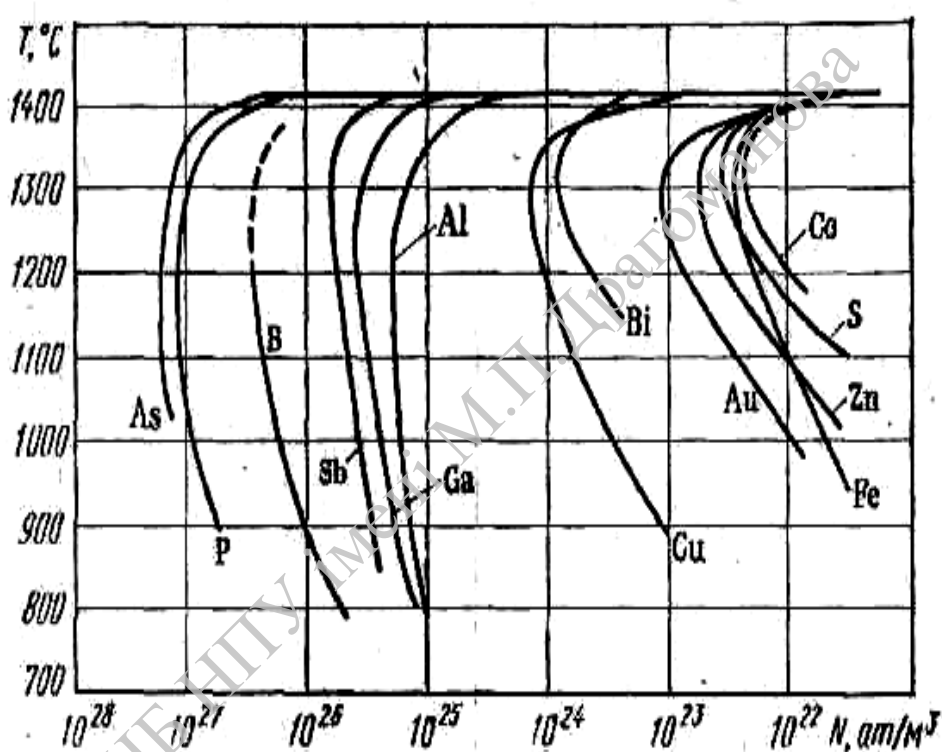


Рис. 3.11. Температурні залежності розчинності домішок у кремнії

Домішки елементів I, II, VI і VII груп вносять глибокі рівні в заборонену зону й сильно обмежують час життя нерівноважних носіїв заряду. У порівнянні з германієм кремній має більш високу граничну розчинність дрібних донорів і меншу акцепторів (рис 3.11).

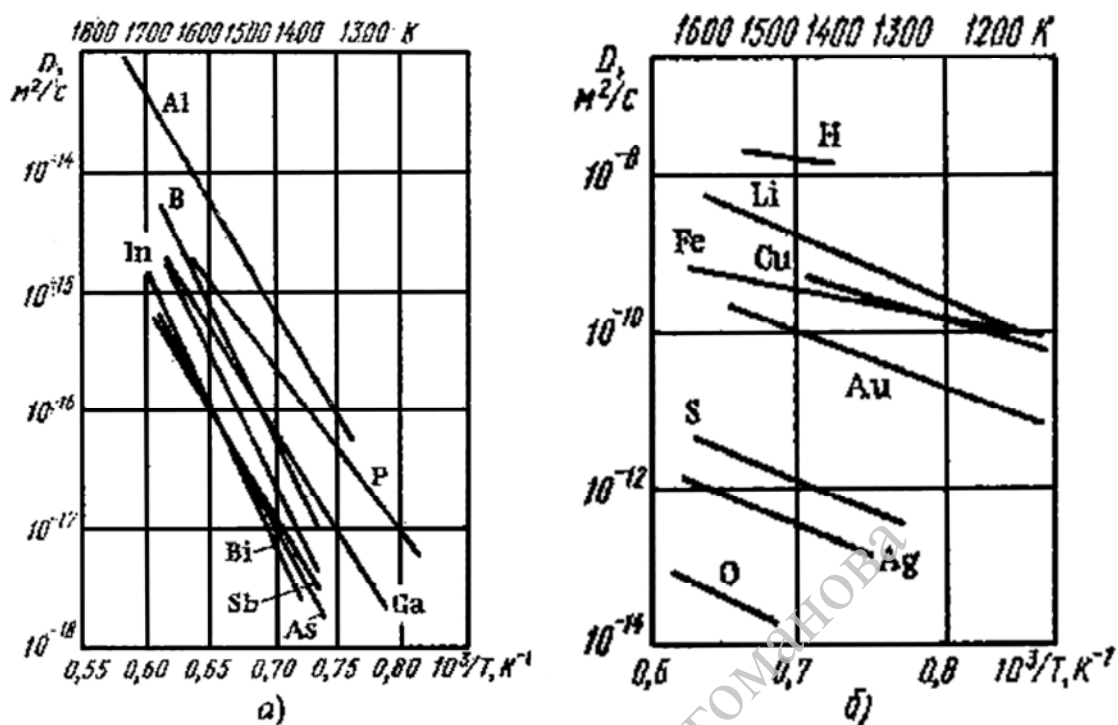


Рис 3.12. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок в кремнії:
 а) повільно дифундуючі домішки; б) швидко дифундуючі домішки.

Як видно з рис. 3.12, а, у кремнії всі дрібні донори, за винятком фосфору, дифундують значно повільніше дрібних акцепторів. У той же час у германії спостерігаються інші закономірності: швидкість дифузії елементів V групи (донорів) майже на два порядки вище, ніж елементів III групи (акцепторів).

Деякі домішкові елементи, такі, наприклад, як золото й цинк, дифундують у кремнії швидше, ніж у германії, хоча міцність зв'язку в кремнії значно вище, ніж у германії. Така невідповідність між коефіцієнтами дифузії деяких домішок у кремнії й германії обумовлено розходженнями в стані вакансій, що лімітують дифузійні процеси. Вакансії в кристалічній решітці кремнію й германія є акцепторами й створюють глибокі енергетичні рівні. У германії акцепторний рівень вакансії розташовується в нижній половині забороненої зони, а в кремнії - у верхній половині. Тому при порівнянних температурах у германії виявляється більша концентрація заряджених вакансій. Це й відбивається на дифузії домішок, що для елементів III і V груп відбувається шляхом послідовного переміщення по вакансіях. У

германії має місце кулонівська взаємодія між зарядженими домішками й зарядженими вакансіями. Іонізовані донори, що володіють позитивним зарядом, притягаються до негативно заряджених вакансій (іонізовані акцептори), що полегшує переміщення домішок у кристалі. Негативно заряджені іонізовані акцепторні домішки відштовхуються від вакансій, і це утрудняє переміщення акцепторних домішок.

У кремнії більшість вакансій перебуває в нейтральному стані, тому кулонівська взаємодія між ними й домішковими іонами відсутня. Більш висока швидкість дифузії акцепторів обумовлена більш сильною відмінністю їхніх атомних радіусів від розмірів атомів кремнію.

Рис. 3.4 і 3.13, а) і б) ілюструють вплив концентрації електрично активних домішок на питомий опір і рухливість носіїв заряду в кремнії. Як і в германії, розсіювання носіїв заряду на іонізованих домішках відіграє істотну роль при кімнатній температурі, якщо вміст легуючої домішки перевершує 10^{22} м^{-3} . У чистих кристалах кремнію рухливість електронів приблизно в три рази перевищує рухливість дірок. Зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні ступеня легування кристалів є причиною нелінійної залежності питомої провідності від концентрації легуючих домішок. Низька рухливість носіїв заряду та обмежена розчинність домішок затрудняють одержання монокристалів кремнію з питомим опором менш $10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. При вмісті домішкових атомів більше 10^{25} м^{-3} у напівпровіднику можливе утворення різноманітних комплексів і мікровиділень другої фази, що супроводжується зміною електричної активності домішок. Це виражається в невідповідності концентрації носіїв заряду концентрації уведених донорів і акцепторів. Плавлення кремнію супроводжується деяким збільшенням його густини (приблизно на 10%) і стрибкоподібним зменшенням питомого опору (приблизно у 30 разів). У розплавленому стані кремній має питомий опір порядку $10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ і поводить себе подібно рідким металам, тобто характеризується малою рухливістю й високою концентрацією носіїв заряду.

Вирощування монокристалів. На відміну від германію основне очищення кремнію від домішок здійснюється хімічними методами. Кристалізаційні методи мають на меті перетворити полікристалічний кремній, отриманий хімічним шляхом, у монокристали з певними електрофізичними властивостями. Об'ємні монокристали кремнію

вирощують методами витягування з розплаву й безтигельної зонної плавки. Перший метод застосовується, як правило, для одержання великих монокристалів з відносно невеликим питомим опором (менш 2,5 Ом·м). Другий метод використовується для одержання високоомних монокристалів кремнію (з питомим опором до 200 Ом·м) з малим вмістом залишкових домішок, особливо кисню.

Витягування монокристалів з розплаву проводиться на установці, схема якої показана на рис. 3.8. Полікристалічний кремній, що пройшов хімічне очищення, поміщають у тигель із оптичного кварцового скла. Розігрів тигля здійснюється індукційним шляхом або за допомогою графітових нагрівачів опору. Щоб уникнути деформації тигля, зумовленої розм'якшенням кварцового скла, його поміщають у графітовий стакан, що одночасно сприяє вирівнюванню теплового поля. Витягування проводять з швидкістю 20–40 мкм/с в атмосфері інертного газу або у вакуумі. Головним недоліком цього методу є забруднення кристалів киснем. Джерелом кисню служить кварцовий тигель, що взаємодіє з розплавом відповідно до реакції



Швидкість розчинення кварцу залежить від швидкості випару летучого монооксиду Si з поверхні розплаву. Розчинення кварцу в рідкому кремнії викликає не тільки насичення розплаву киснем, але й уводить домішки, що є присутніми у кварцовому склі. Як правило, кристали кремнію, отримані витягуванням з розплаву, містять кисень у концентрації 10^{23} – 10^{24} ат/м³. Як легуючі домішки найбільш часто використовують фосфор і бор, що володіють високою розчинністю у кремнії. Такі кристали електронного й діркового кремнію маркуються символами КЕФ і КДБ відповідно.

Методом витягування з розплаву в промислових умовах одержують бездислокаційні монокристали кремнію діаметром до 150 мм і довжиною до одного метра із широким діапазоном номіналів питомого опору.

Вертикальна безтигельна зонна плавка забезпечує можливість кристалізаційного очищення кремнію й одержання кремнію з малим вмістом кисню й більшим часом життя неосновних носіїв заряду (до декількох тисяч мікросекунд). У цьому методі вузька розплавлена зона

втримується між твердими частинами злитку за рахунок сил поверхневого натягу (рис. 3.14). Мала густина і великий коефіцієнт поверхневого натягу рідкого кремнію забезпечують стійкість розплавленої зони необхідної висоти, при якій фронт кристалізації мав би плоску форму. На стабільність зони впливає й напрямок її руху відносно проплавляємої заготовки. Установлено, що найбільша стійкість розплавленої зони забезпечується при її русі по кристалі знизу нагору.

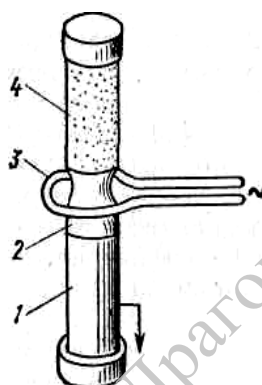


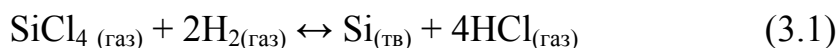
Рис. 3.14. Схема безтигельної зонної плавки: 1 - монокристал; 2 - розплавлена зона; 3 - індуктор; 4 - полікристалічний стрижень

Розплавлювання злитків здійснюють за допомогою високочастотного індуктора. З ряду міркувань для індукційного нагрівання використовують генератори, що працюють на частоті 5 МГц. Високочастотне нагрівання дозволяє проводити процес безтигельної зонної плавки у вакуумі, або в атмосфері захисних газів.

При плавці у вакуумі поряд з відтискуванням домішки в рідку фазу відбувається їхній випар з розплаву. Тому ефективно очищення від кисню досягається навіть після одного проходу рідкої зони у вакуумі. Плавка у водні використовується в тих випадках, коли проводиться легування з газової фази (водень служить газом-носієм). Протягом усього процесу безтигельної зонної плавки верхня й нижня частини кристала обертаються в різні сторони зі швидкістю близько 30 об/хв.

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

Епітаксія кремнію. У планарній технології кремнієвих приладів і інтегральних мікросхем важливу роль грають процеси епітаксіального осадження тонких шарів. Термін “епітаксія” означає орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншого кристала, що служить підкладкою. Найпоширеніший варіант промислової технології одержання кремнієвих епітаксіальних шарів базується на процесі водневого відновлення тетрахлориду кремнію відповідно до реакції:



Реакція протікає у кварцових реакторах при температурах порядку 1200°C. Підкладками служать монокристалічні пластини кремнію, що вирізують зі злитків і піддаються механічному й хімічному поліруванню. Підкладки розміщуються на графітовій підставці, що нагрівається струмами високої частоти (рис. 3.15). Перед початком осадження підкладки піддаються газовому травленню безпосередньо в реакторі шляхом додавання пари HCl у потік газу-носія. Травлення, що відбувається по зворотній реакції (3.1), дозволяє одержати чисту неокислену поверхню напівпровідника. Швидкість росту регулюється співвідношенням газових потоків реагентів і температурою. В оптимальних режимах вона становить 15–20 нм/с. На практиці використовують шари товщиною від 2 до 20 мкм. Легування шарів здійснюють із пари сполук, що містять домішкові елементи (наприклад, PCl₃, BVC₃, AsH₃ і т.п.).

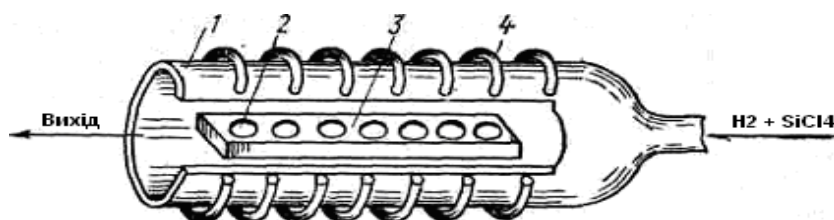


Рис. 3.15. Схема реактора для епітаксіального нарощування кремнію:
 1- корпус реактора; 2-підкладки; 3 - графітова підставка;
 4 - високочастотний індуктор

Відносно невисокі робочі температури й малі швидкості кристалізації обумовлюють високу чистоту й структурну досконалість осаджених епітаксіальних шарів. Епітаксіальне вирощування структур з *p-n*-переходами одержало широке поширення для ізоляції елементів інтегральних мікросхем об'ємним зарядом, ширина якого зростає при подачі зворотного зміщення на *p-n*-перехід.

У ряді випадків при виготовленні інтегральних мікросхем епітаксіальні шари кремнію осаджують на монокристалічні діелектричні підкладки. Як матеріал таких підкладок використовують різні речовини: сапфір (Al_2O_3), шпінель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), окис берилію (BeO), кварц (SiO_2) та ін. Епітаксія кремнію на діелектричних підкладках відкриває можливості створення інтегральних мікросхем із практично ідеальною ізоляцією елементів.

Поверхня кремнію. Поверхня напівпровідника, не захищена належним чином від зовнішніх впливів, звичайно має нестабільні властивості. Адсорбція різних домішок на поверхні супроводжується утворенням додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні напівпровідника. Перерозподіл носіїв заряду між об'ємними й поверхневими станами може істотно вплинути на електричні властивості приповерхневої зони (аж до утворення шару з електропровідністю протилежного типу). Поверхня кремнію після будь-якого очищення при нетривалому контакті з повітрям покривається плівкою окислу, товщина якого коливається в межах 1–5 нм. Утворення тонкої окисної плівки ще більше ускладнює картину енергетичних рівнів, оскільки поверхневі стани можуть перебувати не тільки в напівпровіднику, але й в окислі. У багатьох випадках поверхневі явища роблять на характеристики приладів більш сильний вплив, чим фізичні властивості об'єму напівпровідника. Це обумовлює застосування різних покриттів, що пасивують, захищаючи поверхню напівпровідника й сформовані в ньому *p-n* – переходи від впливу навколишнього середовища. У кремнієвих приладах як пасивуючого покриття найбільше широко використовуються плівки SiO_2 . Для надійного захисту поверхні напівпровідника потрібні досить товсті окисні шари, що одержуються спеціальним вирощуванням. Одночасно такі шари виконують функцію маскуючого покриття, при виготовленні планарних

транзисторів і інтегральних мікросхем методами фотолітографії й виборчої дифузії домішок.

Найбільш часто окисні плівки на поверхні кремнію вирощують методом термічного окислювання. Процес окислювання проводять при температурі 1100–1300°C у атмосфері чистого кисню або пари води. На рис. 3.16 наведені залежності товщини шару окислу від часу для різних умов термічного окислювання кремнію. Окисел, вирощений в атмосфері чистого осушеного кисню, має більш досконалу структуру. На практиці вирощують шари товщиною 0,2-1,2 мкм. Більш товсті шари, як правило, мають тріщини.

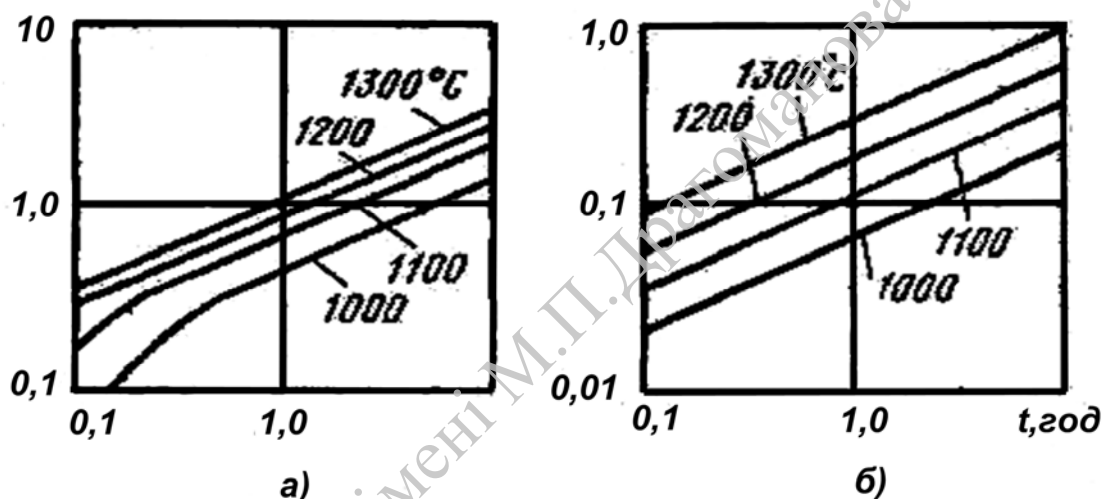


Рис. 3.16. Залежності товщини шару окислу SiO₂ від часу окислювання кремнію при різних температурах: а — у водяному парі; б — у чистому кисні

Шари, одержувані термічним окислюванням, характеризуються склоподібним станом і за своїми властивостями дуже близькі до плавленого кварцу. Вони легко піддаються травленню у водяних розчинах плавикової кислоти.

Шар термічного окислу має здатність захищати напівпровідник від дифузійного проникнення із зовнішнього середовища ряду електрично активних домішок. Властивості маскуючого окислу SiO₂ використовуються при проведенні процесів локальної дифузії домішок у задану ділянку монокристалічної пластини кремнію через спеціальні вікна, розкриті в шарі окислу.

Якщо домішки порівняно вільно дифундують через шар SiO₂, то стосовно цих домішок окисел кремнію буде мати погану маскуючу

здатність. Із простих акцепторів тільки бор має відносно малий коефіцієнт дифузії в окислі. З цим зв'язане практично виняткове використання бору при створенні ділянки p -типу в кремнієвих планарних приладах. Галій дифундує в окислі приблизно в 400 разів швидше, ніж у кремнії. Ще швидше проникає крізь SiO_2 алюміній. Прості донори (фосфор, миш'як, сурма) повільно дифундують через SiO_2 , і окисел може ефективно маскувати кремній від проникнення цих домішок. Найбільш широко в планарній технології використовується фосфор. Це пояснюється тим, що він має в кремнії більш високий коефіцієнт дифузії, чим миш'як і сурма, і більш високу, чим у сурми, граничну розчинність.

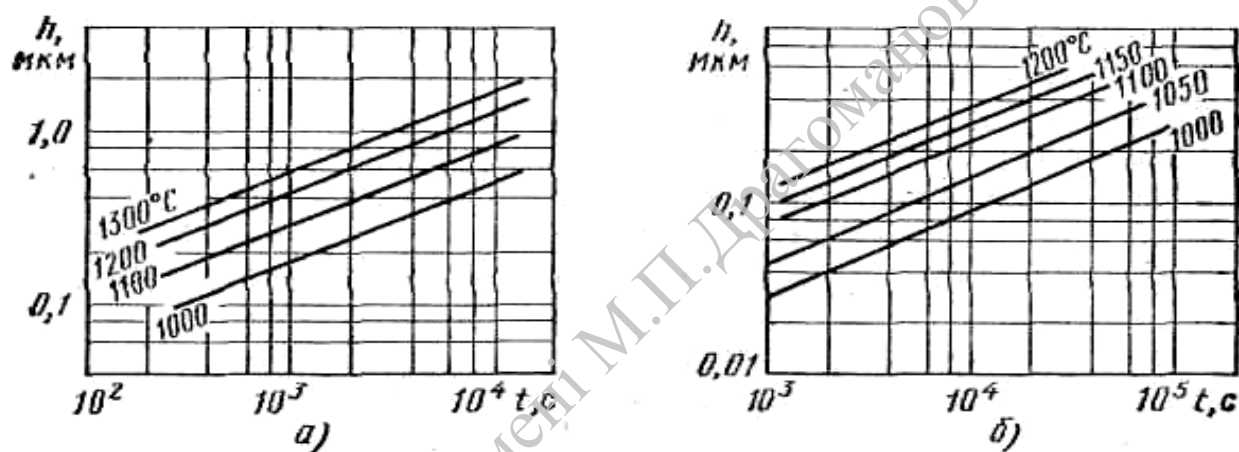
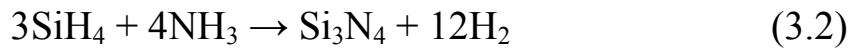


Рис. 3.17. Залежність товщини окисла SiO_2 , необхідного для маскування кремнію, від часу дифузії для різних температур: а – при дифузії фосфору; б – при дифузії бору

На рис. 3.17 наведені дані про здатності окисла SiO_2 ефективно маскувати кремній від дифузії фосфору й бору. З рис. 3.17 а, видно, що при дифузії фосфору шар SiO_2 товщиною 0,6 мкм може ефективно захищати кремній при 1100°C а при дифузії бору для цього досить шару SiO_2 товщиною трохи більше 0,1 мкм.

Ще кращими захисними й діелектричними властивостями володіють плівки нітриду кремнію Si_3N_4 . Навіть дуже тонкі шари нітриду кремнію, товщиною порядку 0,1 мкм, при температурах 1100–1200°C непроникні для більшості донорних і акцепторних домішок, використовуваних при дифузійному легуванні кремнію. Придатні для практичного використання шари Si_3N_4 найчастіше осаджують за

допомогою реакції азотування силану аміаком при температурах 700–1100°C:



Найбільш простий метод одержання нітриду шляхом безпосередньої реакції азоту із кремнієм на відміну від термічного окислювання не знайшов практичного застосування через дуже низьку швидкість реакції нітрування й високих робочих температур.

Для використання в технології планарних приладів і інтегральних мікросхем бажано одержувати аморфні шари, тому що це сприяє зменшенню механічних напружень на границі розділу з підкладкою й знижує ймовірність появи дефектів типу щілин і тріщин. При одержанні нітриду по реакції (3.2) шари завжди аморфні, якщо температура кремнієвої підкладки не перевищує 900°C.

Полікристалічний кремній. При виготовленні великих інтегральних мікросхем все більше поширення має метод, що ґрунтується на використанні полікристалічного кремнію. Особливість методу полягає в тому, що на поверхню кремнієвих пластин, покритих діелектричною плівкою SiO_2 , осаджується шар полікристалічного кремнію, що може виконувати функції резистора, міжсполук, а також контактних ділянок до емітера й колектора транзистора. Найчастіше осадження проводять за способом термічного розкладання силану SiH_4 . Силановий спосіб дозволяє одержати щільну дрібнозернисту структуру шару при відносно невисоких температурах (700–1000°C).

Нелеговані плівки полікристалічного кремнію звичайно характеризуються вмістом залишкових домішок 10^{18} – 10^{20} м⁻³ і питомим опором 10^4 – 10^6 Ом·м, що на кілька порядків перевершує питомий опір нелегованого монокристалічного кремнію. Більш високий опір полікристалічного матеріалу обумовлено впливом границь між окремими зернами.

Високоомний полікристалічний кремній у сполученні з окисним шаром з SiO_2 використовується для створення надійної діелектричної ізоляції між елементами інтегральних мікросхем. У структурі, показаній на рис. 3.18, б, окремі ділянки монокристалічного кремнію вкраплені в полікристалічну основу й відділені один від одного плівкою окислу.

Подібні планарні структури формують на монокристалічній підкладці (рис. 3.18, а), що згодом видаляють шляхом шліфування.

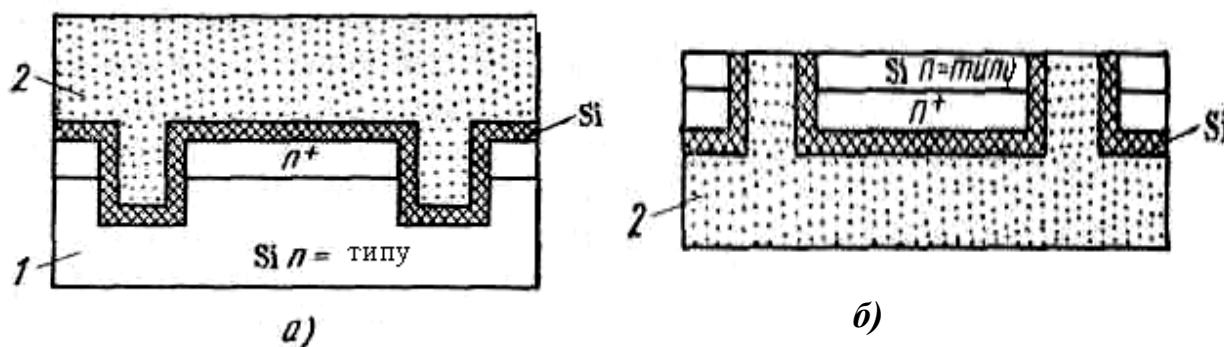


Рис. 3.18. Ізоляція елементів інтегральної мікросхеми за допомогою полікристалічного кремнію: а – вихідна монокристалічна підкладка; б – полікристалічний шар 1 – монокристал; 2 – полікристал

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

Застосування кремнію. Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем. Освоєння планарної технології кремнієвих приладів викликало якісний стрибок у напівпровідниковому виробництві. Напівпровідникові інтегральні мікросхеми, що відрізняються дуже малими розмірами й складною конфігурацією активних ділянок, знайшли особливо широке застосування в приймально-підсилювальних апаратурах і обчислювальній техніці.

Незважаючи на інтенсивний розвиток інтегральної мікроелектроніки, у загальному об'ємі випуску напівпровідникових виробів значну частку становлять кремнієві дискретні прилади. Із

кремнію виготовляють випрямні, імпульсні й НВЧ-діоди, низькочастотні й високочастотні, потужні й малопотужні біполярні транзистори, польові транзистори й прилади із зарядовим зв'язком. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до 1500В и пропускати струм у прямому напрямку до 1500 А, істотно перевершуючи за цими параметрами германієві діоди.

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

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

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

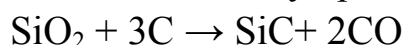
Завдяки тому, що кремній має більш широку заборонену зону, чим германій, кремнієві прилади можуть працювати при більш високих температурах. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180–200°C.

3.4. КАРБІД КРЕМНІЮ

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

За типом хімічного зв'язку карбід кремнію відноситься до ковалентних кристалів. Частка іонного зв'язку, обумовлена деяким розходженням в електропозитивностях атомів Si і C, не перевищує 10-12%. Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію й вуглецю є дуже висока хімічна й температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

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



До температури 2000°C утвориться кубічна β -модифікація SiC (постійна решітки $a_0 \approx 4.359\text{Å}$), при більш високій температурі – гексагональні α -модифікації (міжатомні відстані Si-C майже такі ж). При температурі понад 2600–2700°C карбід кремнію перегониться.

У печі утворюються зрощені пакети кристалів SiC, які називають друзами. Більшість кристалів у друзах має незначні розміри, однак, зустрічаються й кристали, що мають площу до 1,5–2 см². Із друз шляхом дроблення одержують порошок карбиду кремнію. Кристали карбиду кремнію напівпровідникової чистоти одержують методом сублімації в печах із графітовими нагрівачами й екранами. Процес кристалізації проводять в атмосфері аргону при температурі 2400–2600°C. Одержувані кристали звичайно мають пластинчасту форму з розміром у поперечнику порядку 1 см і характеризуються концентрацією залишкових домішок на рівні 10²² м⁻³.

Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. *Політипізм α -SiC* обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів щодо іншого, хоча у всіх політипах зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожний атом кремнію в кристалічній решітці перебуває в тетраедричному оточенні атомів вуглецю, і навпаки. У цей час відомо більше 100 різних політипів SiC. Електрофізичні властивості найпоширеніших політипів карбиду кремнію систематизовані в табл. 3.3.

Як видно з табл. 3.3, у різних політипах досить істотно розрізняються значення ширини забороненої зони й рухливості електронів. Варіація основних електрофізичних властивостей у різних

політипах SiC дозволяє розглядати карбід кремнію як групу напівпровідникових матеріалів, що мають однаковий хімічний склад.

Таблиця 3.3.

**Електрофізичні властивості основних політипів карбїду кремнію
($T=300\text{ K}$)**

Модифікація	β -SiC	α - SiC			
Символ політипу	3 C	15 R	6 H	4 H	2 H
Період решітки $\times 10, \text{нм}$	4,359	3,073(a)	3,081	3,076	-
Ширина забороненої зони, eV	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,1	0,05	0,033	0,07	-
Рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Керування політипізмом SiC являє собою дуже складне технологічне завдання. Відтворення того або іншого політипу залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від температури й швидкості росту, сполуки кристалізаційного середовища, типу легуючих домішок і ін. На практиці при вирощуванні кристалів SiC з газової фази найбільш легко відтворюється політип 6H.

На противагу електрофізичним властивостям, фізико-механічні й хімічні властивості кристалів карбїду кремнію мало залежать від структури політипу. Карбід кремнію є однією з найбільш твердих речовин (твердість по мінералогічній шкалі 9,5). Він стійкий проти окислювання до температур понад 1400°C . При кімнатній температурі карбід кремнію не взаємодіє ні з якими кислотами. При нагріванні він розчиняється в розплавах лугів, а також реагує з ортофосфорною кислотою й сумішшю ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$).

Електропровідність кристалів SiC при нормальній температурі домішкова. Тип електропровідності й колір кристалів карбїду кремнію залежать від сторонніх домішок або визначаються надлишком атомів Si або C над стехіометричною сполукою. Чистий карбід кремнію стехіометричної сполуки безбарвний.

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

Чудовою особливістю карбіду кремнію є його здатність до люмінесценції у видимій частині спектру. Використовуючи різні політипи, а також змінюючи домішкові сполуки монокристалів, у карбіді кремнію можна в принципі одержати люмінесценцію з будь-якими кольорами випромінювання – від червоного до фіолетового. Ця властивість карбіду кремнію використовується для створення світлодіодів, тобто джерел випромінювання, що працюють на принципі інжекційної електролюмінесценції. Основою світлодіода є *p-n*-перехід, що формують у процесі дифузії домішок або осадженням епітаксіальних шарів з газової фази. Дифузію проводять при температурах 1800–2000°C у замкнутих робочих об'ємах при рівноважному тиску пари SiC, що створюється за рахунок випару порошкоподібного карбіду кремнію.

Найбільше поширення одержали світлодіоди жовтого випромінювання, одержувані дифузією бору в карбід кремнію *n*-типу, легований азотом. До недоліків SiC-світлодіодів відноситься невисока ефективність перетворення електричної енергії у світлову. Істотною їхньою перевагою є стабільність характеристик, практично повна відсутність деградації (необоротного погіршення властивостей). Це дозволяє використовувати світлодіоди з карбіду кремнію як світлові еталони й опорні джерела світла у вимірювальних пристроях. На рис. 3.19 показаний вплив оптично активних домішок на зсув спектра електролюмінесценції SiC-світлодіодів, виготовлених на основі найпоширенішого політипу 6H.

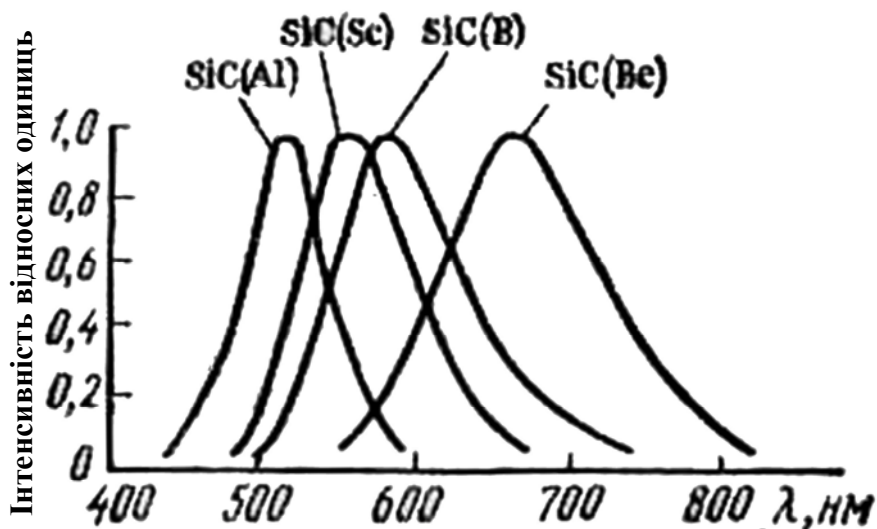


Рис. 3.19. Спектри електролюмінесценції карбіду кремнію політипу 6H легованого різними домішками

Становить практичний інтерес застосування карбіду кремнію для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників часток високої енергії, які здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Є можливості використання карбіду кремнію для створення польових транзисторів з гарними частотними властивостями, НВЧ-діодів, термісторів і деяких інших приладів.

На основі порошкоподібного карбіду кремнію, скріпленого зв'язуючим матеріалом, виготовляють варистори (нелінійні напівпровідникові резистори), високотемпературні нагрівачі, хвильоводні поглиначі. Варистори застосовують у системах автоматики, обчислювальній техніці, електроприборобудуванні для стабілізації струмів і напруги, захисту схем від перенапруги, регулювання й перетворення сигналів. Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

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

Кристалічна структура й хімічний зв'язок. Сполуки $A^{III}B^V$ є найближчими електронними аналогами кремнію й германія. Вони утворюються в результаті взаємодії елементів III-б підгрупи Періодичної таблиці (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V-б підгрупи (азотом, фосфором, миш'яком і сурмою). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду. Сполуки $A^{III}B^V$ прийнято класифікувати за металоїдним елементом. Відповідно, розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди.

За винятком нітридів всі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються в решітці цинкової обманки кубічного типу (*сфалерит*) (див. рис. 3.20). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (*вюрцит*). У решітці того й іншого типів кожний атом елемента III групи перебуває в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи й навпаки.

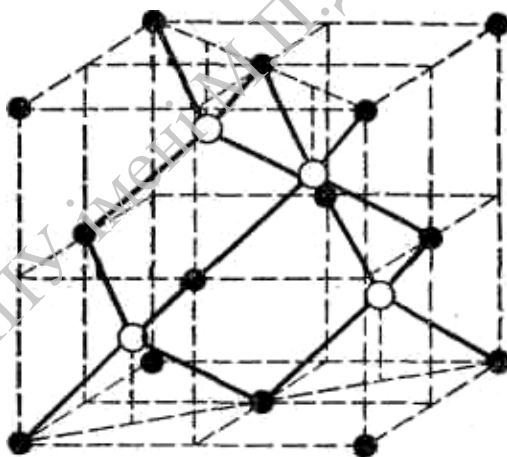


Рис. 3.20. Сфалеритна структура сполук типу $A^{III}B^V$
чорні кружечки – атоми A^{III} ; білі – атоми B^V

Структура сфалериту на відміну від структури алмаза не має центра симетрії. Ця особливість приводить до розходження у властивостях поверхонь (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, цілком складених з різнойменних атомів. Різне поведіння граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ проявляється при травленні, окислюванні та вирощуванні кристалів.

Для сполук $A^{III}B^V$ характерний особливий тип хімічного зв'язку, який називають донорно-акцепторним. Із чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожний атом

вбудовується в решітку, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , а четвертий зв'язок здійснюється неподіленою парою валентних електронів атомів B^V . На рис. 3.21 такі електрони зображені великими точками.

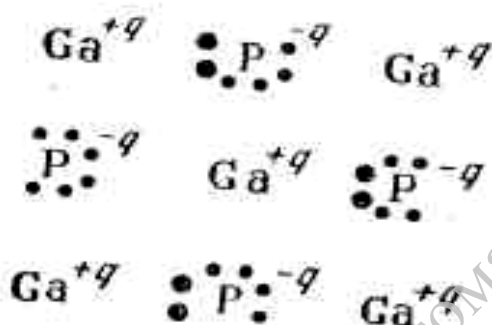


Рис. 3.21. Схема хімічного зв'язку в сполуках $A^{III}B^V$ на прикладі фосфіду галію

Утворення цього зв'язку відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^V в енергетичний стан, загальне для донора (атомів B^V) і акцептора (атома A^{III}). У кожному ковалентному зв'язку максимум електронної щільності зміщений убік атома з більш високою електронегативністю, тобто електронні хмари стягнуті до вузлів решітки, де перебувають атоми B^V . Завдяки такій поляризації зв'язків атоми A^{III} здобувають деякий ефективний позитивний заряд, а атоми B^V – негативний. Величина цього ефективного заряду ($\pm q$) визначає ступінь іонності сполуки, що закономірно змінюється при переході від однієї сполуки до іншої відповідно до положення хімічних елементів в Періодичній таблиці Д. І. Менделєєва.

Фізико-хімічні й електричні властивості. Напівпровідникові сполуки утворюють гомологічний ряд, у якому спостерігається закономірна зміна багатьох властивостей при зміні атомних номерів компонентів. Ці закономірності можна простежити за допомогою табл. 3.4.

Таблиця 3.4.

Сполуки	Період решітки $\times 10, \text{нм}$	Густина, $\text{Мг}/\text{м}^3$	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Твердість по мінералогічній шкалі	Температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha, 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	Ширина забороненої зони, eV	Рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Показник переломлення при $h_{\nu} = \Delta E$	Низькочастотна діелектрична проникність
BN (куб)	3,615	3,49	3000	10	-	6,0	-	-	2,1	7,1
AlN	3,110	3,28	2400	7	6,1	5,58	-	-	2,2	9,1
GaN	(a) 4,975	6,11	1700	-	5,65	3,40	0,03	-	2,4	12,2
	(c) 3,186									
InN	(a) 5,176	6,91	1100	-	-	1,95	-	-	2,9	-
	(c) 3,540									
AIP	5,463	2,37	2000	5,5	4,2	2,45	0,008	0,003	3,0	9,8
GaP	5,451	4,07	1467	5	5,9	2,26	0,019	0,012	3,45	11,1
InP	5,869	4,78	1070	-	4,6	1,35	0,46	0,015	3,45	12,4
AlAs	5,661	3,60	1770	5	5,2	2,16	0,028	-	3,2	10,1
GaAs	5,653	5,32	1238	4,5	6,4	1,43	0,95	0,045	3,65	13,1
InAs	6,058	5,67	942	4	5,3	0,36	3,3	0,046	3,52	14,6
AlSb	6,136	4,28	1060	4,8	4,2	1,58	0,02	0,055	3,4	14,4
GaSb	6,096	5,65	710	4,5	6,2	0,72	0,4	0,14	3,8	15,7
InSb	6,479	5,78	525	3,8	4,9	0,18	7,8	0,075	4,0	17,7

Діаграми стану систем $\text{A}^{\text{III}} - \text{B}^{\text{V}}$ мають однотипний евтектичний характер (рис. 3.22). Поліморфізму не спостерігається аж до точки плавлення. У більшості випадків евтектика вироджена в бік легкоплавкого компонента. Точки плавлення лежать вище відповідних температур плавлення елементів, з яких складається сполука, за винятком антимоніду індію, температура плавлення якого (525°C) лежить між температурою плавлення сурми (630°C) і індію (157°C).

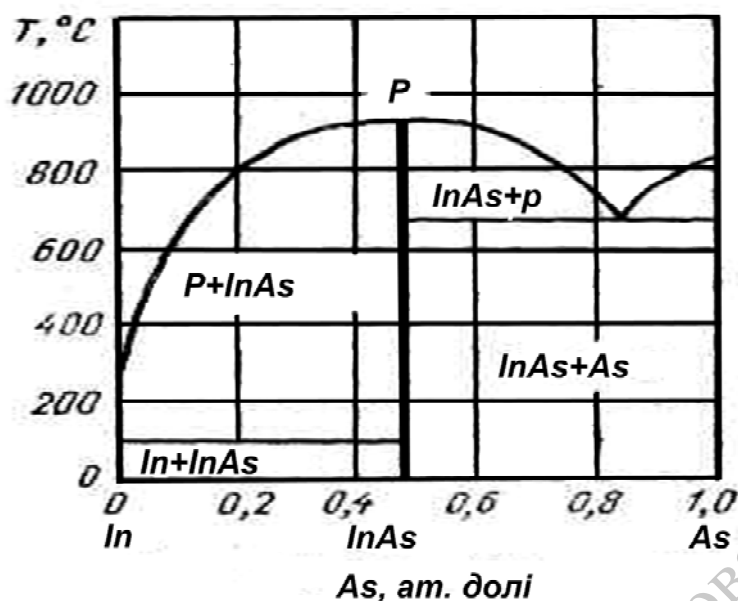
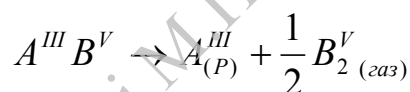


Рис. 3.22. Діаграма стану системи індій – миш'як

За виключенням антимоїдів, всі сполуки $A^{III}B^V$ розкладаються при нагріванні, причому розкладання відбувається за схемою:



Рівноважний тиск насиченої пари, що складається практично з молекул компонента B^V , росте з підвищенням температури а в точці плавлення досягає значення 10^4 – 10^5 Па для арсенідів і 10^6 – 10^7 Па – для фосфідів.

Усередині кожної групи сполук-аналогів спостерігається зменшення ширини забороненої зони з ростом сумарного атомного номера і атомних мас, що входять в сполуку елементів (рис. 3.23).

Це пояснюється більш сильним розмиттям “електронних хмар” ковалентних зв’язків у міру руху вниз по Періодичній таблиці, завдяки чому підсилюється металевий характер зв’язку. Одночасно з ослабленням ковалентних хімічних зв’язків знижуються температура плавлення й твердість матеріалу, тобто напівпровідник стає більш пластичним, наближається за своїми механічними властивостями до металів.

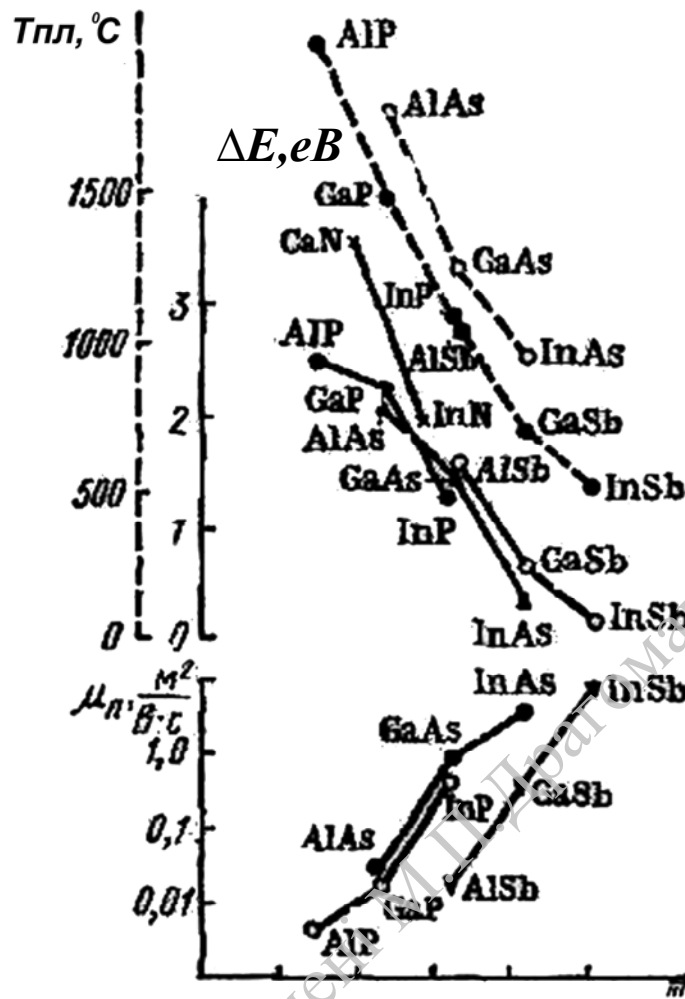


Рис.3.23. Залежності температури плавлення (пунктирні криві) ширини забороненої зони і рухливості електронів сполуки $A^{III}B^V$ від сумарного атомного номера

Рухливість носіїв заряду в напівпровідниках $A^{III}B^V$ обмежується в основному розсіюванням електронів і дірок на оптичних теплових коливаннях решітки, під якими варто розуміти протифазний зсув сусідніх атомів. Оскільки атоми A^{III} і B^V мають деякий іонний заряд, то їхній протифазний зсув призводить до появи дипольного моменту, що є ефективним центром розсіювання електронів і дірок. Чим більша різниця електронегативних елементів, що утворюють сполуку, тим сильніше виражена іонна складова хімічного зв'язку. Відповідно зростає розсіювання на оптичних коливаннях і зменшується рухливість носіїв заряду.

У ряді ковалентних напівпровідників рухливість електронів росте при переході від алмаза до кремнію й далі до германія, тобто приблизно можна вважати, що рухливість носіїв заряду збільшується з ростом атомної маси. Аналогічна залежність, більш чітко виражена для електронів, чим для дірок, має місце й у сполуках $A^{III}B^V$ (рис. 3.23). Збільшення атомної маси компонентів веде до зменшення амплітуди теплових коливань атомів, що приводить до зменшення розсіювання носіїв заряду на цих коливаннях. А зважаючи на те, що в тому ж напрямку відбувається ослаблення іонного складового зв'язку, то рухливість носіїв заряду різко зростає. Серед всіх напівпровідників антимонід індію має рекордно високу рухливість електронів. Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук істотно перевищує рухливість дірок. Виключення становить тільки антимонід алюмінію, у якого рухливість дірок майже в три рази перевищує рухливість електронів.

Внаслідок великого розходження у значеннях рухливостей електронів і дірок в InSb, InAs, InP і GaAs їх власний питомий опір практично повністю визначається рухом електронів. При фіксованій температурі мінімальна питома провідність у цих матеріалах спостерігається у зразків *p*-типу в межах змішаної електропровідності.

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

Домішки заміщення в кристалічній решітці сполук $A^{III}B^V$ розподіляються таким чином, щоб не виникало центрів з великим надлишковим зарядом. Тому домішки елементів II групи – Be, Mg, Zn і Cd, що утворюють тверді розчини заміщення, завжди займають у решітці $A^{III}B^V$ вузли металевого компонента й при цьому є акцепторами, завдяки меншій валентності в порівнянні з валентністю атомів, що заміщають. У той же час домішки елементів VI групи – S, Se, Te –

завжди розташовуються у вузлах B^V і відіграють роль донорів. Більш складним характером відрізняється поведінка домішок елементів IV групи. Оскільки в цьому випадку при заміщенні атомів однієї із двох підрешіток є надлишок або недостача лише одного валентного електрона, то атоми домішок IV групи можуть займати як вузли A^{III} , так і B^V , проявляючи при цьому донорні або акцепторні властивості відповідно. Заміщення повинне супроводжуватися найменшою деформацією кристалічної решітки. Тому критерієм донорної або акцепторної дії домішок може служити відповідність розмірів, що заміщує й заміщуемого атомів.

В більшості випадків атоми домішок елементів IV групи локалізуються в одній з підрешіток. Наприклад, в антимоніді індію кремній і германій заміщають тільки атоми сурми і є акцепторами, а в арсеніді індію заміщають індій і є тільки донорами. Однак у деяких сполуках спостерігається амфотерне поведінка цих домішок. Так, в арсеніді й фосфіді галію спостерігається парне входження атомів кремнію й германія в кристалічну решітку сполуки з одночасним заміщенням вузлів A^{III} і B^V . Залежно від ступеня легування, температури росту й сполуки кристалізаційного середовища має місце переважне входження цих домішок у ту або іншу підрешітку.

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

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

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

Істотною особливістю процесу дифузії в напівпровідниках $A^{III}B^V$ є його залежність від тиску пар летучого компонента групи B^V , що

визначає концентрацію дефектів у решітці. Для одержання відтворених результатів дифузію здебільшого проводять у запаяній кварцовій ампулі, у якій крім легуючого компонента поміщають навіски фосфору або миш'яку. Установлено, що в арсеніді галію з ростом тиску пари миш'яку коефіцієнт дифузії акцепторних домішок зменшується, а донорних збільшується. Це пов'язано з тим, що з ростом тиску миш'яку зменшується концентрація вакансій миш'яку в кристалічній решітці й збільшується концентрація вакансій галію. Відповідно зміщується рівновага між кількістю домішкових атомів, що перебувають у вузлах і міжвузлях. Аналогічні закономірності мають місце й в інших напівпровідниках типу $A^{III}B^V$.

Донори в сполуках типу $A^{III}B^V$ характеризуються вкрай низькими значеннями коефіцієнтів дифузії. Щоб проникнення донорів досягло вимірних розмірів, необхідна висока температура (у межах 200–300°C від точки плавлення основної речовини) і тривалий час дифузії. Це приводить до порушення (ерозії) поверхні через перенос летучого елемента V групи під впливом невеликих градієнтів температури усередині ампули. Крім того, дифузія таких донорів, як S, Se і Ti, ускладнюється утворенням на поверхні напівпровідника шару складної фазової сполуки (хімічних сполук типу Ga_2S_3).

На практиці при формуванні *p-n*-структур використовується лише дифузія цинку, що є акцепторною домішкою й має досить високу розчинність у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$. Температурна залежність коефіцієнта дифузії (у м²/с) цинку в арсеніді галію визначається виразом

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

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

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

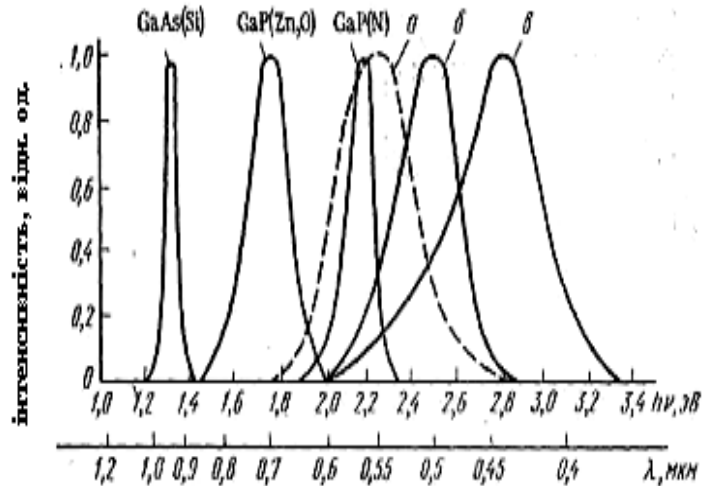


Рис. 3.24. Спектри рекомбінаційного випромінювання напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками ($T = 300\text{ K}$): а – функція спектральної чутливості ока для денного зору; б – спектр електролюмінесценції $GaN(Zn)$, $N_{Zn} = 10^{26}\text{ м}^{-3}$; в – спектр електролюмінесценції $GaN(Zn)$, $N_{Zn} = 10^{25}\text{ м}^{-3}$

Рекомбінація носіїв заряду. Цінною властивістю багатьох напівпровідників типу $A^{III}B^V$ є висока ефективність випромінювання рекомбінації нерівновагих носіїв заряду. Для генерації випромінювання у видимій ділянці спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати 1,7 еВ. Зі сполук типу $A^{III}B^V$, освоєних у технологічному відношенні, цій умові задовольняють фосфід галію GaP і нітрид галію GaN. Матеріали з більш вузькою забороненою зоною здатні ефективно випромінювати в інфрачервоній ділянці. До їхнього числа відноситься, арсенід галію, що має $\Delta E = 1,43\text{ еВ}$. Випромінювання фотонів в GaAs відбувається в результаті прямої міжзонної рекомбінації електронів і дірок.

Ефективна люмінесценція в GaN і GaP виникає лише при введенні спеціальних домішок. Так, при легуванні нітриду галію цинком залежно від концентрації останнього можна одержати рекомбінаційне випромінювання в жовтій, зеленій або голубій ділянках спектра. У фосфіді галію найбільш інтенсивна люмінесценція обумовлена рекомбінацією за участю ізоелектронних пасток. Роль таких пасток грають атоми азоту або нейтральні комплекси Zn - O. Останні утворюються в тому випадку, коли атоми цинку (дрібного акцептора) і кисню (глибокого донора) займають сусідні вузли в решітці GaP. Ізоелектронні центри азоту викликають люмінесценцію фосфиду галію в

зеленій ділянці спектра, а комплекси Zn –O відповідальні за червоне випромінювання. Найбільший практичний інтерес представляє інжекційна електролюмінесценція, яка відбувається при прямому включенні p - n -переходів. На рис. 3.24 показані спектри випромінювання ряду напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками. У нітриді галію, в якому не вдається створити p - n -перехід, для порушення електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через об'ємний заряд, розташований поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінованих параносіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінюваної і безвипромінюваної рекомбінації. У свою чергу, швидкість безвипромінюваної рекомбінації залежить від кількості залишкових домішок і дефектів структури, особливо вакансій у підрешітці металевого компонента. Зниження температури кристалізації дозволяє істотно зменшити як ступінь забруднення матеріалу, так і концентрацію точкових дефектів структури. Саме тому випромінюючі структури виготовляють на основі епітаксіальних шарів.

Одержання монокристалів і епітаксіальних шарів. Технологія одержання напівпровідникових сполук відрізняється від технології одержання елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. При одержанні сполук, що не розкладаються, типу $A^{III}B^V$ (антимонідів) синтез здійснюють безпосереднім сплавом вихідних компонентів, наприклад, індію й сурми. Подальші технологічні операції (кристалізаційне очищення, легування, вирощування монокристалів) принципово не відрізняються від застосовуваних у технології одержання германію. При одержанні кристалів сполук, що розпадаються, технологічне устаткування ускладнюється. Для запобігання випару летучого компонента синтез і кристалізацію необхідно проводити в замкнутому об'ємі, який нагрівається. Синтез арсенідів і фосфідів у більшості випадків здійснюють двотемпературним методом, схема якого показана на рис. 3.25.

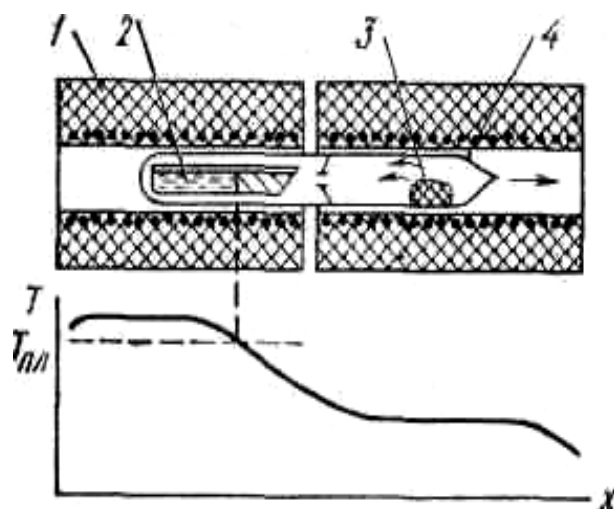


Рис. 3.25. Схема двохтемпературного синтезу сполук що розпадаються:

1 – нагрівачий блок; 2 – контейнер з розплавом;

3 – конденсат летучого компонента; 4 – кварцова ампула

За допомогою низькотемпературної зони над розплавом створюється тиск пари летучого компонента (миш'яку або фосфору), рівний тиску дисоціації сполуки в точці плавлення. Процес синтезу полягає в розчиненні парів миш'яку або фосфору в розплаві вихідного металу з наступним етапом спрямованої кристалізації. Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, є витягування на затравку з-під шару інертного флюсу. Шар рідкого прозорого флюсу, що перебуває під тиском інертного газу, забезпечує повну герметизацію тигля й придушує випар летучого компонента з розплаву (рис. 3.26). У якості герметизуючої рідини використовують розплав борного ангідриду B_2O_3 , що володіє низькою хімічною активністю й невисокою температурою розм'якшення. Товщина шару флюсу звичайно становить близько 1 см. Монокристали, отримані витягуванням з розплаву, мають недостатньо високу хімічну чистоту, містять значну кількість точкових дефектів структури, які є ефективними рекомбінаційними центрами й обумовлюють малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Тому більшість напівпровідникових приладів виготовляють на основі епітаксціальних шарів, що осаджують із рідкої або газової фази. Як підкладки використовують пластини, вирізані з монокристалічних злитків у заданому кристалографічному напрямку. При проведенні процесів рідкофазної епітаксії найбільш широке розповсюдження одержав метод багатокамерного човника.

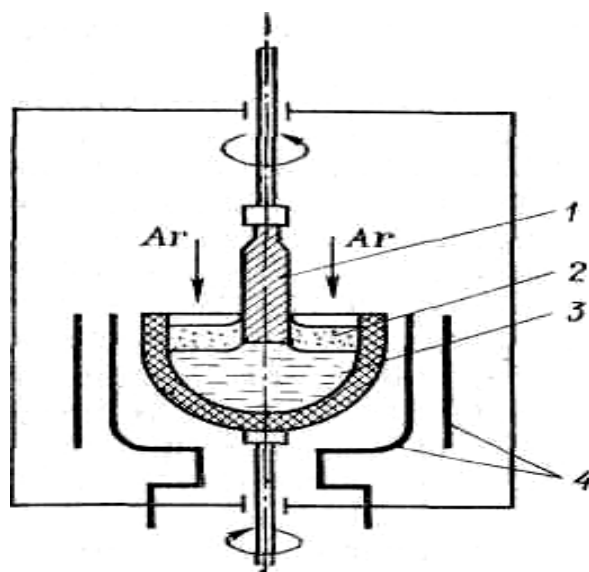


Рис. 3.26. Схема вирощування монокристалів сполук, які розкладаються, методом витягування з-під шару інертного флюсу: 1 – витягаючий монокристал; 2 – герметизуючий шар інертного флюсу; 3 – тигель з розплавом; 4 – нагрівач з екраном

На рис. 3.27 показана одна з можливих конструкцій човника – касети пенального типу. Звичайно касети виготовляють із графіту. В комірках касети формують насичені розчини (наприклад, Ga – As) з легуючими домішками різних типів. Контактуювання підкладки з рідкою фазою забезпечується переміщенням графітового вкладника. Осадження шарів відбувається при повільному охолодженні розчинів у певному інтервалі температур. Послідовне переміщення підкладки від однієї комірки до іншої дозволяє формувати багат шарову структуру. Епітаксію можна проводити одночасно на декількох підкладках.

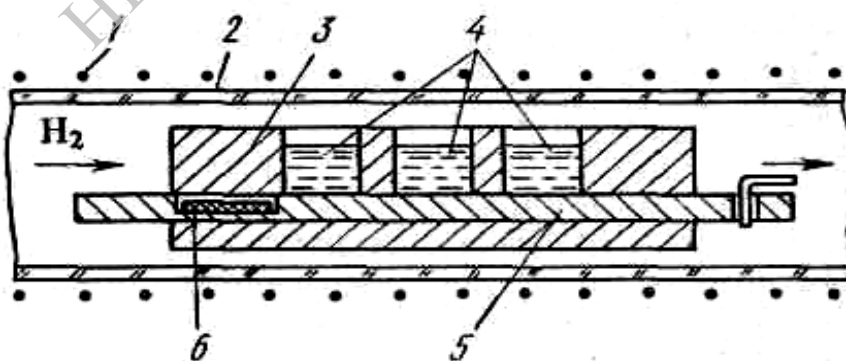


Рис. 3.27. Схема установки для епітаксiального нарощування шарів з рідкої фази: 1 - нагрівач; 2 - кварцовий реактор; 3 - графітова касета; 4 - комірka з насиченим розчином; 5 - графітовий вкладник; 6-підкладка

Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$. Різноманіття властивостей напівпровідників типу $A^{III}B^V$ обумовлює їхнє широке застосування в приладах і пристроях різного технічного призначення. Особливий інтерес до цієї групи матеріалів був викликаний потребами оптоелектроніки у швидкодіючих джерелах і приймачах випромінювання. *Інжекційні лазери й світлодіоди* на основі напівпровідників типу $A^{III}B^V$ характеризуються високою ефективністю перетворення електричної енергії в електромагнітне випромінювання. Істотними перевагами таких приладів є малі габаритні розміри, простота конструкції, можливість внутрішньої модуляції випромінювання шляхом зміни керуючої напруги, сумісність із елементами інтегральних мікросхем за робочими параметрами і технологічними операціями.

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

Зіставлення ефективності люмінесценції різних матеріалів показує, що квантовий вихід росте зі збільшенням довжини хвилі. Тому, якщо зорове сприйняття інформації не є обов'язковим, у пристроях оптоелектроніки використовують в основному випромінювачі інфрачервоного діапазону (арсенід галію й тверді розчини на його основі). Зовнішній квантовий вхід, як правило, значно менше внутрішнього, оскільки через високий показник заломлення (табл. 3.4) значна частка світлового потоку має на поверхні кристала повне внутрішнє відбиття. Для боротьби з ним у світлодіодах використовують погоджуючі оптичні середовища.

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

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

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

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

Арсенід галію й антимонід індію застосовуються для виготовлення тунельних діодів. У порівнянні з германієвими діодами прилади з арсеніду галію характеризуються більш високою робочою температурою, а діоди з InSb мають кращі частотні характеристики при низьких температурах.

На основі вузькозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ (InSb, InAs), які мають високу рухливість електронів, виготовляють магніторезистори і перетворювачі Холла.

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

3.6. ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ СПОЛУК $A^{III}B^V$

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

Серед алмазоподібних напівпровідників, у тому числі сполук типу $A^{III}B^V$, поширені тверді розчини заміщення. Необхідними умовами утворення твердих розчинів є кристалохімічна подібність кристалічних решіток сполук-компонентів і близькість їхніх періодів ідентичності. Найбільш добре вивчені потрійні тверді розчини, у яких заміщення відбувається лише у вузлах однієї з підрешіток бінарної сполуки (металевої або металоїдної). Сполуку таких твердих розчинів прийнято характеризувати символами $A_xB_{1-x}C$ і AC_yD_{1-y} , де A і B позначають елементи III групи, а C і D – елементи V групи. У формулі $A_xB_{1-x}C$ індекс x визначає мольну частку сполуки AB у твердому розчині. Якщо тверді розчини існують у всьому діапазоні концентрацій, то x може змінюватися від 0 до 1. У потрійних твердих розчинах має місце статистично неупорядкований розподіл атомів компонентів, що заміщають, у вузлах відповідної підрешітки. Зі зміною сполуки твердого розчину спостерігається лінійна зміна періоду кристалічної решітки. Ця закономірність відома в кристалохімії як закон Vegard. Вона дозволяє визначати сполуку твердого розчину по вимірах періоду решітки за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Як і в бінарних сполуках $A^{III}B^V$, у твердих розчинах не спостерігається істотних відхилень від стехіометрії, тому вони прості по механізму легування. Тими ж методами, що й у бінарних сполуках, у них можуть бути отримані електроннодіркові переходи. Температурні зміни електричних параметрів також принципово не відрізняються від відповідних залежностей для сполук-партнерів.

Особливий інтерес до твердих розчинів обумовлений можливістю плавного керування шириною забороненої зони напівпровідників шляхом зміни їхньої компонентної сполуки. Можливі варіанти цих залежностей показані на рис. 3.28.

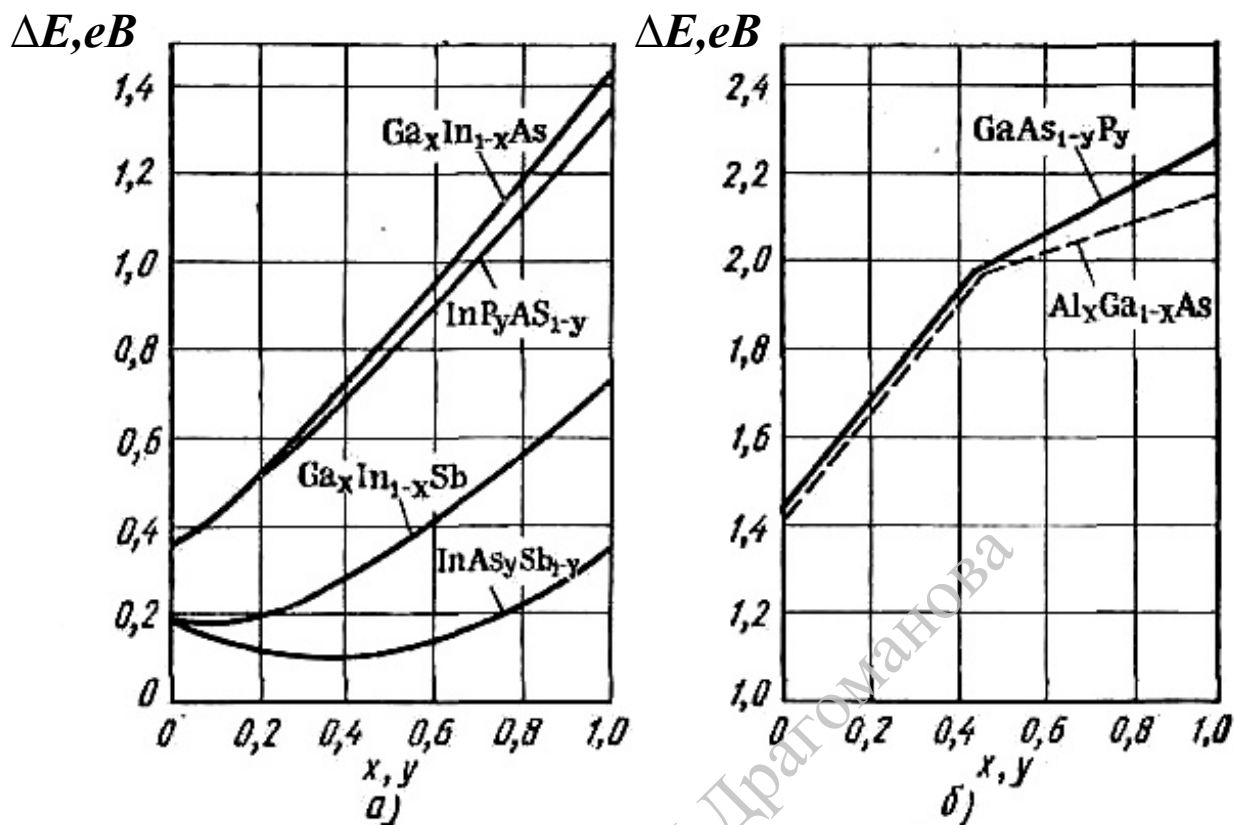


Рис. 3.28. Залежність ширини забороненої зони від сполуки твердих розчинів на основі сполук $A^{III} B^V$ ($T = 300 \text{ K}$): а - сполуки-партнери мають однакову зонну структуру; б - сполуки-партнери мають різну зонну структуру

Як видно з рисунка, залежність ширини забороненої зони від сполуки в деяких системах твердих розчинів ($\text{Ga}_x\text{-In}_{1-x}\text{As}$; $\text{InP}_y\text{As}_{1-y}$) дуже близька до лінійної, але може й істотно відрізнятися від неї, проявляючи екстремум або злам при певнім співвідношенні між компонентами. Конкретний характер залежності багато в чому визначається типом зонної структури сполук-партнерів, тобто положенням їхніх енергетичних долин у просторі квазіімпульсів (k - просторі). Зокрема, злам залежності $\Delta E(x)$ спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають зонні структури різних типів, тобто різне розташування головних енергетичних мінімумів зони провідності в k -просторі.

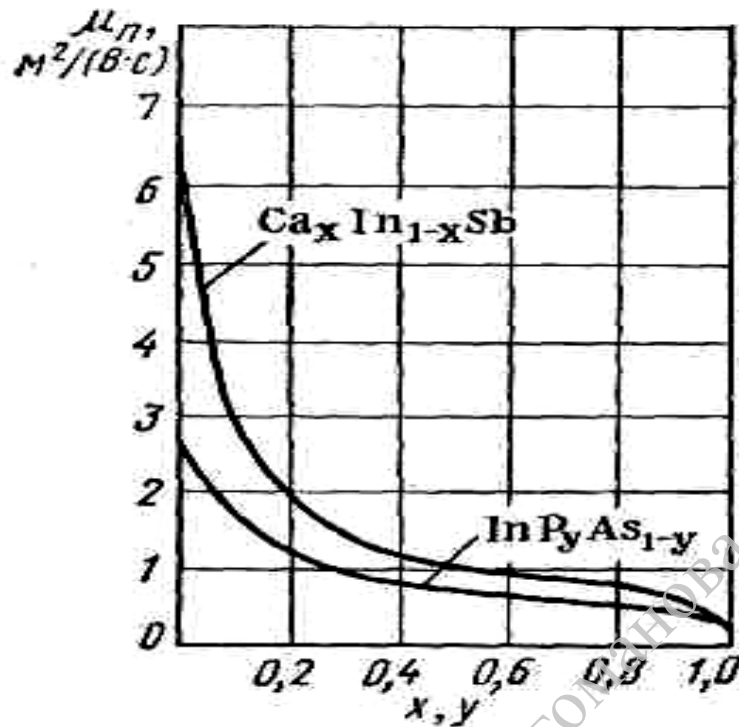


Рис. 3.29. Залежність рухливості електронів в твердих розчинах $Ga_xIn_{1-x}Sb$ і InP_yAs_{1-y} від складу ($T=300K$)

Рухливість носіїв заряду в напівпровідникових твердих розчинах в основному обмежується тими ж факторами, що й у бінарних сполуках. Підтвердженням цьому можуть служити залежності, показані на рис. 3.29. Відсутність екстремуму в ході кривих вказує на те, що в загальному механізмі розсіювання носіїв заряду частка розсіювання на статистичних неоднорідностях структури матеріалу відносно мала. В іншому випадку повинен був би спостерігатися мінімум рухливості носіїв для твердих розчинів зі складом, близьким до $x = 0,5$. Відзначена закономірність у поведженні носіїв заряду відрізняє напівпровідникові тверді розчини від металевих сплавів, у яких розсіювання електронів на статистичних неоднорідностях структури грає досить істотну роль.

Разом з тим, як і в металевих сплавах, ефекти статистичного розупорядкування у кристалічній решітці впливають на питому теплопровідність напівпровідників, що у твердих розчинів виявляється помітно менше, ніж у бінарних сполук. Наприклад, у твердих розчинів $GaAs_{0,5}P_{0,5}$ і $Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ значення питомої теплопровідності приблизно на порядок менше, ніж у чистих кристалів GaAs.

Зміна ширини забороненої зони у твердих розчинів супроводжується відповідним зсувом спектрів оптичного поглинання і

пропускання, люмінесценції й фоточутливості. Зі зміною складу твердого розчину змінюються значення діелектричної проникності й показника заломлення, відбувається зсув домішкових енергетичних рівнів. У ряді систем при певнім співвідношенні між компонентами можна одержати якісно нове поєднання властивостей. Так, у твердих розчинах $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ і $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (з x и y порядку 0,3 – 0,4) поєднуються досить широка заборонена зона ($\Delta E > 1,7$ eV) з високим квантовим виходом міжзонної випромінювальної рекомбінації. Такі матеріали використовують для створення ефективних електролюмінісцентних джерел червоного випромінювання (світлодіодів і лазерів). Тверді розчини $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ із $x = 0,5 \div 0,7$ мають ефективну люмінесценцію в жовто-зеленій ділянці спектра.

Одержання однорідних твердих розчинів заданого складу являє собою досить важке технологічне завдання. Звичайними методами кристалізації з розплаву в найкращому разі вдається одержувати однорідні полікристалічні злитки. Монокристалічні шари твердих розчинів, використовуваних у приладових структурах, осаджують винятково методами епітаксії. Епітаксію твердих розчинів $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ здійснюють на підкладках GaAs або GaP за допомогою хімічних реакцій, що протікають у газовій фазі. У той же час найбільш досконалі епітаксіальні шари $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ одержують методом рідко фазової епітаксії з використанням галію або індію як розчинника.

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

Серед напівпровідників типу $A^{III}B^V$ найкращими парами матеріалів для створення ідеальних гетеропереходів є системи $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ і $GaSb - Al_xGa_{1-x}Sb$. Переваги зазначених гетеропар полягають у тому, що період решітки твердих розчинів $GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ і $GaSb - Al_xGa_{1-x}Sb$ слабо залежить від складу й близький до періоду решітки бінарної сполуки (відповідно $GaAs$ і $GaSb$).

На рис. 3.30 як приклад наведена схема лазера з подвійною гетероструктурою. Ділянка рекомбінації носіїв заряду й світлового випромінювання зосереджена в середньому вузькозонному активному шарі ($p-GaAs$), розміщена між двома широкозонними емітерами ($Al_xGa_{1-x}As$).

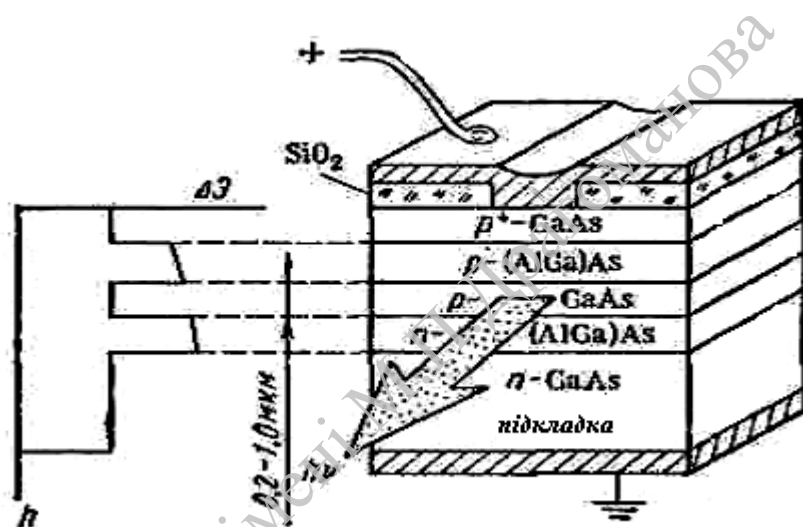


Рис. 3.30. Схема лазера з подвійною гетероструктурою і плоскою геометрією контакту

При подачі прямої напруги у такій структурі має місце двохстороння інжекція носіїв заряду в активний шар. Завдяки ефективному збудженню вдається досягти дуже високого квантового виходу люмінесценції й істотно знизити граничну щільність струму, необхідну для генерації когерентного випромінювання. Зниження граничного струму збільшує термін служби приладів і дозволяє здійснити безперервний режим генерації при кімнатній температурі, що не вдається реалізувати в інжекційних лазерах на гомогенних структурах з $p-n$ -переходом.

Додаткові ступені вільності для варіювання параметрами поєднаних напівпровідникових матеріалів при одержанні ідеальних

гетеропереходів виникають при використанні чотирьохкомпонентних твердих розчинів типу $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Серед цієї групи матеріалів найцікавішими і вивченими є тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$, у яких має місце заміщення у обох підрешітках при збереженні загальної стехіометрії, тобто рівність сумарних кількостей атомів металу й металоїду. Як вихідні компоненти такого твердого розчину можна розглядати чотири бінарних сполуки: GaP, InP, GaAs і InAs.

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

3.7. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$

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

Будучи алмазоподібними напівпровідниками, сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) або гексагонального (вюрцит) типу. Хімічний зв'язок носить змішаний ковалентно-іонний характер. У порівнянні з напівпровідниками типу $A^{III}B^V$ у халькогенідах сильніше виражена іонна складова зв'язку, що обумовлена більшими розходженнями в електронегативних елементів, що утворюють сполуку. Це знаходить своє відбиття у властивостях сполук, які систематизовані в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Сполуки	Тип структури	Період решітки $\times 10, \text{нм}$	Щільність г/см^3	Температура плавлення	Ширина забороненої зони	Тип електропровідн ості	Рухливість електронів $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
ZnS	C	5,41	4,09	1020**	3,67	<i>n</i>	-	-
ZnS	B	3,82(a) 6,26 (c)	4,10	1780	3,74	<i>n</i>	0,014	0,0005
CdS	B	4,13 (a) 6,75 (c)	4,82	1750	2,53	<i>n</i>	\perp c 0,034 \parallel c 0,035	0,011 0,0015
HgS	C	5,84	7,73	1480	1,78	<i>n</i>	0,07	-
ZnS	C	5,66	5,42	1520	2,73	<i>n</i>	0,026	0,0015
CdSe	B	4,30 (a) 7,01 (c)	5,81	1264	1,85	<i>n</i>	\parallel c 0,072	0,0075
HgSe	C	6,08	8,25	790	0,12	<i>n</i>	2,0	-
ZnTe	C	6,10	6,34	1239	2,23	<i>p</i>	0,053	0,003
CdTe	C	6,48	5,86	1041	1,51	<i>n, p</i>	0,12	0,006
HgTe	C	6,46	8,09	670	0,08	<i>n, p</i>	2,5	0,02

*C – сфалерит, B – в'юрцит; ** - температура фазового переходу із β в α -модифікацію.

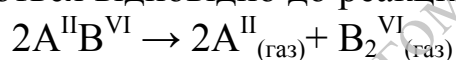
Як видно з табл. 3.5, з ростом середньої атомної маси у всіх трьох гомологічних рядах закономірно зменшуються ширина забороненої зони й температура плавлення сполук. Одночасно зростає рухливість носіїв заряду. Через збільшення міжатомних відстаней міцність хімічних зв'язків падає при переході від сульфідів до селенідів і далі – до телуридів. Телурид ртуті при всіх температурах проявляє властивості напівметалів.

Більша частка іонного зв'язку у сполуках $A^{II}B^{VI}$ у порівнянні з напівпровідниками $A^{III}B^V$ приводить до більших значень ширини забороненої зони й заниженим рухливостям носіїв заряду у рядах ізоелектронних аналогів. Ізоелектронними аналогами називають речовини, що мають однакову кристалічну структуру й однаковий сумарний заряд ядра двох атомів-партнерів. Наприклад, ізоелектронними аналогами є Ge, GaAs, ZnSe, а також Sn, InSb, CdTe.

Поводження домішок у сполуках типу $A^{II}B^{VI}$ в основному підкоряється тим же закономірностям, що й у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$, тобто домішки заміщення, що мають валентність меншу

валентності атомів, що витісняють, відіграють роль акцепторів, а домішки з більш високою валентністю є донорами. Стан домішкових атомів більш стійкий, якщо їхнє входження в решітку не супроводжується утворенням великих локальних зарядів. Наприклад, домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au), заміщаючи Zn або Cd у кристалічній решітці напівпровідника, проявляють акцепторні властивості. При цьому, як правило, вони утворюють глибокі енергетичні рівні. Атоми елементів III групи (Al, Ga, In), що також заміщають катіони, поведуться як донори з малими енергіями іонізації. Відповідно акцепторні й донорні властивості проявляють елементи V і VII груп Періодичної таблиці, що заміщають у решітці $A^{II}B^{VI}$ атоми халькогенів.

Особливості властивостей. При підвищених температурах всі сполуки $A^{II}B^{VI}$ розкладаються відповідно до реакції



Присутність у паровій фазі молекул АВ хоча повністю й не виключається, але для більшості сполук їхня концентрація мала й можна прийняти, що дисоціація є повною. Рівноважний тиск пари летучих компонентів сильно залежить від температури.

Важлива особливість напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ полягає в тому, що багато з них проявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов одержання й характеру легування кристалів. Так, сульфід і селенід цинку, кадмію і ртуті завжди є напівпровідниками *n*-типу. На відміну від них телурид цинку володіє тільки дірковою електропровідністю. І лише CdTe і HgTe можуть мати електропровідність як *n*-, так і *p*-типу, залежно від умов виготовлення й типу легуючих домішок. Відсутність інверсії типу електропровідності істотно обмежує можливості практичного використання напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

Провідність сполук типу $A^{II}B^{VI}$ може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парах власних компонентів. Наприклад, питома провідність сульфід кадмію при термообробці у парах сірки може змінитися на 10 порядків (рис. 3.31). Настільки велика зміна електричних властивостей обумовлена порушеннями стехіометричного складу сполук. Оскільки напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ характеризуються значною часткою іонного зв'язку, нестехіометричні

дефекти поводяться як електрично активні центри, зокрема, вакансії у металоїдній підрешітці відіграють роль донорів, а вакансії в підрешітці металу поводяться подібно акцепторам.

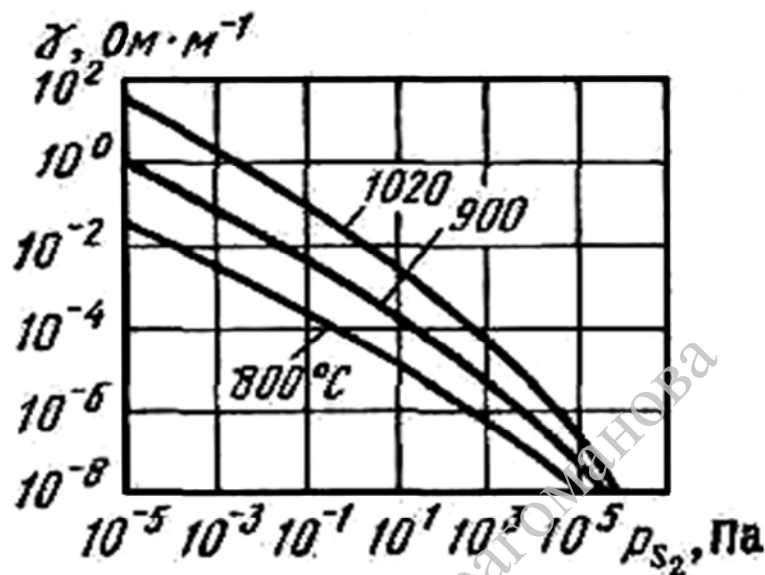


Рис. 3.31. Зміна питомої провідності полікристалічного сульфід кадмію в залежності від тиску пари сірки при термообробці

При термообробці переважно виникають ті дефекти, енергія утворення яких менша. У сульфідах і селенідах домінуючим типом дефектів є вакансії в аніонній підрешітці. Щоб зрозуміти їхню роль у сульфіді кадмію, припишемо (для простоти аналізу) атомам компонентів повний іонний заряд (рис. 3.32). Вакансії в аніонних вузлах утворюються при недостатку сірки. Остання може залишати кристал лише у вигляді нейтральних атомів S^0 , залишаючи на вакансіях надлишкові електрони. Кожна вакансія створює енергетичний рівень поблизу зони провідності, заповнений електронами при низькій температурі. Достатньо невеликого впливу щоб відірвати електрони від дефекту структури, тобто перевести їх у зону провідності.

У кристалах ZnTe переважно утворюються вакансії в підрешітці катіоноутворювача. Іони цинку, залишаючи кристал, відбирають відсутні електрони в найближчих іонів телуру, завдяки чому з'являється діркова електропровідність.

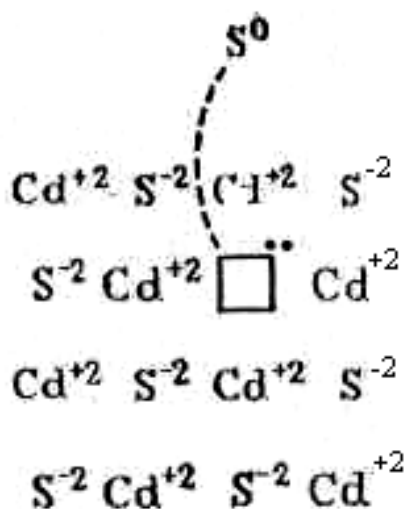


Рис. 3.32. Розупорядкованість в кристалах CdS при недостатку сірки

На відміну від CdS і ZnTe телурид кадмію може бути електронним і дірковим напівпровідником. Наприклад, термообробка при температурі 900°C у парах кадмію під тиском більше $7 \cdot 10^4$ Па приводить до появи електронної електропровідності. Якщо ж тиск пари кадмію при термообробці менше зазначеного то виходить матеріал *p*-типу (рис. 3.33).

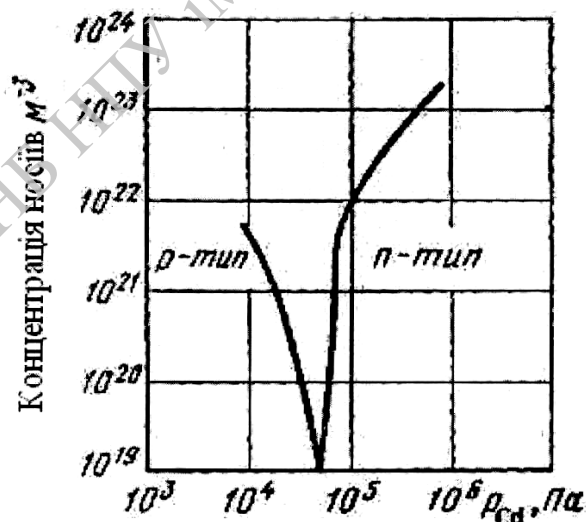
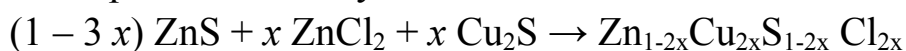


Рис. 3.33. Залежність концентрації носіїв зарядув телуриді кадмію від тиску парів кадмію при термообробці (температура відпалу 900⁰ C)

Таким чином, хімічна чистота є хоча й необхідною, але недостатньою умовою для одержання кристалів сполук типу $A^{II}B^{VI}$ із заданими властивостями. Потрібно обов'язково управляти ступенем дефектності кристалічної решітки, тобто концентрацією вакансій. Самокомпенсація сульфідів і селенідів власними дефектами структури є основною причиною, що перешкоджає зміні типу електропровідності при їхньому легуванні. До цього варто додати, що акцептори мають малу розчинність у напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ і, як правило, утворюють глибокі рівні.

Застосування. Із всіх сполук типу $A^{II}B^{VI}$ за масштабами застосування виділяються сульфід цинку ZnS і сульфід кадмію CdS. Перший є основою для багатьох промислових люмінофорів, а другий широко використовується для виготовлення фото резисторів, що володіють високою чутливістю у видимій області спектра. Дотепер люмінофори з ZnS перевершують інші матеріали за внутрішнім квантовим виходом. Залежно від умов синтезу ZnS кристалізується у двох модифікаціях – високотемпературної гексагональної й низькотемпературної кубічної. Точка фазового переходу лежить поблизу 1020°C . Перевагу віддають люмінофорам з кубічною структурою через підвищену яскравість світіння. Однак практично майже завжди в сульфідних люмінофорах є суміш обох модифікацій. Важливою особливістю сульфиду цинку є те, що він утворює безперервний ряд твердих розчинів з CdS, CdSe, ZnSe. При цьому добавка CdS стабілізує гексагональну модифікацію, а добавка ZnSe - кубічну.

Спектр випромінювання люмінофорів визначається типом введених активаторів люмінесценції. Найбільш широке застосування одержали електролюмінофори, активовані міддю, які випромінюють у зеленій і голубій областях спектра. Щоб підвищити розчинність акцепторної домішки міді до складу люмінофора вводять еквівалентну кількість донорів (галогенів), які виступають у якості співактиваторів люмінесценції. Розчинення домішкових іонів у решітці основи можна описати хімічним рівнянням виду



Ефективні люмінофори з випромінюванням у жовтій області спектра одержують при активації сульфиду цинку марганцем.

Недоліком електролюмінісцентних пристроїв на основі сульфїду цинку є відносно висока швидкість деградації приладів (погіршення їхніх властивостей), обумовлена посиленням іонного характеру хімічного зв'язку, стимулюючому процесі електролізу.

Домішки можуть відігравати істотну роль і в механізмі власної фотопровідності напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, оскільки від їхньої природи і концентрації залежить час життя нерівноважних носіїв заряду, а вони, у свою чергу, визначають фоточутливість і швидкість фотовідповіді. При цьому важливий не стільки донорний або акцепторний характер домішкових атомів, скільки приналежність їхнім центрам рекомбінації або пасткам захоплення. Введенням спеціальних домішок, так званих центрів сенсїбілізації, можна істотно підвищити чутливість власних фоторезисторів.

У сульфїді кадмію чутливими центрами, є скомпенсовані (тобто іонізовані) акцептори, у якості яких можуть виступати вакансії кадмію. Концентрація останніх зростає при легуванні донорами. Відповідно зростає й власна фотопровідність. Високою фоточутливістю володіють також зразки сульфїду кадмію, легуваного міддю. При сильному легуванні міддю домінуючу роль починає грати домішкова фотопровідність, що знаходить висвітлення у зсуві спектральної характеристики (рис. 3.34).

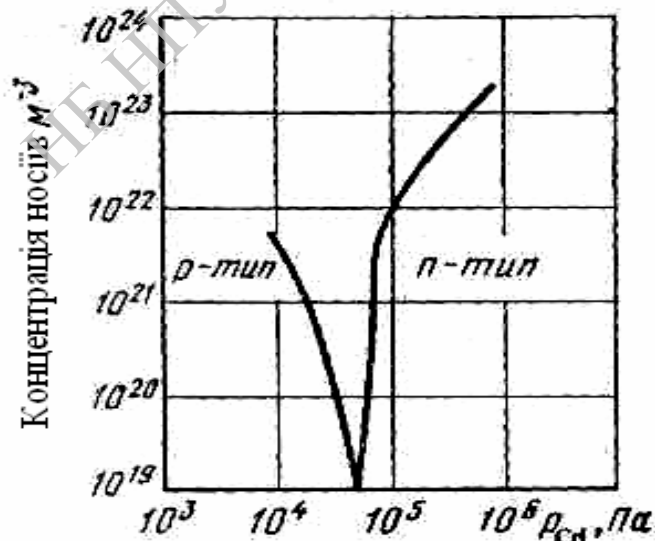


Рис. 3.34. Залежність концентрації носіїв заряду в телуриді кадмію від тиску парів кадмію при термообробці (температура відпалу $900^{\circ}C$)

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

Вузькозонні напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ виявляють інтерес для створення приймачів далекого ІК-випромінювання. Особливу увагу виявляють тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фото чутливості, яких перекидає атмосферне “вікно прозорості” в області 8 - 14 мкм.

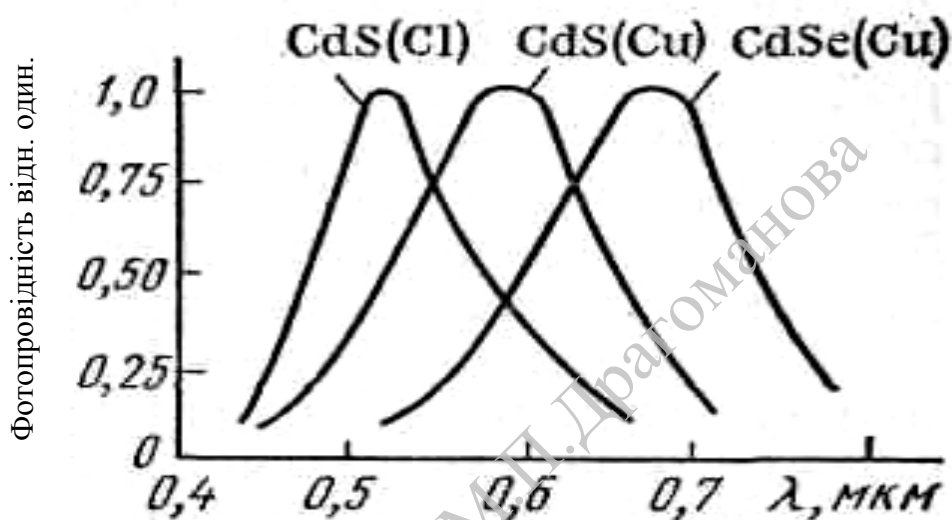


Рис. 3.35. Спектральні характеристики фото резистивних матеріалів

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

Синтез і вирощування кристалів. Технологія вирощування монокристалів напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ розроблена більш повно, чим технологія напівпровідників типу $A^{III}B^V$. Широкозонні напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ являють собою в технологічному відношенні важкі об'єкти, тому що мають високі температури плавлення й високі тиски дисоціації в точці плавлення. Синтез вихідних сполук $A^{II}B^{VI}$, зокрема порошку для люмінофорів, найчастіше здійснюється за реакціями обмінного розкладання, що протікає у водному середовищі.

Так, сульфід цинку осаджують із водяного розчину сульфату $ZnSO_4$ пропусканням через нього сірководню H_2S . Для виробництва продуктів з малим вмістом окислів синтез проводиться шляхом взаємодії відповідних металів II групи із сірко- і селеноводнем. Вирощування монокристалів тугоплавких сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ у більшості випадків здійснюється перекристалізацією попередньо синтезованої сполуки через парову фазу в запаяних кварцових ампулах.

3.8. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{IV}B^{VI}$

Серед напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ найбільш вивченими є халькогеніди свинцю. Як вузькозонні напівпровідники вони давно застосовуються як детектори ІЧ-випромінювання. Основні фізичні параметри цих сполук наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6.

Деякі властивості халькогенідів свинцю

Сполуки	Період решітки $\times 10, \text{нм}$	Щільність, Мг/м^3	Температ плавлен, $^{\circ}\text{C}$	Ширин забороненої зони при 300 К, eV	$\frac{d(\Delta E)}{dT} \cdot 10^4, \frac{\text{eV}}{\text{K}}$	Рухливість електронів $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
PbS	5,94	7,61	1114	0,39	3,3	0,06	0,07
PbSe	6,12	8,15	1076	0,27	4,0	0,12	0,10
PbTe	6,46	8,16	917	0,32	4,3	0,18	0,09

Всі три сполуки кристалізуються у кубічній структурі типу NaCl. Хімічні зв'язки в цих кристалах не є чисто іонними, але характеризуються яскраво вираженою іонною складовою. Електричні властивості халькогенідів свинцю багато в чому визначаються

відхиленнями від стехіометрії, які за певних умов синтезу й термообробки сполук досягають значень порядку 10^{-3} ат. часток.

Надлишок атомів свинцю викликає електронну електропровідність, а надлишок халькогена – діркову. При термообробці кристалів *p*-типу у вакуумі або в присутності пари металевого свинцю вони здобувають електропровідність *n*-типу. Відпал халькогенідів у парах халькогена надає напівпровідникові електропровідність *p*-типа. У випадку дуже великої кількості надлишкових атомів свинцю в PbS виникають металеві містки. Такі зразки в електричному відношенні поводяться як металевий свинець. Для них спостерігається надпровідність при температурі нижче 7,2 К.

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

Тип електропровідності матеріалів можна змінювати й введенням домішкових атомів. Атоми елементів I групи (Na, Cu, Ag) заміщають свинець і є акцепторами. Заміна атомів свинцю тривалентним металом (наприклад Ві) означає введення донорної домішки. Донорні властивості проявляють і домішки VII групи (галогени).

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

Група халькогенідів свинцю відрізняється від більшості інших напівпровідників незвичайною температурною залежністю ширини забороненої зони (рис. 3.35). У всіх трьох напівпровідників – PbS, PbSe, PbTe – ширина забороненої зони зростає з підвищенням температури, причому температурні коефіцієнти ΔE дуже близькі один одному (табл. 3.6). Несподіваним є й та обставина, що ширина забороненої зони PbSe менше, ніж у PbTe. Зі зниженням температури різко зростає рухливість носіїв заряду. Наприклад, у PbTe при 4,2К рухливість електронів і дірок досягає рекордно високих значень – порядку $10^2 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Тонкі плівки й полікристалічні шари халькогенідів свинцю мають високу фоточутливість у далекій інфрачервоній області спектра,

причому “червона” границя внутрішнього фотоефекту зі зниженням температури зміщується у довгохвильову область. Завдяки гарним фотоелектричним властивостям халькогеніди свинцю широко використовуються для виготовлення фоторезисторів.

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

Великий науковий і практичний інтерес представляють *тверді розчини* на основі телуридів свинцю й олова. Телурид олова має таку ж кристалічну структуру ($a_0 = 60,3$ нм), що й PbTe. Тому система PbTe – SnTe характеризується повною взаємною розчинністю. Унікальний характер має зміна ширини забороненої зони в залежності від складу твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$. При деякому відношенні (рис. 3.36) між компонентами ширини забороненої зони перетворюється в нуль. Незвичайна (двостороння) шкала для значень ΔE дозволяє краще прослідкувати закономірності зміни в залежності від складу. Тверді розчини з пере важністю телуридів свинцю мають властивості, близькі до властивостей PbTe, включаючи позитивний температурний коефіцієнт ширини забороненої зони.

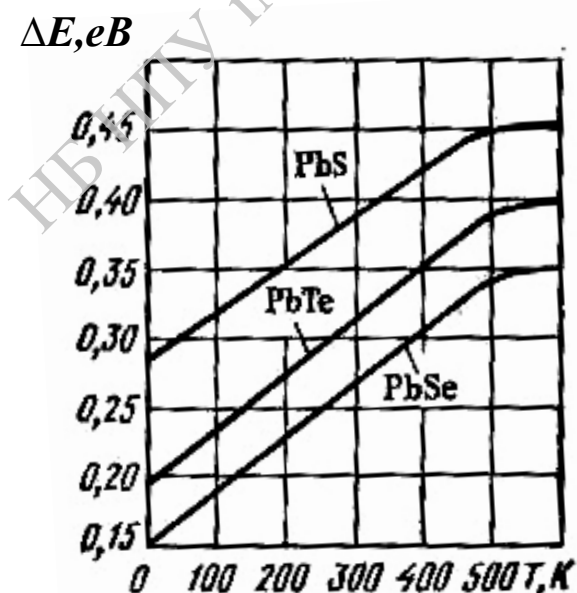


Рис. 3.36. Температурні залежності ширини забороненої зони для халькогенідів свинцю

Як видно з рис. 3.37, тверді розчини збагачені SnTe, мають позитивне значення $d(\Delta E)/dT$.

У рівноважному стані SnTe завжди підтримується надлишок Te і незмінно проявляє електропровідність p -типу з концентрацією дірок порядку 10^{25} м^{-3} . Тверді розчини, багаті SnTe, характеризуються аналогічною поведінкою. Тому відбувається граничний діапазон складу $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, в межах яких можна здійснювати інверсію типу електропровідності і одержувати p - n переходи.

$\Delta E, \text{eV}$

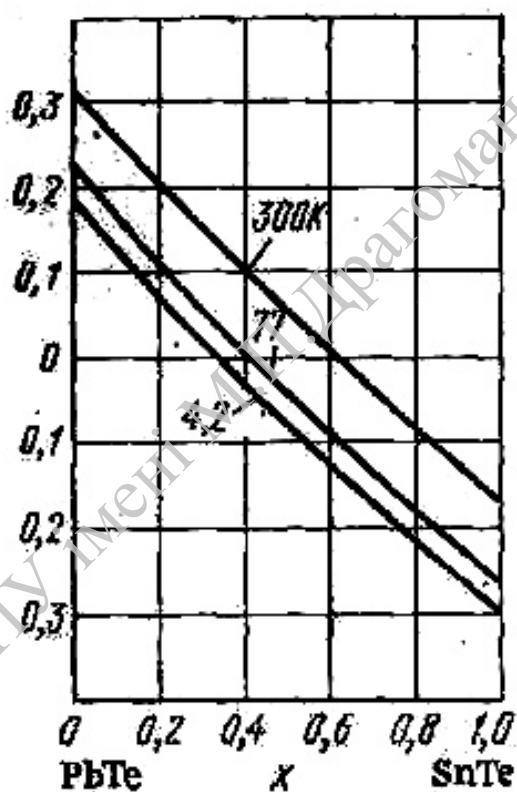


Рис. 3.37. Вплив складу на зміну ширини забороненої зони твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$

У твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ легше, ніж у вихідних бінарних сполуках, зменшити відхилення від стехіометрії, завдяки чому можна одержувати матеріал з відносно невисокою концентрацією носіїв заряду (менш 10^{22} м^{-3}).

Одна з головних причин підвищеного інтересу до твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю пов'язана з використанням цих

матеріалів для виготовлення фотоприймачів з високою спектральною чутливістю в діапазоні “атмосферного вікна” 8–14 мкм, що відповідає максимуму випромінювання абсолютно чорного тіла при 300К. Перспективне використання твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для інжекційних лазерів з випромінюванням у спектральному діапазоні до 30 мкм. Це значення відповідає максимальній довжині хвилі випромінювання для напівпровідникових лазерів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Назвіть хімічні елементи, що володіють властивостями напівпровідників. Які з них мають найбільше значення для електронної техніки?
2. Що служить сировиною при одержанні напівпровідникових кремнію й германію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні кремнію напівпровідникової чистоти.
3. Яким чином виробляється кристалізаційне очищення кремнію й германію? Який метод одержав найбільш широке поширення для вирощування великих монокристалів цих напівпровідників?
4. Як змінюється ширина забороненої зони кремнію й германію при зниженні температури?
5. Які домішкові елементи створюють у кремнії й германії дрібні акцепторні й донорні рівні?
6. При якому припустимому вмісті домішок германій буде мати власний опір при кімнатній температурі?
7. У якому спектральному діапазоні чистий кремній оптично прозорий у нормальних умовах?
8. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в кремнії й германії при збільшенні концентрації легуючих домішок?
9. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії й розчинністю домішок у кремнії й германії?
10. Якими перевагами володіють епітаксціальні методи осадження напівпровідникових шарів?
11. Які переваги кремнію обумовлюють його широке застосування при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем?

12. Чим розрізняються властивості політипів карбіду кремнію? Як ці розходження можна використати на практиці?
13. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідників сполук типу $A^{III}B^{V}$? Які закономірності в зміні електрофізичних властивостей цих напівпровідників?
14. Яким чином відбувається синтез і вирощування монокристалів складних напівпровідникових сполук?
15. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів в залежності від їх складу?
16. Які матеріали використовуються для виготовлення інжекційних лазерів і світлодіодів?
17. Які напівпровідникові матеріали найбільш перспективні для створення гетеропереходів з властивостями ідеального контакту?
18. Чому більшість напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ проявляє лише один тип електропровідності, незалежно від характеру легування?
19. Для яких цілей перспективно використання напівпровідників $A^{IV}B^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі?

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ

4.1. ОСНОВНІ ВИМОГИ

Для створення різного роду напівпровідникових приладів необхідно в кристалах германію, кремнію, арсеніду галію та інших одержати діодні і транзисторні структури. Застосування сплавів у виробництві напівпровідникових приладів було викликано необхідністю створення $p-n$ - переходів в об'ємі кристала й омичних контактів на його поверхні методами сплавки. Вплавлення електродних сплавів у напівпровідникові матеріали – найпоширеніший і добре розроблений метод виготовлення $p-n$ – переходів і омичних контактів. Перевагою цього методу, придатного для одержання $p-n$ - переходів на будь-яких типах напівпровідникових матеріалів, є простота проведення процесу й широкий діапазон одержуваних електричних характеристик контактів.

Суть процесу полягає у нагріванні напівпровідникового кристалу й розташованого на ньому електродного сплаву, що у міру нагрівання розтікається по поверхні кристала напівпровідника й розчиняє в собі частину його приповерхнього шару. При максимальній температурі процесу й заданому часі витримки в електродному сплаві розчиняється певна кількість напівпровідникового матеріалу, що дозволяє розраховувати глибину вплавлення електродного сплаву в кристалі напівпровідника. При охолодженні розплав відбувається

рекристалізація, тобто випадання з рідкого розплаву кристаликів напівпровідникового матеріалу, які, осаджуючись на поверхні вихідного напівпровідникового матеріалу, захоплюють із собою частину електродного сплаву. Таким чином, шар осадженого рекристалізованого напівпровідникового матеріалу легується домішками, що втримуються у вихідному електродному сплаві. Необхідно відзначити, що отриманий рекристалізований шар напівпровідникового матеріалу є монокристалічним, а його фронт має ту ж орієнтацію, що й вихідний напівпровідниковий кристал (рис. 4.1).

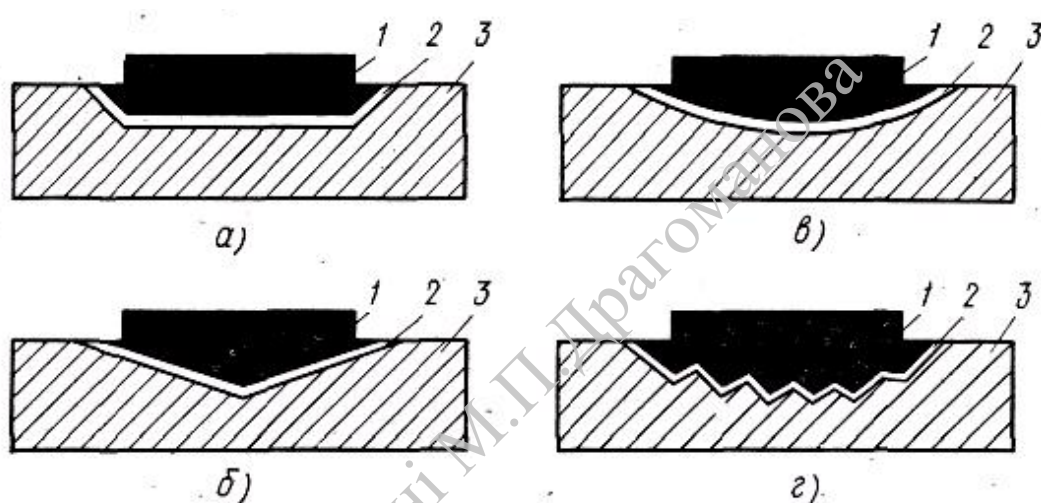


Рис. 4.1. Форми фронту вплавлення електродного матеріалу для різних кристалографічних площин: а, б і в – площини (111) , (110) і (100) , г – довільна орієнтація; 1 – електродний сплав, 2 – рекристалізований шар, 3 – кристал напівпровідника

Вихідним фактором, яким необхідно керуватися при виборі складу сплаву, є вплив того або іншого легуючого елемента на електрофізичні властивості вихідного напівпровідникового матеріалу. Той самий домішковий елемент неоднаково впливає на властивості різних напівпровідникових матеріалів, тому необхідно враховувати цей вплив на конкретного напівпровідника (рис. 4.2). Варто знати, що такі донорні елементи, як фосфор, миш'як, сурма, і такі акцепторні елементи як бор, галій, у чистому виді не можуть бути вплавлені в напівпровідникові кристали й для одержання необхідних параметрів $p-n$ - переходів і омічних контактів використовують сплави, що містять донорні й акцепторні елементи в певній концентрації. Носіями

легуючих елементів звичайно служать свинець, олово, індій, золото, срібло, алюміній і ін.

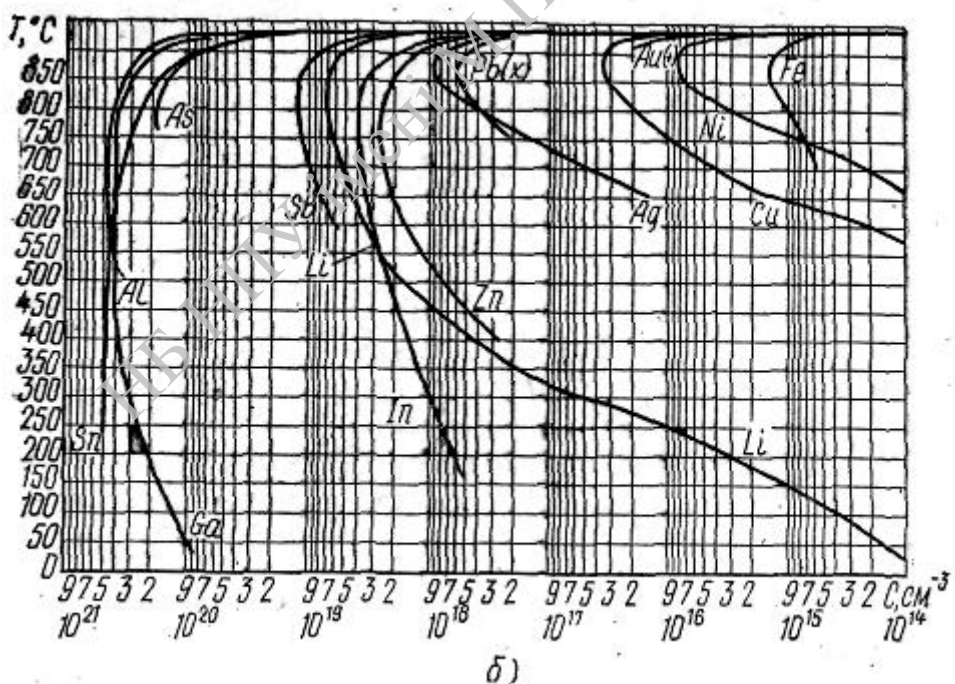
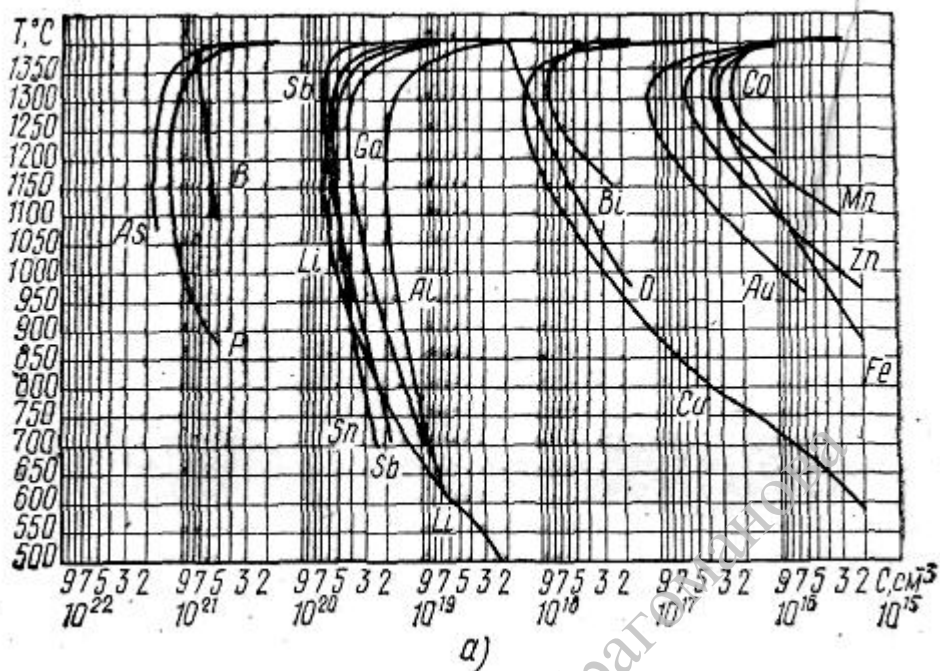


Рис. 4.2. Залежність розчинності домішкових елементів від температури:
а – у германії, б – у кремнії

Всі електродні сплави можна розбити на три групи. До першої відносяться сплави, які застосовуються для одержання *p-n* - переходів сплавних діодів, а також емітерних і колекторних переходів

транзисторів. До другої – сплави, призначені для створення омичних контактів, тобто контактів, що володіють лінійною характеристикою, а до третьої – припої, призначені для з'єднання окремих деталей і мікровузлів напівпровідникових приладів. До припоїв не висувають вимог щодо вмісту електрично активних стосовно напівпровідникових матеріалів компонентів, однак висувають підвищені вимоги по змочуванню, температурі плавлення, хімічній стійкості й механічній міцності. Основною вимогою до сплавів першої й другої груп є наявність у їхньому складі компонентів, що надають напівпровідниковому матеріалу необхідні електричні властивості. Крім того, до цих сплавів висувають ще ряд вимог.

Найважливішою властивістю електродних сплавів є їхня здатність змочувати напівпровідникові матеріали рівномірно по всій поверхні, що грає велику роль у технологічному процесі виготовлення напівпровідникових приладів, тому що впливає на фронт і рівномірність вплавлення.

Глибина вплавлення значно залежить від складу електродного сплаву і її можна регулювати, змінюючи температуру вплавлення та склад електродного сплаву.

Технологія виробництва напівпровідникових приладів висуває жорсткі вимоги до хімічної і корозійної стійкості сплавів, тому що після вплавлення кристали з *p-n*- переходами й омичними контактами піддаються хімічній обробці в розчинах сильних кислот (азотної, плавикової і соляної) та лугів. Тому електродні сплави повинні витримувати травлення, промивання у воді й органічних розчинниках, не окислятися при зберіганні у звичайних умовах протягом усього технологічного процесу виготовлення приладу й бути інертними до компаундів, пластмас, лаків і емалей, вазелінів, якими захищають *p-n* - переходи. Структура сплавів повинна бути стабільною, тобто сплави не повинні мати фазові перетворення при тривалому зберіганні в умовах зміни температур від -60 до $+125^{\circ}\text{C}$.

Технологічний процес переробки сплавів містить у собі прокатку, волочіння, пресування, штампування й т.д. Тому обов'язковою вимогою є пластичність сплавів. Часто вибір того або іншого електродного сплаву визначається необхідним температурним інтервалом усього технологічного процесу виготовлення приладу:

створення *p-n* - переходу, впавлення омичного контакту, напайки на ніжку, приєднання електричних виводів, запаювання корпуса приладу й припаювання зовнішніх струмоведучих виводів. Деякі із цих операцій суміщають і проводять в одному температурному режимі. Інші не вдається поєднати і їх проводять послідовно в різних температурних режимах, з огляду на, що кожна наступну операцію варто проводити при температурі, що не викликає руйнування вже створених контактів і з'єднань напівпровідникових приладів. Таку ж вимогу пред'являють до припоїв.

До електродних сплавів пред'являють також вимоги за узгодженням їхніх коефіцієнтів лінійного розширення з коефіцієнтами лінійного розширення різних напівпровідникових матеріалів. У тих випадках, коли через з'єднання або деталь виділяється тепло, при роботі напівпровідникового приладу, істотне значення має теплопровідність електродного сплаву.

4.2. АКЦЕПТОРНІ ЕЛЕМЕНТИ

Алюміній Al – метал сріблито-білих кольорів, що володіє гарною механічною міцністю й ковкістю, великою корозійною стійкістю й високою електро- і теплопровідністю. Атомна вага 26,98. Густина при 20° С дорівнює 2,7 г/см³. Температура плавлення становить 660° С. Теплопровідність при 20°С дорівнює 0,5 кал/см·с·град. Тиск пару при 1200° С дорівнює 10⁻³ мм рт.ст. Основною алюмінієвою рудою є боксити.

На повітрі алюміній легко окисляється й на його поверхні утворюється тонка, але міцна плівка окису, що охороняє метал від подальшого окислювання й робить його стійким проти корозії.

Технічний алюміній чистотою 99,90% легко роз'їдається соляною кислотою; на алюміній високої чистоти (99,99%) соляна кислота не діє. Сірчана кислота впливає на алюміній слабкіше, ніж соляна. З концентрованою азотною кислотою при кімнатній температурі алюміній не рагує, однак розведена азотна кислота розчиняє алюміній.

У суміші плавикової й азотної кислот алюміній розчиняється повільно. Їдкі луги вступають із алюмінієм в реакцію, у результаті якої виділяється водень і утворюються легко розчинні у воді алюмінати.

Розплавлений алюміній дуже активний і легко реагує з металами. При температурі вище 577°C алюміній сплавається із кремнієм (рис. 4.3), а вище 1000°C - навіть із графітом і кварцом. Сплав алюмінію із кремнієм називають силуміном. Через міцну окисну плівку алюміній паяють тільки із флюсом або, застосовуючи ультразвук, що руйнує окисну плівку безпосередньо під шаром розплавленого припою.

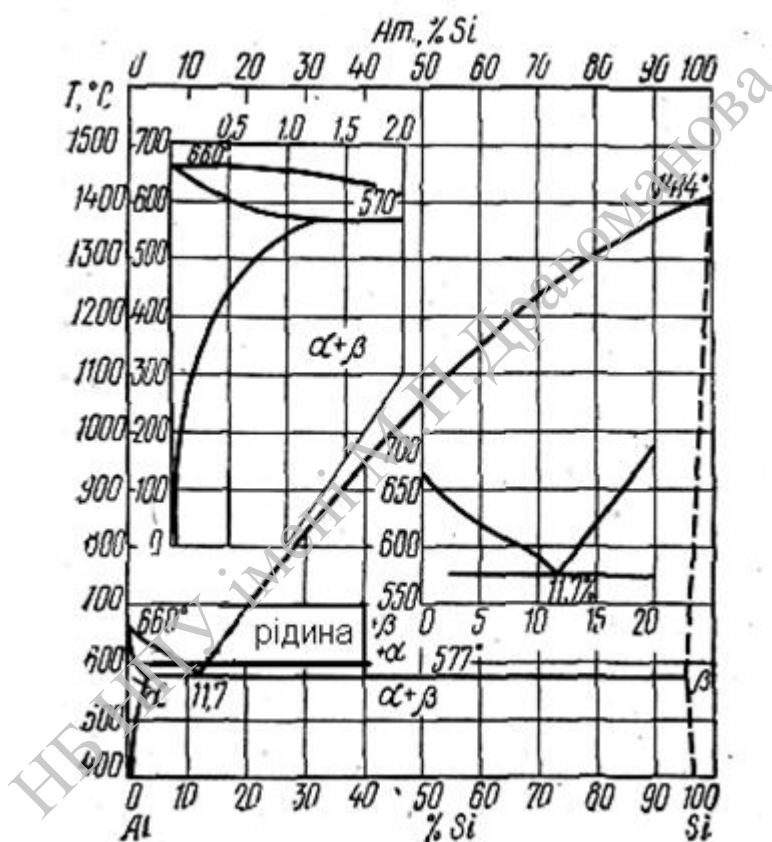


Рис. 4.3. Діаграма стану алюміній – кремній

Алюміній високої чистоти широко використовують у напівпровідниковій технології в якості електродного акцепторного матеріалу при створенні $p-n$ - переходів на кремнії методом сплавки. На рис. 4.4 показані температурні залежності відношення глибини вплавлення x алюмінію в кремній до товщини t алюмінію, а також ширини рекристалізованого шару. Для сплавки використовують алюміній у вигляді дроту діаметром від 0,1 до 0,5 мм і дисків діаметром від 1 до 40 мм і товщиною до декількох десятків мікронів.

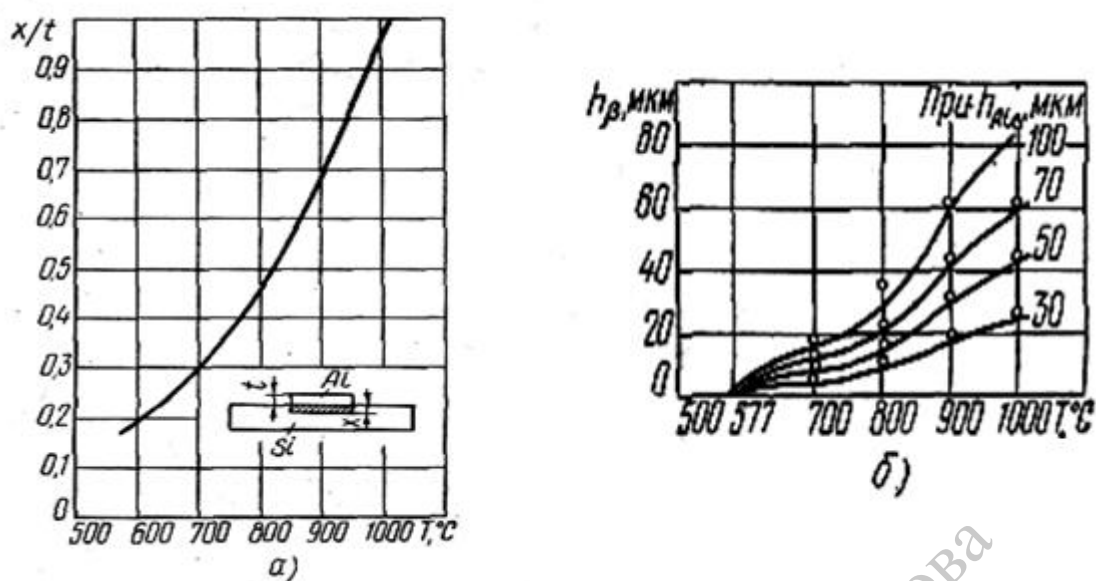


Рис. 4.4. Температурні залежності:
 а – відношення глибини вплавлення алюмінію в кремній до товщини алюмінію, б – до ширини рекристалізованої області

При виробництві германієвих приладів використовувати алюміній недоцільно, тому що в чистому виді його застосовувати важко, а для легування сплавів краще підходить галій, що має більш високу, чим алюміній, розчинність у твердому германії.

Галій Ga – твердий і крихкий блискучий метал із сіро-зеленуватим відтінком, що має незвичайну для металів структуру – ромбічну решітку, а тому має особливі фізичні властивості, які різко виділяються серед сусідніх в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва. Здатність до пластичної деформації проявляється в галію слабо, він дуже схильний до переохолодження й кристалізується зі збільшенням об'єму. Галій не утворює власних мінералів, це – типовий розсіяний елемент. Звичайно він утримується в широко розповсюджених в природі алюмінієвих і цинкових рудах. Атомна вага 69,72. Густина при 20°C дорівнює $5,9\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 300°C , а кипіння 2070°C . Тиск пару при 572°C дорівнює 10^{-7} мм рт. ст.

У сухому повітрі при звичайній температурі галій не окисляється, а при накаливанні окисляється енергійно. Галій стійкий у воді, розчиняється в кислотах (найкраще в суміші соляної й азотної кислот), у їдких лугах розчиняється повільно з виділенням водню. У з'єднаннях він буває одно-, двох- і тривалентним. Найбільш стійкі з'єднання

тривалентного галію. У з'єднаннях з миш'яком галій утворює високотемпературний напівпровідниковий матеріал – арсенід галію GaAs.

У напівпровідниковій технології галій використовують в основному як легуючу домішку. Так, для збільшення ефективності емітера галій додають в електродний емітерний сплав. Крім того, його додають у багато електродних сплавів для омичних контактів. На рис. 4.5 наведені діаграми станів сплавів галію з основними елементами.

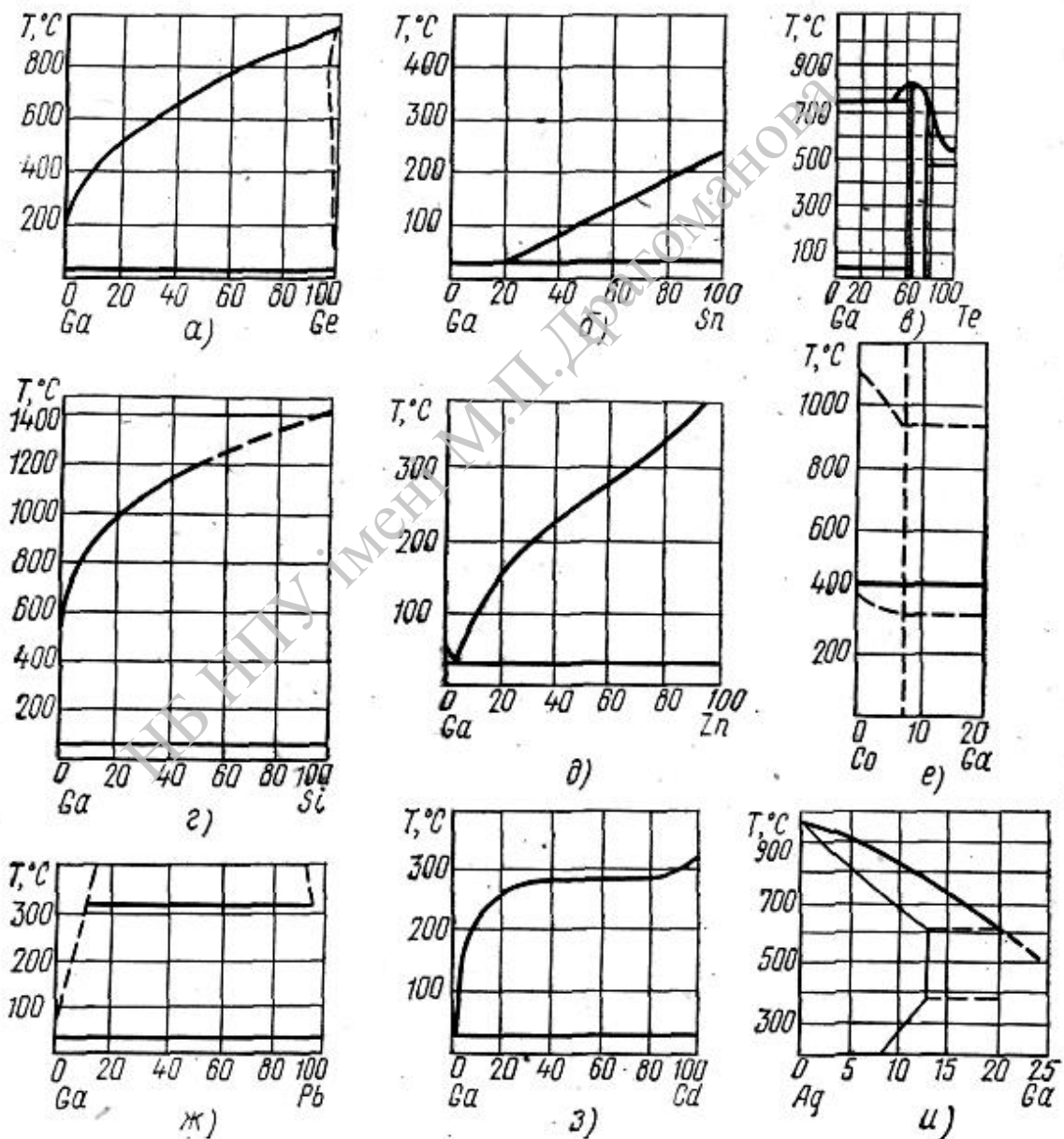


Рис. 4.5. Діаграма станів: а) галій – германій; б) галій – олово; в) галій – телур; г) галій – кремній; д) галій – цинк; е) галій – кобальт; ж) галій – свинець; з) галій – кадмій; и) галій – срібло

Бор В – відомий двох різновидів – аморфний (порошок бурих кольорів) і кристалічний (кристали білих кольорів). Головні природні з'єднання бору – борна кислота H_3B_3 і різні борвміщуючі солі, з яких найбільш відомі бура $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$, нашатир $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ і колеманіт $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 5H_2O$. Є також ряд суміжних мінералів, що містять бор. Бор добувають із природних з'єднань у вигляді борного ангідриду B_2O_3 з наступним відновленням натрієм або магнієм. Атомна вага 10,81. Густина аморфного бору $1,73 \text{ г/см}^3$, а кристалічного $2,34 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення $2000\text{--}2500^\circ \text{ C}$, тиск пар при 1400° C дорівнює 10^{-8} мм рт. ст.

При кімнатній температурі бор інертний; не вступає в реакцію, з водою, не окисляється на повітрі й не з'єднується з іншими елементами. У концентрованих лугах бор розчиняється, виділяючи водень, а з концентрованими азотною й сірчаною кислотами утворює борну кислоту. При високій температурі хімічна активність бору різко збільшується й він легко з'єднується з галогенами та вуглецем, утворюючи відповідно соли галогено-водневих кислот і карбід бору.

Бор є основним елементом, що використовують для легування злитків германію й кремнію при витягуванні з розплаву. У невеликих кількостях бор вводять до складу електродних сплавів. Бор дуже важко піддається сплавці. Для цього потрібні високі температури, при яких бор стає летким і енергійно окисляється. При одержанні електродних сплавів часто використовують проміжні з'єднання бору. Так, у напівпровідниковій технології велику роль грають борний ангідрид B_2O_3 і деякі галогеніди бору, які служать джерелами бору при легуванні кремнію й електродних сплавів. У германії і кремнії бор є акцепторною домішкою з високою граничною розчинністю. Так, у кремнії розчинність бору може досягати концентрації $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, що в десять разів більша граничних розчинників інших акцепторних елементів. Бор добре розчиняється у рідких германії й кремнії, причому коефіцієнт розподілу в германії дорівнює 16, а в кремнії - 0,8.

Індій In – дуже м'який метал сріблито-білих кольорів. У чистому виді в природі не існує, відноситься до числа розсіяних елементів і зустрічається в досить незначних кількостях у багатьох, переважно цинкових, свинцевих, олов'яних і мідних рудах. З'єднання індію добувають також з відходів переробки руд кольорових металів.

Атомна вага 114,82. Густина при 20°C дорівнює 7,3г/см³. Температура плавлення 155°C. Тиск пари при 500°C дорівнює 10⁻⁷ мм рт. ст.

На повітрі при звичайній температурі індій не окисляється, а при нагріванні згоряє, утворюючи жовтий окис індію In₂O₃. Вода й розчини їдких лугів на нього не діють, в холодних розведених кислотах він розчиняється повільно, а в гарячих – швидко.

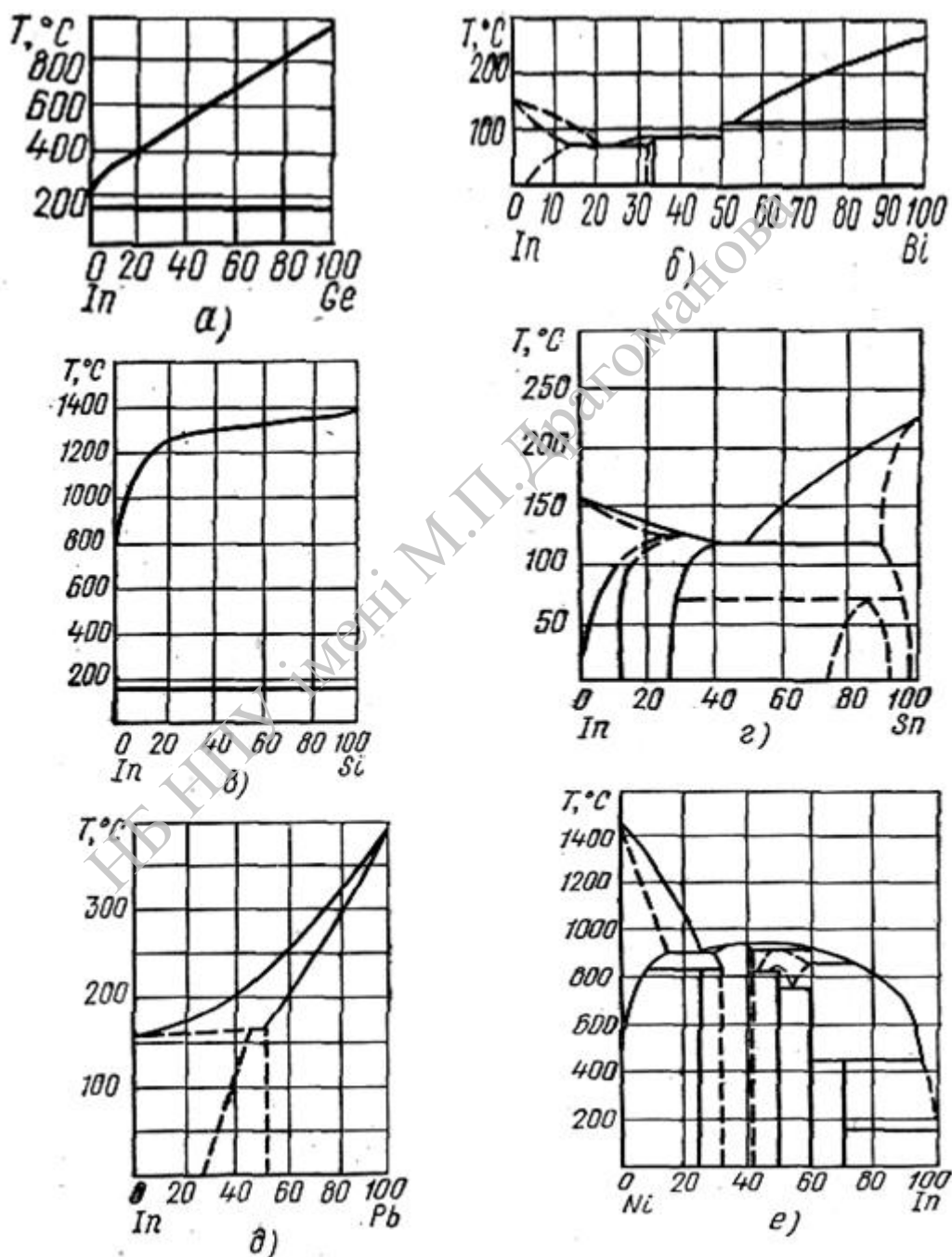


Рис. 4.6. Діаграми станів: а) – індій – германій, б) – індій – вісмут, в) – індій – кремній, г) – індій – олово, д) – індій – свинець, е) – нікель – індій

Індій легко сплавляється з германієм при температурі вище 155° С, а із кремнієм не сплавляється. Для основних напівпровідникових матеріалів індій є акцептором. На рис. 4.6 наведені діаграми стану сплавів індію з деякими хімічними елементами.

Індій і електродні сплави на його основі служать основними матеріалами для одержання р-п –переходів на германії електронного типу провідності й контактів, що не випрямляють, на германії діркового типу провідності. Використовують індій звичайно в залежності від вимог напівпровідникового виробництва у вигляді таблеток і кульок різного розміру. Іноді індій вводять у свинцево-олов'яні припої для пайки металів, щоб збільшити їхню стійкість до лугів. Крім того, припої на основі сплавів свинцю з індієм мають при від'ємних температурах значно меншу пружність, чим свинцево-олов'яні.

Талій Тl – пластичний і м'який метал сіруватих кольорів, що має дві модифікації: низькотемпературна має гексагональну щільно упаковану ґратку, а високотемпературна – кубічну гранецентровану. Температура переходу з однієї модифікації в іншу дорівнює 232° С.

Атомна вага 204,37. Густина 11,85 г/см³. Температура плавлення 300° С. Тиск насичених парів при температурі 400° С дорівнює 10⁻⁵, 500° С -10⁻³, 600° С -10⁻², 700° С -10⁻¹ і 800° С – 0,9 мм рт. ст. Питома теплоємність 0,031 кал/г·град. Теплопровідність 0,5 кал/см·с·град. Температурний коефіцієнт лінійного розширення 2,8·10⁻⁵ 1/°С.

На повітрі талій легко окисляється й темніє, тому зберігати його треба в органічних розчинниках. Розчиняється в азотній і сірчаній кислотах, а в лугах не розчиняється.

За сукупністю фізичних і хімічних властивостей талій дуже нагадує свинець, хоча й проявляє інші валентні властивості. Для талію характерний одновалентний стан. Талій і його з'єднання токсичні, тому необхідно дотримувати обережності. Талій дуже мало розчиняється у твердому германії й кремнії.

4.3. ДОНОРНІ ЕЛЕМЕНТИ

Сурма Sb – крихка речовина, легко розтирається в порошок, що має декілька алотропічних форм. У самородному стані зустрічається рідко. Найпоширеніший у природі сурм'яний блиск Sb_2S_3 – мінерал, з якого добувають сурму. Атомна вага 121,75. Густина $6,6 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 630°C . Тиск пар при 382°C дорівнює 10^{-5} мм рт. ст.

При кімнатній температурі сурма не окисляється, при нагріванні згоряє у вигляді білого диму з утворенням триокису сурми Sb_2S_3 . У розведених соляною і сірчаною кислотами не розчиняється, у концентрованих соляній кислоті розчиняється повільно, а в концентрованих азотній – швидко. Ні у воді, ні в органічних розчинниках не розчиняється. Сурма з багатьма металами утворює сплави, але зі збільшенням її вмісту крихкість сплаву різко зростає.

При нагріванні до температури плавлення сурма окисляється слабо, після плавлення – набагато швидше. При плавці у відкритій атмосфері утвориться летучий окис Sb_2O_3 , що викликає появу над розплавом білого диму – вигару, якому можна запобігти, застосовуючи захисну атмосферу. Помітна летючість сурми спостерігається при її нагріванні вище $650\text{--}700^\circ \text{C}$ у вакуумі.

Сурму застосовують для легування напівпровідникових матеріалів, а також як легуюча добавка до електродних сплавів для кремнію й германію. У твердому германії сурма розчинна до $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а у твердому кремнії – до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, тобто, використовуючи сурму, можна одержувати матеріали з досить високою концентрацією носіїв заряду. Хоча легування можна проводити чистою сурмою, на виробництві використовують сплави або лігатури з певним вмістом сурми. На рис. 4.7 наведені діаграми стану сплавів сурми з деякими елементами.

Фосфор P – елемент, що має у вільному стані декілька алотропічних форм, з яких застосовують дві: білий фосфор (кристали) і червоний фосфор (порошок). При швидкому охолодженні парів фосфору виходить білий фосфор, що при зберіганні на світлі мимовільно переходить у більш стійкий червоний фосфор. У вільному стані в природі не зустрічається, знаходиться в різних мінералах.

Атомна вага 30,97. Густина білого фосфору $1,8 \text{ г/см}^3$, а червоного $2,3 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення білого фосфору 44°С . Червоний фосфор, не плавлячись, переходить у пару. Тиск пар білого фосфору при 500°С дорівнює $1,8 \cdot 10^4 \text{ мм рт. ст.}$, а червоного – $7,6 \cdot 10^3 \text{ мм рт. ст.}$

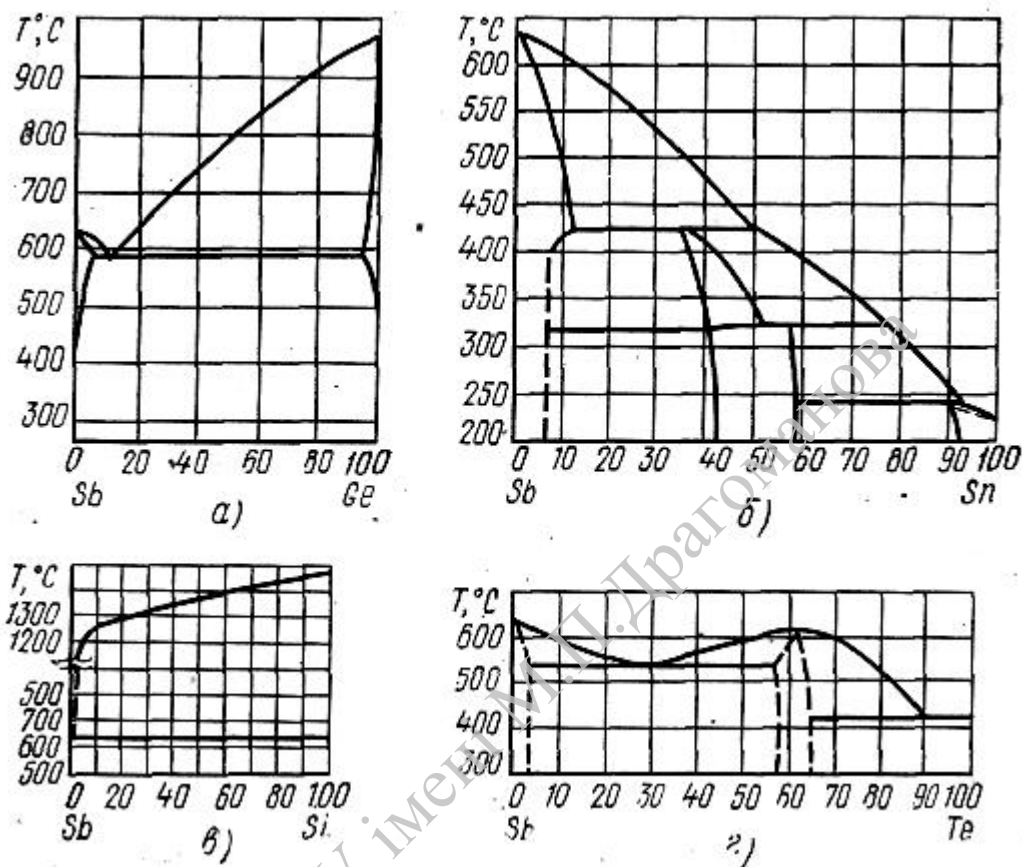


Рис. 4.7. Діаграми станів:

- а) - сурма – германій, б) – сурма – олово, в) – сурма – кремній,
 з) – сурма – телур

У воді фосфор не розчиняється. Білий фосфор звичайно зберігають під водою й по можливості в темряві. На противагу червоному білий фосфор дуже отруйний. Білий фосфор легше, ніж червоний, вступає в реакції з іншими елементами. Наприклад, навіть при низьких температурах білий фосфор повільно окисляється на повітрі й запалюється при 40°С , тоді як червоний фосфор на повітрі майже не окисляється й запалюється лише при 240°С . Всі реакції з білим фосфором також протікають набагато енергійніше, ніж із червоним.

Найбільш характерний окисел фосфору – фосфорний ангідрид P_2O_5 – білий аморфний порошок без запаху. На повітрі фосфорний ангідрид

енергійно поглинає вологу, тому його часто застосовують у якості одного з найбільш сильних осушувачів газів. Взаємодія фосфорного ангідриду з водою викликає утворення метафосфорної кислоти HPO_3 , пірофосфорної кислоти $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і ортофосфорну або, як її звичайно називають, фосфорної кислоти H_3PO_4 .

У напівпровідниковому виробництві використовують елементарний червоний фосфор, а також його з'єднання – фосфорний ангідрид і ортофосфорна кислота. Червоний фосфор виганяється без плавлення при температурі близько 420°C . Необхідно пам'ятати, що зниження температури під час процесу синтезу нижче 280°C приводить до появи рідкого білого фосфору, що має більше високу пружність пар і в червону вихідну модифікацію переходить повільно. Тому будь-яка перерва початих процесів плавки вкрай небажано. Якщо охолодження ампули, що містить вільний фосфор, все-таки відбулося, наступне нагрівання треба робити повільно й дотримуватися обережності, тому що може відбутися вибух через надмірний тиск пари.

Фосфор може утворювати фосфіди германію GeP і кремнію SiP . Він дуже добре розчиняється у твердому кремнії (до $1,5 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$) і германії (до $2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$). Через високу летючість фосфор не можна вводити безпосередньо в розплави напівпровідників, тому його вводять у вигляді сплавів або лігатур. Фосфор і його з'єднання звичайно використовують для легування кремнію й германію при одержанні злитків, а також створенні *p-n* - переходів.

Миш'як As – крихкі кристали сіро-сталевих кольорів, що мають на свіжому зламі металевий блиск, який швидко тьмяніє на повітрі. Атомна вага 74,92. Густина при 20°C дорівнює $5,7\text{ г/см}^3$. Температура плавлення в запаяній трубці під тиском 36 кгс/см^2 дорівнює 820°C . Тиск пари при 300°C дорівнює $10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ При нагріванні вище 610°C при тиску 760 мм рт. ст. миш'як вигониться не плавлячись. При швидкій конденсації пари утворюють на поверхні, охолоджуваної рідким повітрям, жовтий миш'як – м'які, як віск, кристали, які легко окисляються на повітрі, а під дією світла й при нагріванні переходять у сірий миш'як.

Миш'як – елемент із перевагою неметалічних властивостей, має середню хімічну активність. При нагріванні на повітрі утворює триокис миш'яку As_2O_3 , у подрібненому виді згоряє яскравим блакитнувато-білим полум'ям, виділяючи триокис миш'яку. Елементарний миш'як

не отруйний, однак його з'єднання, особливо із тривалентним миш'яком, є найсильнішими отрутами й працювати з ними треба дуже обережно. При проведенні термічних процесів треба вживати заходів захисту від миш'яку, що окислився.

Кремній утворює з миш'яком з'єднання типу SiAs і SiAs_2 . У твердому кремнії миш'як розчиняється краще всіх інших елементів ($1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). У германії розчинність миш'яку менша й становить $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 4.8 наведені діаграми станів сплавів миш'яку з основними елементами.

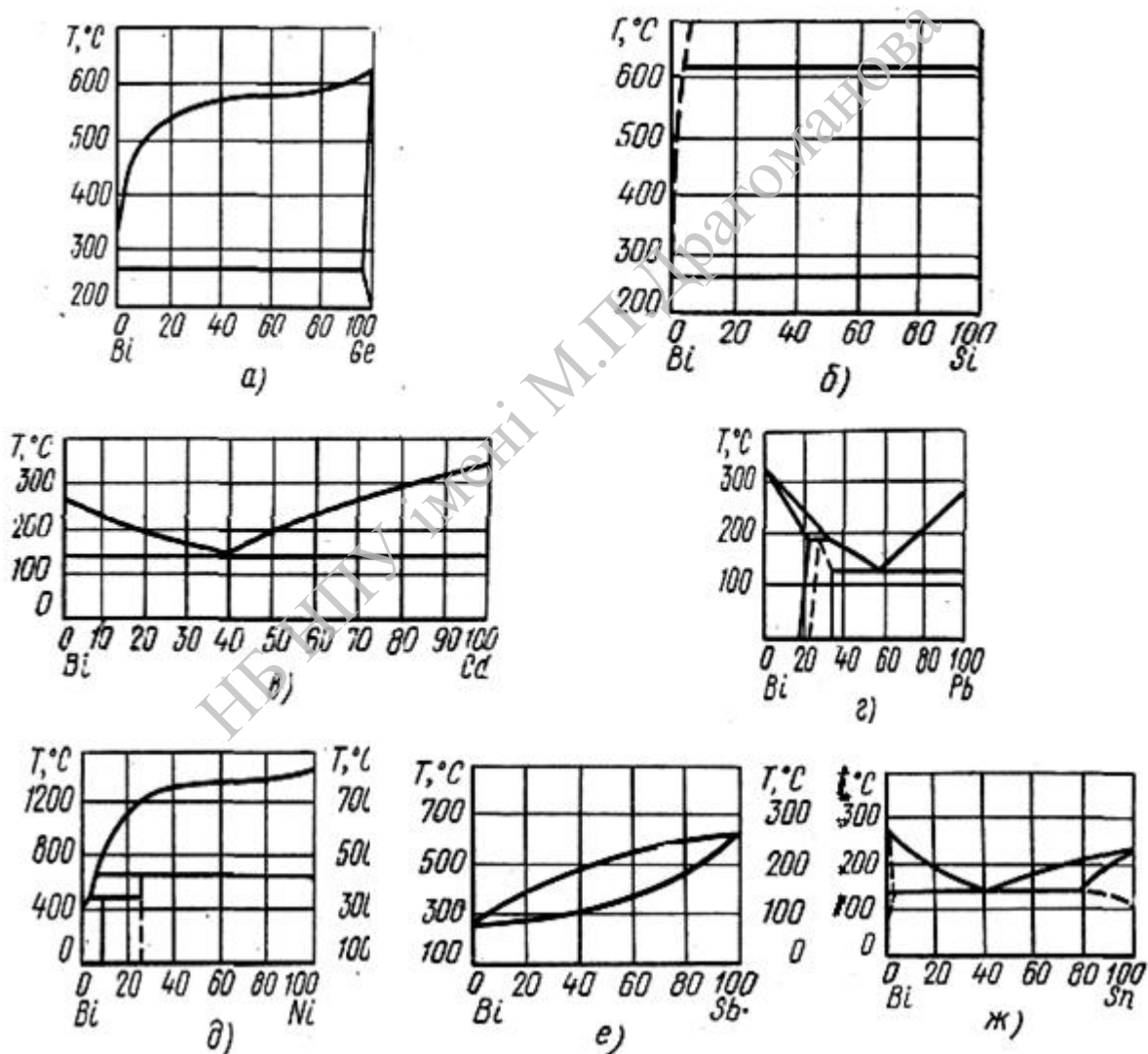


Рис. 4.8. Діаграми станів:

- а) – миш'як - германій, б) – кремній - миш'як, в) - миш'як - свинець,
 г) – індій – миш'як, д) – миш'як – олово

Миш'як – найкращий легуючий елемент для напівпровідникових матеріалів і різних сплавів.

Вісмут Ві – метал ясно-сірих кольорів з характерним червоним відтінком, володіє яскраво вираженою крупнокристалічною структурою в зламі із сильним блиском граней. Кристалічна структура вісмуту ромбоєдрична. Вісмут крихкий і обробці тиском не піддається. Атомна вага 208,98. Густина 9,8 г/см³. Температура плавлення становить 271°C. Тиск насичених парів при температурі 470°C дорівнює 10⁻⁵, 600°C -10⁻³, 800°C – 10⁻¹ і при 1000°C – 1 мм рт. ст. Питома теплоємність 0,034 кал/г·град. Теплопровідність 0,02 ккал/см·с·град. Температурний коефіцієнт лінійного розширення 1,3·10⁻⁵ 1/°C.

Вісмут досить стабільний у хімічному відношенні. На повітрі не змінюється й мало окисляється при підвищених температурах, що дозволяє проводити плавку вісмуту з іншими елементами на повітрі. Розчиняється в концентрованій азотній кислоті й царській горілці. Найбільш характерний тривалентний вісмут.

З'єднання п'ятивалентного вісмуту є сильними окислювачами. Всі з'єднання вісмуту отрутні.

Розчинність вісмуту в кремнії досягає 7·10¹⁷ см⁻³, але швидко убуває при знижених температурах, а в германії не перевищує 5·10¹⁶ см⁻³. Вісмут є донором, однак через його низьку розчинність не можна одержати напівпровідникові матеріали з високою концентрацією цієї домішки. У напівпровідниковому виробництві вісмут застосовують як компонент різних припоїв. В електродні сплави вісмут додають для поліпшення змочуваності. На рис. 4.9 наведені діаграми станів сплавів вісмуту та з деякими елементами.

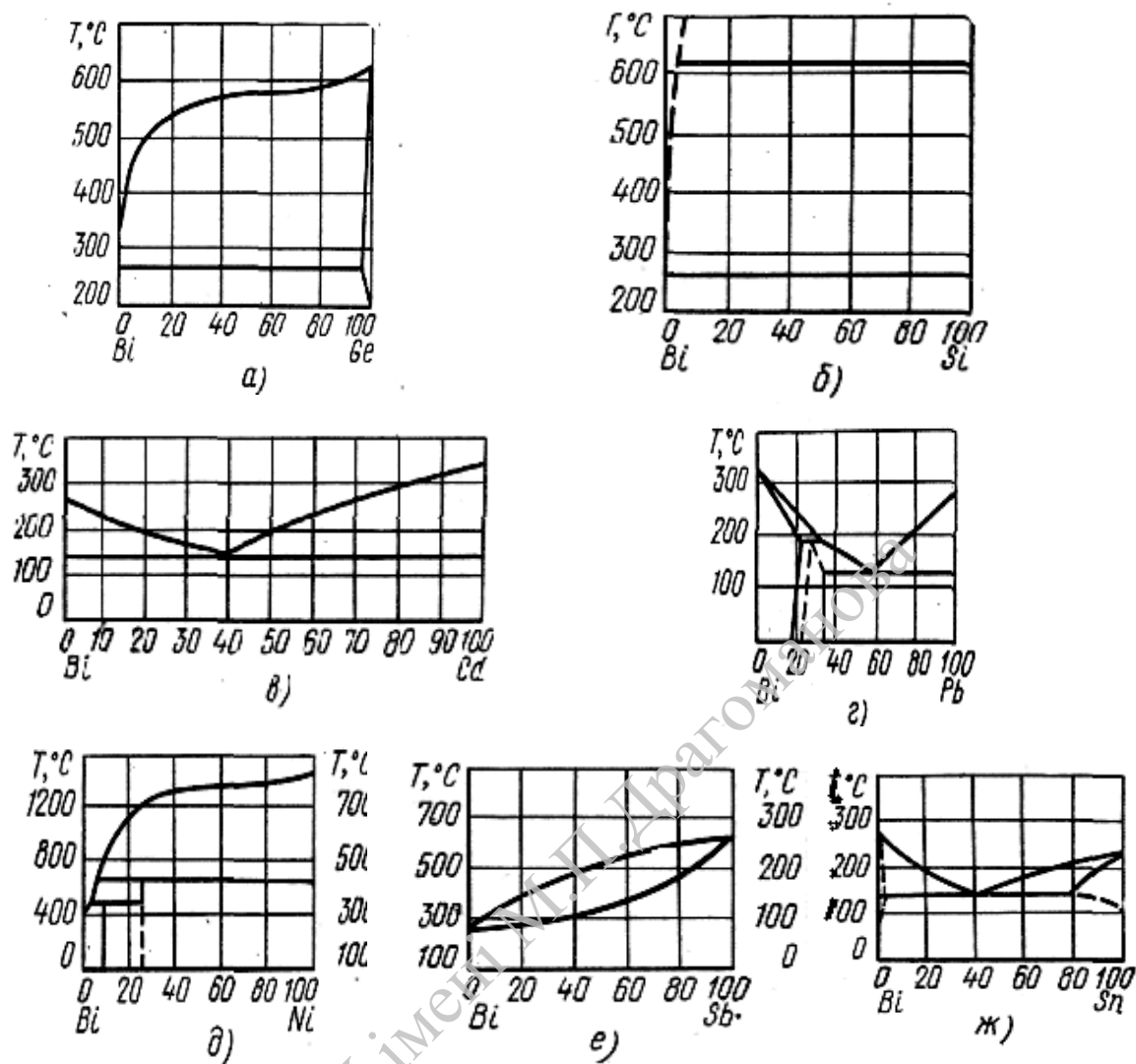


Рис. 4.9. Діаграми станів: а)- вісмут – германій, б) вісмут – кремній, в) вісмут – кадмій, г) вісмут – свинець, д) вісмут – нікель, е) вісмут – сурма, ж) вісмут – олово

4.4. ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОДНИХ СПЛАВІВ

Для приготування електродних сплавів у напівпровідниковій технології найбільш часто використовуються олово, свинець, золото й срібло.

Олово Sn—сріблисто-білий м'який метал, що зустрічається в невеликих кількостях в земній корі в самородному стані, а також у руді (олов'яний камінь). Атомна вага 118,69. Густина $7,5 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 230°C . Теплопровідність при 0°C дорівнює $0,16 \text{ кал/см}\cdot\text{с}\cdot\text{град}$. Тиск пари при 1000°C дорівнює $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$

При звичайних умовах олово досить стійке до хімічних впливів, тому широко застосовується як захисне покриття для інших металів. Не реагує з водою, повільно розчиняється в розведених кислотах, на повітрі помітно окисляється тільки при температурі вище 150°C . Розчиняється в суміші плавикової й азотної кислот. Розчиняючись у концентрованій соляній кислоті, олово утворює хлористе олово SnCl_2 . Енергійно вступає в реакцію з концентрованою азотною кислотою й утворює олов'яну кислоту. У сильних лугах повільно розчиняється, при цьому виділяється водень і утворюються солі. Повільно розчиняється в їдких лугах.

Пластичність і м'якість олова й багатьох його сплавів дозволяють легко одержувати з нього напівфабрикати (шайби, диски, кульки, штабики й ін.), необхідні у виробництві напівпровідникових приладів.

Олово широко використовують як головну складову частину більшості м'яких (низькотемпературних) припоїв, а також в електродних сплавах, особливо для германію, з яким воно, легко сплавляється (наприклад, олово з добавкою сурми служить стандартним електродним матеріалом для одержання контактів, що не випрямляють, на електронному германії). Як основу сплавів олово застосовують у першу чергу як носій донорних елементів. Так, воно є практично єдиним носієм фосфору. Сплави на основі або з добавкою олова знаходять саме широке застосування у виробництві приладів із кремнію, германію, арсеніду галію й ін.

На рис. 4.10 наведені діаграми станів сплавів олова з основними елементами.

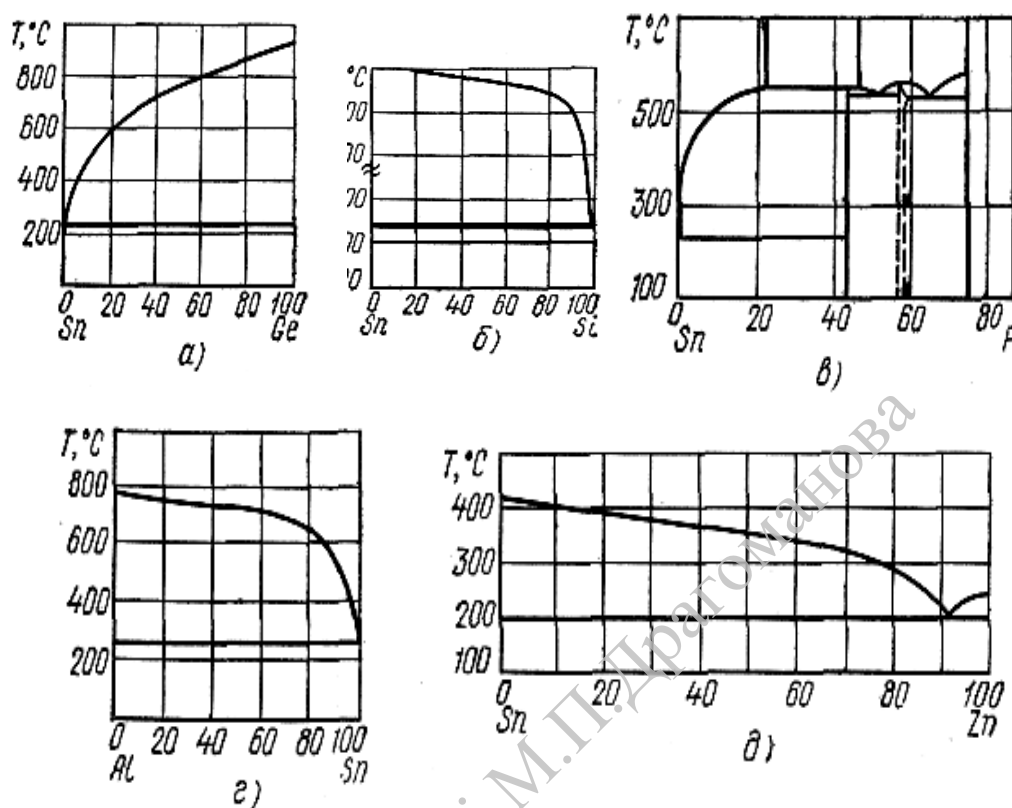


Рис. 4.10. Діаграми станів:

- а) – олово – германій, б) олово – кремній, в) олово – фосфор,
г) олово – алюміній, д) олово – цинк

Свинець Pb—сизувато-сірий пластичний м'який метал. Добувають свинець в основному з мінералу – свинцевого блиску. Атомна вага 207,2. Густина 11 г/см³. Температура плавлення 327 °C. Теплопровідність при 0 °C дорівнює 0,085 кал/см·с·град. Тиск пар при 1100 °C дорівнює 5 м.т.т. Сильно випаровується навіть при порівняно низьких температурах.

Механічні й фізичні властивості свинцю в значній мірі залежать від вмісту в ньому домішок, звичайно збільшуючи його твердість і знижуючи пластичність. Товарні сорти свинцю містять від 0,008 до 0,5% домішок.

До дії розведених сірчаною й соляною кислот свинець стійкий. У гарячій концентрованій сірчаній кислоті, і концентрованій соляній кислоті при нагріванні швидко розчиняється. У суміші азотної й

плавикової кислот покривається плівкою й не розчиняється. Повільно розчиняється в розчинах їдких лугів. З металами свинець утворює численні сплави. При роботі зі свинцем необхідно пам'ятати про токсичність його окислів і солей. Свинцеві з'єднання можуть викликати гостре й хронічне отруєння.

У напівпровідниковій технології свинець в основному використовують як складову частину різних припоїв ПОС-40 (60% свинцю, 40% олова), ПОС-60 (60% олова, 40% свинцю) і ін. Розчинність свинцю у твердому германії досягає $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Із кремнієм свинець не сплавляється. Недоліком свинцю як електродного сплаву для контактів з напівпровідниковими матеріалами є його низька теплопровідність і високий коефіцієнт термічного розширення. На рис. 4.11 наведені діаграми станів сплавів свинцю з деякими елементами.

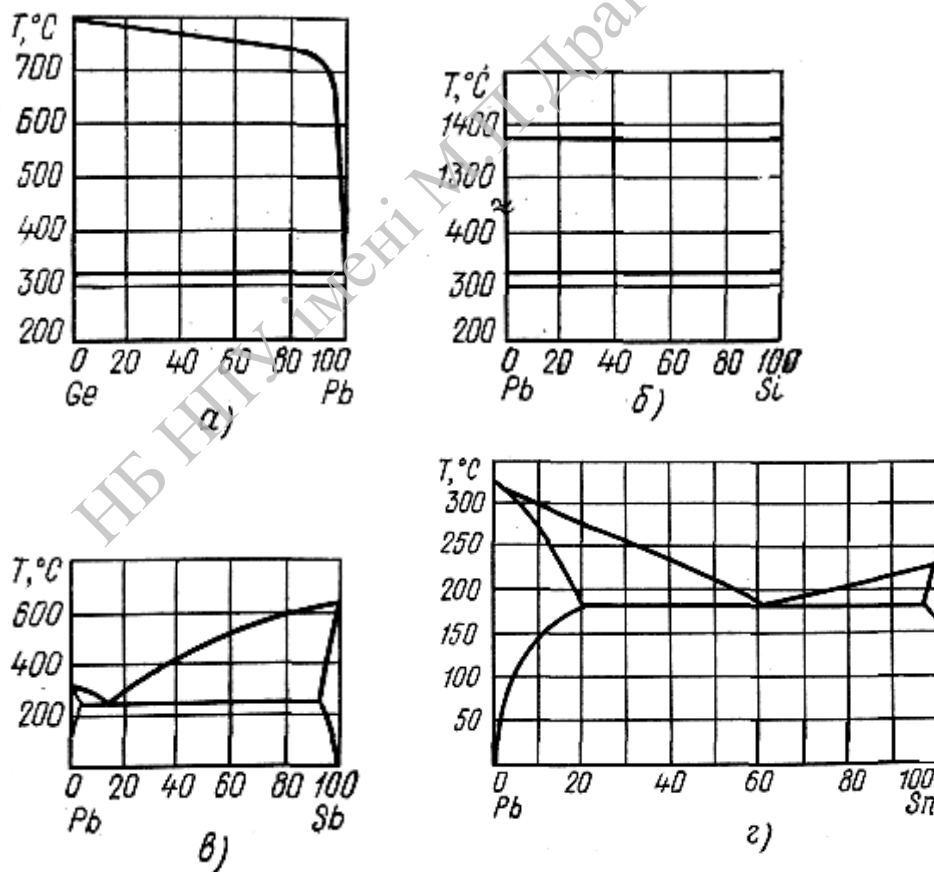


Рис. 4.11. Діаграми станів: а) свинець – германій, б) свинець – кремній, в) свинець – сурма, г) свинець – олово

Золото Au – дорогоцінний метал жовтих кольорів. У природі зустрічається переважно самородне золото. Атомна вага 196,96. Густина при 20°C дорівнює 19 г/см³. Температура плавлення 1063°C. Тиск пар при 1100°C дорівнює 10⁻⁴ мм рт. ст.

Теплопровідність при 0°C дорівнює 0,7 кал/см·с·град. При нагріванні вище температури плавлення помітно випаровується, утворюючи жовто-зелену пару.

Золото має велику хімічну стійкість. На повітрі зовсім не змінюється, з киснем, воднем, азотом і вуглецем не з'єднується навіть при найвищих температурах. Розчиняється тільки у суміші соляної й азотної кислот – царській горілці (HCl:HNO₃=1:3), хлорній воді, ціаністих розчинах, у присутності окислювачів, безводній селеновій кислоті (H₂SeO₄). Золото стійке в широко використовуваному в напівпровідниковій технології кислотному травнику – суміші плавикової й азотної кислот.

Золото добре сплавляється як з германієм, так із кремнієм. В обох цих напівпровідникових матеріалах золото є рекомбінаційною домішкою, тобто служить для зниження часу життя неосновних носіїв вихідних матеріалів. Із золота – тягучого й ковкого металу можна одержати найтонкіший дріт діаметром до 5-10 мкм і фольгу товщиною до 5 мкм. Золото легко паяється м'якими припоями й добре сплавляється із кремнієм і германієм. Його часто використовують як основний компонент багатьох електродних сплавів, особливо для кремнію. Наприклад, золото з добавкою сурми застосовують для одержання невідправляючих контактів до кремнію електронного типу провідності. На рис. 4.12 наведені діаграми станів сплавів золота з основними елементами.

Срібло Ag – дорогоцінний пластичний м'який метал білих кольорів. У природі зустрічається в самородному стані й у з'єднаннях. Атомна вага 107,86. Густина при 20° С дорівнює 10,5 г/см³. Температура плавлення 960° С. Тиск пар при 750°C дорівнює 10⁻⁵ мм рт. ст. У порівнянні з іншими металами має найвищу теплопровідність (0,97 кал/см·с·град).

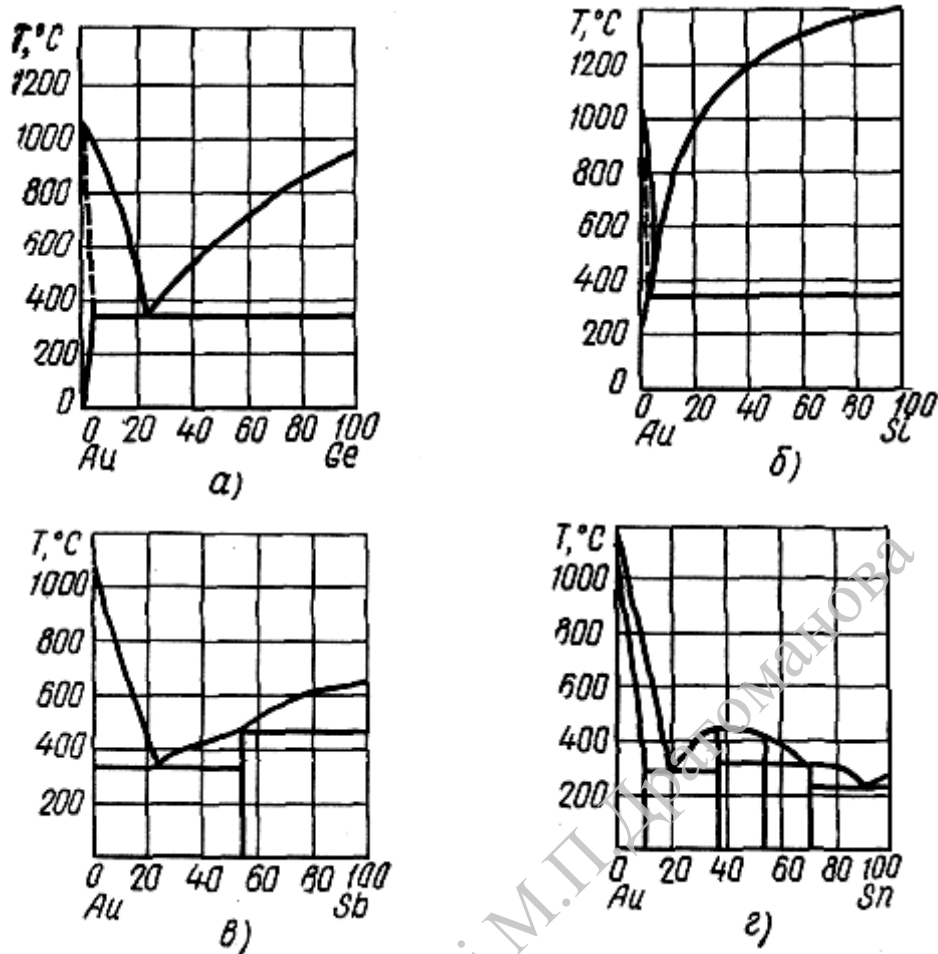


Рис. 4.12. Діаграми станів: а) золото – германій, б) золото – кремній, в) золото – сурма, г) золото – олово

Хімічна активність срібла невелика. У звичайних умовах не окисляється, при

підвищених температурах і тиску утворює окис темно-бурого кольору, не взаємодіє з азотом, вуглецем і лугами, в азотній або гарячій концентрованій сірчаній кислоті легко розчиняється. У суміші концентрованих азотної й плавикової кислот срібло високої чистоти повільно розчиняється. З металами срібло утворює численні сплави. Добре паяється м'якими припоями. На повітрі срібло не змінюється, однак в атмосфері сірчистих з'єднань чорніє. Оскільки окис срібла Ag_2O розкладається при нагріванні вище $450^\circ C$, срібло можна плавити у відкритій атмосфері без небезпеки окислювання. Срібло має низьку розчинність у твердих германії й кремнії. На рис. 4.13 наведені діаграми станів сплавів срібла з деякими елементами.

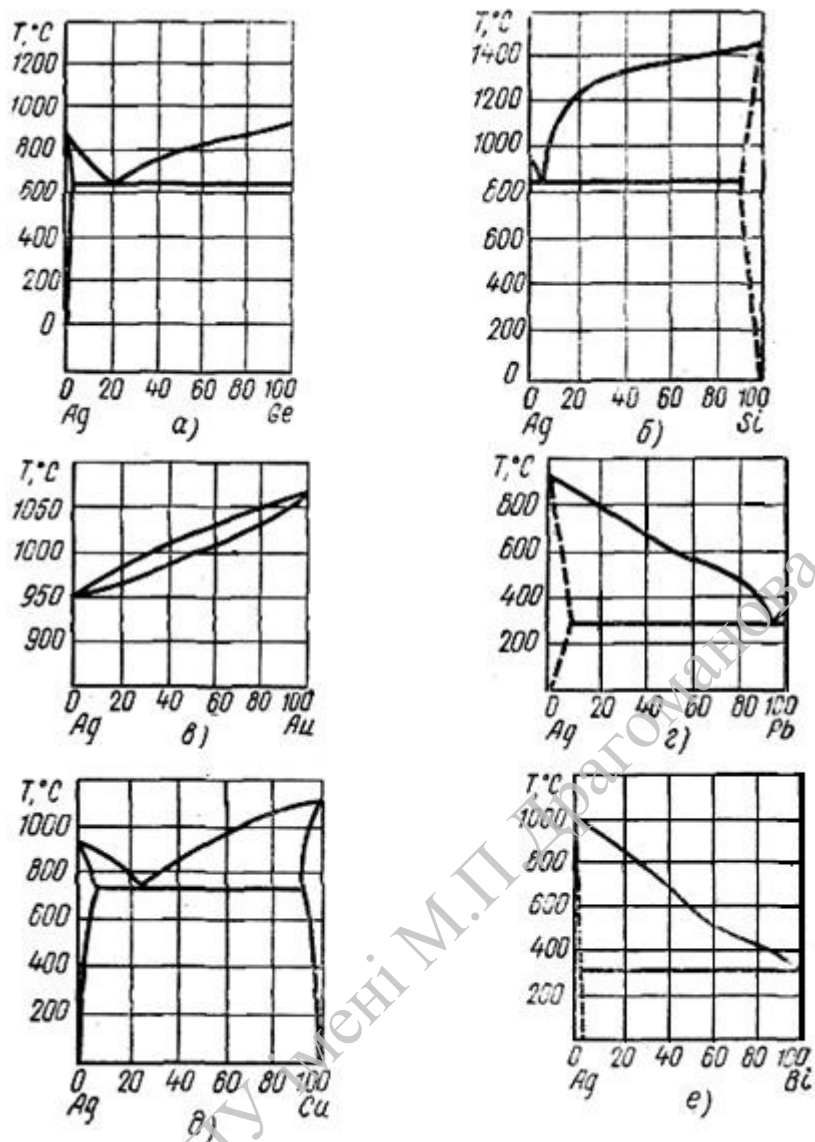


Рис. 4.13. Діаграма станів: а) срібло – германій; б) срібло – кремній; в) срібло – золото; г) срібло – свинець; д) срібло – мідь; е) срібло – вісмут

У технології виготовлення напівпровідникових приладів срібло використовують як складову частину електродних сплавів для германію й кремнію, а також як основу великої групи твердих (високотемпературних) припоїв для пайки металів, так званих срібних припоїв, і для попереднього гальванічного сріблення деталей перед пайкою їх м'якими припоями.

4.5. ЕЛЕКТРОДНІ СПЛАВИ ДЛЯ *P-N* - ПЕРЕХОДІВ

До електродних сплавів цієї групи висувають три основних вимоги: по-перше, вони повинні утворювати рекристалізований шар напівпровідникового матеріалу з типом провідності, протилежним вихідному кристалу, тобто створювати *p-n*-перехід, по-друге, вони повинні забезпечувати задані електрофізичні властивості рекристалізованого шару й, по-третє, гарантувати розкид геометричних параметрів створюваного *p-n*-переходу. Утворення *p-n*-переходу в об'ємі вихідного напівпровідникового кристалу залежить від типу й кількості легуючої домішки в електродному сплаві. Електрофізичні властивості рекристалізованого шару (його електропровідність, час життя неосновних носіїв заряду і т.д.) визначаються введеними в електродні сплави активними компонентами. Геометричні розміри *p-n*-переходів залежать від здатності електродного сплаву розчиняти напівпровідниковий матеріал, а розчинність визначається температурою вплавлення, тому вибір складу електродного сплаву залежить від властивостей напівпровідникового кристалу й максимальної температури сплавки. Всі електродні сплави для *p-n*-переходів складаються з основи, що визначає геометричні параметри *p-n*-переходу й активних компонентів, що змінюють електрофізичні властивості рекристалізованого шару, і легуючих добавок, які створюють *p-n*-перехід.

Електродні сплави для германію. Сплави для одержання *p-n*-переходів на германії виготовляються, виходячи з вимог максимальної температури, при якій може працювати прилад. Відомо, що припустима температура роботи германієвих приладів не перевищує 100°C, тому й електродні сплави, вплавляючі в германій, повинні мати температуру плавлення не нижче 120°C.

В основу електродних сплавів для германію входять олово, індій і свинець. Найбільш часто, як основу, використовують олово, тому що германій добре в ньому розчиняється. При однакових температурах індій розчиняє германій менше, ніж олово. Свинець добре розчиняє германій при високих температурах. При виборі основи для електродного сплаву керуються необхідною максимальною

температурою вплавлення. Так, починаючи з 300 до 450° С у якості основи застосовують олово, з 450 до 600° С – індій, а з 700 до 750° С – свинець.

Для одержання необхідної температури вплавлення як основу часто використовують сплави Pb-In, Pb-Sn, Pb-In-Sn. Для поліпшення змочування германію й рівномірного вплавлення в електродні сплави на основі індію вводять цинк (1-3%) або благородні метали – золото (1-3%), срібло (0,1-1%). Щоб додати рекристалізованому шару германію необхідний тип провідності, в основу електродного сплаву вводять донорні або акцепторні елементи.

Акцепторні елементи вводяться в електродний сплав при створенні *p-n*-переходів на германії *n*-типу провідності. Якщо в основі електродного сплаву є індій, він сам буде акцепторною домішкою з максимальною розчинністю в германії 10^{10} см⁻³. При створенні колекторних *p-n*-переходів на германієвих транзисторах *p-n-p*-типу використовують сплави In-Zn (до 1% Zn), In-Au (до 3% Au) і Pb-In зі вмістом індію від 20 до 50%. Використання індію як легуючої домішки при створенні емітерних *p-n*-переходів не надає необхідних електрофізичних властивостей рекристалізованому шару германію. Рівень легування в цьому випадку явно недостатній. Тому в електродні сплави вводять акцепторні елементи, що володіють більш високою розчинністю у твердому германії, наприклад галій і алюміній. У якості емітерних сплавів застосовують In-Ga (0,5% Ga), In-Au-Ga (1% Au, 0,5% Ga), Pb-Ag-Ga (3% Ag, 1% Ga), Pb-In-Ga (30% In, 1% Ga).

Донорні елементи вводяться в електродний сплав у випадку одержання *p-n*-переходу на германії *p*-типу провідності. У якості донорних домішок елементів використовують сурму або миш'як, які легко вводяться в основу електродного сплаву з олова або свинцю. Найбільше поширення одержали такі електродні сплави, леговані сурмою, як Pb-Sb (1-3% Sb), Sn-Pb-Sb (2% Sb), Pb-As (до 3% As) і Sn-As (до 4% As).

Електродні сплави для кремнію. Кремнієві прилади в порівнянні з германієвими мають більш високу робочу температуру (до 150°С), тому як основу, електродного сплаву індій не може бути використаний. Для створення *p-n*-переходів на кремнії *n*-типу провідності широке застосування знайшов алюміній. Для поліпшення електрофізичних

характеристик p - n -переходів в алюміній вводять акцепторні домішки – бор або галій. Для створення p - n -переходів на кремнії p -типу провідності як основу електродних сплавів використовують золото, олово й сплав золото-срібло. Легуючими донорними елементами в цьому випадку є фосфор, миш'як і сурма. Основа електродних сплавів може бути також зі свинцю, але з обов'язковим введенням добавок нікелю (1 ÷ 3%) і срібла (до 15%). Існує кілька різновидів таких електродних сплавів: Pb–Ag–Sb (15% Ag, 1 % Sb), Pb–In–Ni (5% In, 3% Ni) і ін.

Електродні сплави для з'єднань типу $A^{III}B^V$. Для напівпровідникових з'єднань типу $A^{III}B^V$ елементи II групи Періодичної системи є акцепторами, а елементи VI групи – донорами. На матеріалах p -типу провідності для утворення p - n -переходів застосовують сплави свинцю й олова з добавками телуру й селену, а на матеріалах n -типу провідності – сплави цинку й кадмію.

4.6. ЕЛЕКТРОДНІ СПЛАВИ ДЛЯ ОМІЧНИХ КОНТАКТІВ

Вимоги до електродних сплавів для омичних контактів визначаються електричними властивостями самих контактів. Так, омичний контакт не повинен випрямляти струм, що протікає через нього, тобто його опір не повинен змінюватися залежно від напрямку струму, що протікає. Крім того, омичний контакт повинен мати низький опір, високу механічну міцність, хімічну й атмосферну стійкість й фізичну стабільність.

Найбільше часто омичні контакти мають структуру n - n + або p - p + типу, де n - і p -ділянки відповідають вихідним напівпровідниковим матеріалам, а ділянки n + і p + утворені додатковим легуванням вихідних матеріалів вплавленням у них відповідних електродних сплавів для омичних контактів. Для створення структур p - n + типу в електродні сплави додають донорні, а структур p - p + типу – акцепторні елементи. Для створення омичних контактів до напівпровідникових приладів використовують чисті метали й сплави. Температуру плавлення

електродних сплавів для омичних контактів вибирають трохи нижче температури плавлення електродних сплавів для одержання *p-n*-переходів.

Електродні сплави для омичних контактів з германієм. Для виготовлення омичних контактів з германієм *p*-типу провідності використовується серія сплавів Pb–In зі вмістом індію від 10 до 60%. Сплави з більш низьким вмістом індію застосовують для високоомного германію. Для германію *n*-типу провідності використовують електродні сплави Pb-Sb (3-5% Sb) і Pb-As (0,5-3%As). При низьких температурах вплавлення (порядку 300°C) застосовують електродні сплави на основі олова, що добре сплавляються з германієм і утворюють омичні контакти, наприклад, Sn–Bi, Sn–Pb. Легуючими присадками до сплавів на основі олова можуть служити також сурма або миш'як (для германію *n*-типу провідності) і індій (для германію *p*-типу провідності). При температурах вплавлення 500–700°C використовують електродні сплави типу Cu-Ag-Sb (27% Ag, 3% Sb).

Електродні сплави для омичних контактів із кремнієм. Найбільш широке поширення для виготовлення омичних контактів із кремнієм одержали сплави на основі золота з донорними або акцепторними елементами, що володіють гарними електричними властивостями, достатньою механічною міцністю, хімічною стійкістю й не потребують застосування флюсів. Так, для створення омичних контактів на кремнії *n*-типу провідності використовують сплави Au-Sb (до 1 % Sb), а на кремнії *p*-типу провідності – сплави Au-Ga (до 1 % Ga). Іноді для часткової заміни золота в них додають срібло й застосовують, наприклад, сплав Ag-Au-Ga зі вмістом срібла 30-70%, золота до 20- 60%, галію до 10%.

Крім того, для виготовлення омичних контактів на кремнії використовують сплави на основі свинцю. Так, на кремнії *p*-типу провідності застосовують сплави Pb-Ag (15% Ag) і Pb-Ag-Ga (3% Ag, 1 % Ga), а на кремнії *n*-типу провідності - сплав Pb-Ag-Sb (15% Ag, 1% Sb). Замість срібла в ці сплави можна вводити нікель. Для кремнію *n*-типу провідності знайшли застосування сплави Pb-Ni-Sb (3% Ni, 1% Sb) і Pb-Ni-As (3% Ni, 1% As), а для кремнію *p*-типу провідності – сплав Pb-In-Ni (3% Ni, 5% In). На рис. 4.14 показані поперечні розрізи кристалів германію й кремнію з омичними контактами.

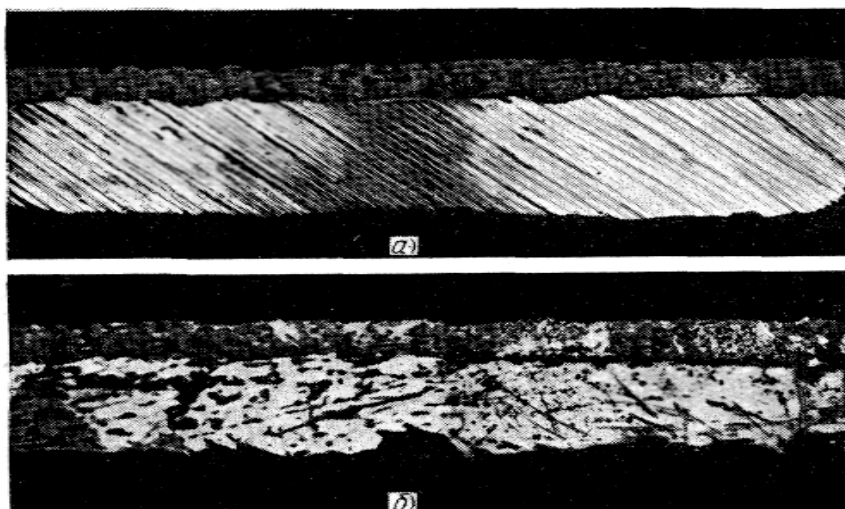


Рис. 4.14. Поперечний розріз кристалів з омічними контактами:
а – германію, б – кремнію

Електродні сплави для омічних контактів до напівпровідникових з'єднань. Як омічний контакт до арсеніду галію *n*-типу провідності широко використовують олово й сплав Sn–Ag, а до антимоніду індію – сплав Au–Ag. Омічні контакти до селеніду й телуриду ртуті виготовляють зі срібла, а до телуриду кадмію – із платини. До карбіду кремнію *n*-типу провідності омічні контакти одержують вплавленням сплаву кремнію з фосфором, а *p*-типу провідності - кремнію з алюмінієм або бором.

4.7. ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ СПЛАВІВ

Існують різні способи виготовлення електродних сплавів, які мають ряд труднощів, пов'язаних з одержанням однорідних по об'єму злитків і небезпекою їхнього забруднення під час обробки тиском.

Перед плавкою готують вихідні компоненти сплаву. Кожний компонент ретельно зважують і розміщують у кварцовий тигель або ампулу. Для рівномірного розподілу вихідних компонентів при нагріванні й витримці при максимальній температурі розплаву перемішують, струшуючи або обертаючи тиглі (ампули). Для

приготування великої кількості сплавів використовують спеціальні ультразвукові пристосування для перемішування розплаву. Однорідність розподілу вихідних компонентів у готовому злитку сплаву контролюють на поперечних шліфах.

Основні способи виготовлення сплавів є такі:

Плавка в евакуйованих ампулах – цей спосіб, широко розповсюджений у лабораторній і виробничій практиці для одержання невеликих кількостей сплавів, полягає у завантаженні певної кількості компонентів сплаву у кварцову ампулу, відкачку й запаювання ампули та нагрівання її до необхідної температури. Після охолодження готовий сплав витягають із ампули й піддають механічній обробці. Достоїнствами способу є те, що він повністю запобігає вигару або окислюванню компонентів, забезпечує високу чистоту готового матеріалу й дозволяє вводити в сплави без втрат легколетучі компоненти в найменших кількостях. До недоліків його варто віднести трудомісткість і низьку продуктивність, а також труднощі перемішування розплаву й швидкого його охолодження, тому що кварц має низьку теплопровідність. Максимальна температура готування сплаву обмежується початком розм'якшення кварцу (1250–1300°C).

Ампульний спосіб виготовлення таких сплавів, як Pb-Ni-As і Sn-Ga-As, є єдино можливим, тому що в них в якості компонентів використані летучі речовини. Для перемішування компонентів використовують спеціальні вібропристрої й коливальні пристосування. Загартування розплаву разом з ампулою не забезпечують потрібних швидкостей охолодження й може привести до розриву ампули. Тому для охолодження сплав розливають. Ампулу переносять у допоміжну вертикальну піч, у якій кінець її розбивають, а сплав витікає у відповідні форми.

Двохзонний спосіб є різновидом, ампульного, заснований на двоохзонному синтезі сплавів і широко використовується при виготовленні різних напівпровідникових з'єднань, але може бути з успіхом застосований і в технології одержання сплавів, що містять летучі компоненти.

Сутність способу полягає в наступному. Ампулу розміщують у піч, що має дві температурні зони (високу й більше низьку), так щоб її кінці розташовувалися в різних зонах. Шихта, що перебуває в ампулі, повинна бути в більш гарячій зоні. Тоді після досягнення заданої

температури летучий компонент який не встиг прореагувати, відженеться в більш холодну зону. Тиск усередині ампули буде визначатися температурою більш гарячої зони, що повинна бути такий, щоб тиск в ампулі перебував в безпечних межах. Наприклад, температура, що відповідає тиску в 1 кгс/см^2 , для червоного фосфору становить 420°C , а для миш'яку – 610°C . Таким чином, насичення розплаву летучим компонентом може тривати певний заданий час. Закінчивши процес, необхідно спочатку виключити високотемпературну зону печі, а потім – низькотемпературну, тому що в іншому випадку може відбутися розкладання отриманого сплаву.

Плавка в захисній атмосфері – найбільш зручний спосіб готування найрізноманітніших сплавів, що дозволяє різко скоротити витрати кварцу, забезпечити інтенсивне перемішування сплаву й розливання його у водоохолоджувані форми. Існують найрізноманітніші установки для плавки в захисній атмосфері. Найпростішими є установки з використанням струменя інертного газу (азоту або аргону), що пропускають через робочу камеру з нагрітим розплавом. Закінчивши плавку, тигель витягають із печі й розплав розливають у форми.

Різновидністю розливання є спосіб затягування сплаву в тонкі трубки з порцеляни або кварцу. Після охолодження розплаву трубки розбивають і одержують стрижні необхідної довжини й діаметра.

Відкриту плавку використовують у тих випадках, коли не потрібні спеціальні міри захисту від окислювання. Цим способом виготовляють припої на основі свинцю, олова, вісмуту, а також деякі електродні сплави (In-Zn, In-Ga і ін.), він не вимагає складного встаткування. Плавку ведуть у кварцових тиглях. Розливають сплави у водоохолоджувані форми з нержавіючої сталі.

Отримані сплави піддають трьом видам обробки: прокатці, пресовці й хімічній обробці (травленню). Прокатку й пресовку виконують при кімнатній температурі. Хімічній обробці сплави піддають для видалення окислів і забруднень, для чого використовують різні кислотні й лужні травники.

У табл. 4.1, 4.2, 4.3 і 4.4 наведені основні електродні сплави на основі свинцю, олова, індію, срібла й золота, їхній склад, межі застосування і технологія виготовлення.

Таблиця 4.1.

Сплави на основі свинцю

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення						
			Вид плавки	Температура нагріву, °С	Витримка хв.				
Pb - Sn	1. Sn 9 - 11 2. Sn 13,5 - 16,5 3. Sn 64 - 68	Омічні контакти на n - Ge	Відкрита з розливанням у вкладниці	350	10				
						Pb - In	Омічні контакти на p - Ge	640 380	25 6 - 8
Pb - Ag	Ag 13,5 - 16,5	Омічні контакти на p - Si	В евакуйованих кварцових ампулах.	400	25				
Pb - As	1. As 0,9 - 1,1 2. As 2,7 - 3,3	Електроди на p - Ge							
Pb - Sn - Sb	1. Sn 30 - 32 Sb 4,5 - 5,5 2. Sn 38 - 40 Sb 1,8 - 2,2	Омічні контакти на n - Ge і n - Si		640	25 - 30				
						Pb - Ag - Sb	Ag 13,5 - 16,5 Sb 0,9 - 1,1	Омічні контакти на n - Si	800

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення		
			Вид плавки	Температура нагріву, °С	Витримка хв.
Pb – Ag - Ga	Ag 2,7 – 3,3 Ga 0,9 – 1,1	Емітери на n - Ge			25
Pb – Au – Ga	Au 2,7 – 3,3 Ga 0,9 – 1,1				
Pb – In – Ni	In 4 – 6 Ni 2,4 – 3,6	Омічні контакти на n - Si	Індукційний нагрів, кварцева ампула	1200	30
Pb – Ni – Sb	Ni 2,4 – 3,6 Sb 0,8 – 2,2	Омічні контакти на n - Si			
Pb – Bi – Ni - Sb	Bi 9,0 – 11,0 Ni 2,4 – 3,6 Sb 1,8 – 2,2				
Pb – Bi – Sn - Sb	Bi 13,5 – 16,5 Sn 9 – 11 Sb 4,5 – 5,5				
Pb – In – Bi – Sb - Ga	In 33 – 39 Bi 6 – 8 Sb 0,9 – 1,1 Ga 0,4 – 0,6	Омічні контакти на n - n - Ge	В евакуйованих кварцових ампулах	600	20
Pb – In – Bi – Sb – Au - Ga	In 45 – 55 Bi 6,3 – 7,7 Sb 4,2 – 5,5 Au 0,7 – 3,3 Ga 0,27 – 0,30	Емітерний сплав для германієвих сплавно- дифузійних приборів		700	40

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення		
			Вид плавки	Температура нагріву, °С	Витримка хв.
Pb – Ag – Au – Sb – Ga	Ag 2 – 3, Sb 0,8 – 1,2, Au 2,7 – 3,3, Ga 0,8 – 1,2				

Таблиця 4.2

Сплави на основі олова

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення		
			Вид плавки	Температура, °С	Витримка, хв.
Sn – Sb	1. Sb 0,9 – 1,1 2. Sb 1,8 – 2,2 3. Sb 4,5 – 5,5 4. Sb 9 – 11	Омічні контакти на n-Ge і p-Si	Під струменем аргону або в евакуйованих ампулах	650	10 – 15
Sn – In	1. In 28 – 32 2. In 48 – 52	Омічні контакти на p-Ge і p-Si	Відкрита з розливанням у вкладиці	250	10
Sn – Ag – In	Ag 18 – 22 In 4,5 – 5,5	Омічні контакти на p-Si	В евакуйованих кварцових ампулах	900	20
Sn – Ag – Cu – Ni – Sb	Ag 0,9 – 1,1 Cu 0,9 – 1,1 Ni 0,9 – 1,1	Омічні контакти на n-Si	Індукційний нагрів	1000	50 – 60

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення	
			Вид плавки	Температура, °С
Sn – P	Sb 0,9 – 1,1	Емітери на p-Si		
Sn – As – Ga	P 0,18 – 0,22	Емітери для сплавно-дифузійних кремнієвих приборів	В евакуйованих кварцових ампулах	500
	1. As 2,3 – 3,5 Ga 1,5 – 2,5 2. As 1,25 – 1,75 Ga 0,35 – 0,70			800
Sn – Pb – In	Pb 34 – 38 In 26 – 30	Омічні контакти на p-Ge і p-Si	Відкрита з розливанням у вкладниці	350
Sn – As	As 3,6 – 4,4	Омічні контакти на p-Ge	В евакуйованих кварцових ампулах	600
				Витримка, хв.
				15
				25
				10
				25

Таблиця 4.3

Сплави на основі індію

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення	
			Вид плавки	Температура, °С
In – Ga	Ga 0,4 – 0,6	Емітери на n-Ge	Відкрита з розливанням у вкладниці	170
In – Zn	1. Zn 0,9 – 1,1	Колектори на n-Ge	В евакуйованих кварцових ампулах	430
	2. Zn 2,7 – 3,3			800
In – Au	Au 2,7 – 3,3			10
				25

Сплав	Хімічний склад, % (за масою)	Межі застосування	Технологія виготовлення		
			Вид плавки	Температура, °С	Витримка, хв.
In – Al	Al 0,8 – 1,2	Електроди на n-Ge	Під вакуумом в корундованому тиглі	850	60
In – Cd	Cd 22 – 26	Омічні контакти на p-Ge	Відкрита з розливанням у вкладниці	330	10
In – Zn – Ga	Zn 0,9 – 1,1 Ga 0,4 – 0,6	Емітери на n-Ge	Відкрита з розливанням у вкладниці	430	
In – Au – Ga	Au 0,8 – 1,1 Ga 0,4 – 0,6	Емітери для сплавно-дифузійних германієвих приладів	В евакуйованих кварцових ампулах	850	25
In – Pb – Ga	Pb 9 – 11 Ga 0,3 – 0,7		Відкрита з розливанням у вкладниці	330	
In – Ag – Ga	Ag 0,4 – 0,6 Ga 0,4 – 0,6	Емітери для сплавно-дифузійних германієвих приладів	В евакуйованих кварцових ампулах	700	25
In – Sb – Ga	Sb 2,7 – 3,3 Ga 0,4 – 0,6				
In – Sb – Au – Ga	Sb 2,7 – 3,3 Au 6,3 – 7,7 Ga 0,4 – 0,6				
In – Al – Ga	Al 0,8 – 1,2 Ga 0,4 – 0,6	Емітери n-Ge	Під вакуумом в корундованому тиглі	900	40

Таблиця 4.4

Сплави на основі срібла і золота

Сплав	Хімічний склад	Межі застосування	Технологія виготовлення	
			Вид плавки	Температура °С
Au	Sb 0,8 – 1,2	Електроди на p-Si Омічні контакти на n-Si	В евакуйованих кварцових ампулах	15
Au – As	1. As 0,2 – 0,35 2. As 0,4 – 0,6			25
Au – Ga	Ga 0,8 – 1,2	Електроди на n-Si Омічні контакти на p-Si		15
Au – Ag – Ga	Ag 9 – 11 Ga 0,8 – 1,2			
Ag – Au – Sb	1. Au 19 – 21 Sb 1,3 – 1,7 2. Au 14 – 16 Sb 1,3 – 1,7	Омічні контакти на n-Si		1000

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які вимоги висувають до електродних матеріалів для утворення випрямляючих і не випрямляючих контактів?
2. Які матеріали використовують у якості донорних і акцепторних елементів?
3. Який склад електродних сплавів для створення $p - n$ -переходів на германію й кремнію?
4. У чому відмінність електродних сплавів для створення омичних контактів від сплавів для створення $p - n$ -переходів?
5. Як готують електродні сплави?

НБ НІУ імені М.П. Драгоманова

РОЗДІЛ 5

ХІМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОБРОБКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

У технологічному процесі виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем для готування травильних сумішей, електролітів, промивних і гідрофобізуючих розчинів широко використовують різні хімічні матеріали: окисли, кислоти, основи і солі, які повинні мати високі фізико-хімічні властивості. Основними вимогами до них є:

- мінімальний вміст сторонніх домішок у вихідному матеріалі;
- відсутність механічних часток;
- відсутність іонів хімічних елементів, здатних дифундувати в напівпровідниковий кристал;
- відсутність речовин, здатних осаджуватися на *p-n*-переході та погіршувати його електричні характеристики.

Для проведення хіміко-технологічних процесів на напівпровідникових кристалах використовують матеріали трьох основних марок: ОЧ (особливо чисті) ХЧ (хімічно чисті), ЧДА (чисті для аналізу) і Ч (чисті). Хімічні матеріали інших марок застосовують тільки для попередньої обробки різних допоміжних деталей і конструкцій обладнання (касет, підкладок, інструменту й т.д.). Перед використанням всі хімічні матеріали піддають ретельній перевірці (вхідному контролю) на відповідність їх якості паспортним даним.

5.1. КИСЛОТИ

Кислотами називають хімічні сполуки, молекули яких складаються з кислотного залишку й пов'язаних з ним атомів водню, здатних заміщатися атомами металу з утворенням солей. Кислоти бувають кисневі (H_2SO_4 , H_2CO_3 і ін.), що утворюються при взаємодії деяких кислотних окислів з водою, та безкисневі (HCl , H_2S і ін.), що утворюються при взаємодії деяких хімічних елементів з воднем. Число атомів водню в молекулі кислоти визначає її основу. Так, кислоти HCl , HNO_3 – одноосновні, H_2SO_4 , H_2CO_3 – двохосновні, H_3PO_4 – трьохосновні. Багато кислот добре розчиняються у воді. За ступенем дисоціації у водяних розчинах розрізняють сильні (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 і ін.), середні (H_3PO_4 , HF) і слабкі (CH_3COOH , H_3BO_3) кислоти, які взаємодіють із металами, основними окислами, основами й солями.

Для якісного виявлення кислот користуються індикаторами – барвниками, що володіють здатністю в присутності кислоти міняти своє забарвлення. Наприклад, водяні розчини лакмусу (або лакмусовий папірець) у присутності вільних кислот фарбуються в червоний, а метилоранжу – у рожеві кольори.

Кислоти несприятливо впливають на організм людини, тому що мають властивості віднімати воду в тканин, міняти необхідну для протоплазми лужну реакцію на кислотну й осаджувати білки. Ступінь кислотного опіку залежить від виду кислоти і її концентрації.

Кислоти широко використовують у технологічних процесах виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем як основні компоненти численних травників.

Азотна кислота HNO_3 – безбарвна або злегка жовтувата прозора рідина. Молекулярна вага 63,02. Випускається двох типів: концентрована щільністю від 1,37 до 1,4 г/см³ і розведена щільністю від 1,34 до 1,37 г/см³ марок ХЧ, ЧДА й Ч, у яких чистої азотної кислоти в концентрованому продукті втримується від 61 до 68%, а в розведеному – від 54 до 60%. Залишок після прожарювання в кислоті всіх марок відповідно дорівнює 0,001, 0,003 і 0,005%, окисли азоту не перевищують 0,1%, а домішки у вигляді сульфатів, фосфатів, хлоридів,

заліза, кальцію, миш'яку й важких металів сірководневої групи – 0,002%. Температура розкладання 86° С.

Концентровану азотну кислоту одержують концентруванням розведеної азотної кислоти методом прямого синтезу. Вміст чистої азотної кислоти в продукті вищого сорту дорівнює 98,5%, першого сорту – 98%, а другого сорту – 97%, вміст сірчаної кислоти відповідно для трьох сортів – 0,05%, 0,08% і 0,12%, окисли азоту не перевищують 0,3-0,4%, а прожарений залишок – 0,04%.

Азотна кислота особливої чистоти характеризується наступними фізико-хімічними параметрами: вміст чистої азотної кислоти в робочому продукті дорівнює 70%, а домішки алюмінію, бору, заліза, миш'яку, міді, марганцю, нікелю, свинцю, хрому, хлоридів, фосфору, кремнію не перевищують 10⁻⁵%.

Сірчана кислота H₂SO₄ – безбарвна прозора масляниста рідина. Молекулярна вага 98,08. Густина від 1,830 до 1,835 г/см³. Температура розкладання 336° С. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистої сірчаної кислоти коливається від 93,56 до 95,6%. Нелетучий залишок відповідно дорівнює 0,001, 0,002 і 0,01%, а домішки у вигляді амонійних солей, важких металів, заліза, миш'яку, селену, хлоридів і нітратів не перевищують 0,0001 %.

Сірчана кислота особливої чистоти відрізняється від звичайної малим вмістом сторонніх домішок (порядку 10⁻⁵–10⁻⁶%).

Соляна кислота HCl – водяний розчин хлористого водню. Молекулярна вага 36,46. Густина від 1,17 до 1,19 г/см³. Температура кипіння 84° С. Розчинність у воді при 20° С дорівнює 720 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого хлористого водню коливається від 35 до 38%, залишок після прожарювання відповідно для трьох марок дорівнює 0,001, 0,002 і 0,005%, домішки у вигляді сульфатів, вільного хлору, заліза, свинцю й миш'яку не перевищують 0,0005%.

Соляна кислота особливої чистоти – безбарвна прозора рідина, що димить на повітрі. Густина від 1,174 до 1,185 г/см³. Залишок після прожарювання не більше 5·10⁻⁴%, домішки бору, фосфору, алюмінію, вісмуту, заліза, кадмію, кобальту, магнію, марганцю, нікелю, олова, свинцю и цинку не перевищують 10⁻⁶%, міді і срібла – 5·10⁻⁷%, а кремнієкислоти, сірки і хлору – 1·10⁻⁴%.

Фтористоводнева кислота HF – безбарвна прозора рідина з різким запахом. Молекулярна вага 20,01. Густина 0,94 г/см³. Температура кипіння 19° С. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистої фтористоводневої кислоти відповідно дорівнює 45, 40 і 35%, а домішки у вигляді кремнію, хлоридів, фосфатів, сульфатів, важких металів, заліза не перевищують 0,005 і 0,02%.

Технічна фтористоводнева кислота містить 40% чистої фтористоводневої кислоти, а також до 0,1% кремнієфтористоводнева H₂Si₆ і до 0,05% сірчаної H₂SO₄ кислот.

Ортофосфорна кислота H₃PO₄ – безбарвна густа рідина, що містить від 85 до 97% основної речовини. Молекулярна вага 98,0. Густина 1,87 г/см³. Температура плавлення 42,5° С. Водяний розчин H₃PO₄ у співвідношенні 1:1 кипить при температурі 213°С. Розчинність у воді при температурі 20°С дорівнює 500 г/л, а при 100° С – 1500 г/л. Використовується для приготування електролітів і полірувальних розчинів.

Борна кислота H₃BO₃ – порошок у вигляді блискучих лусочок або безбарвних кристалів, одержуваний розкладанням боратів сірчаною кислотою. Молекулярна вага 411,9. Густина 1,44 г/л. Температура розкладання 70° С. Випускається першого й другого сортів, у яких вміст чистої борної кислоти відповідно дорівнює 99,5 і 98,5%, домішки не перевищують: хлориди 0,001-0,2%, сульфати 0,008-0,6%, залізо 0,001-0,005%, важкі метали 0,001-0,005%, нерозчинні у воді речовини 0,005-0,1%, а волога-1%.

Оцтова кислота CH₃COOH – прозора безбарвна рідина з різким специфічним запахом. Молекулярна вага 60,05. Густина 1,049 г/см³. Температура кипіння 118,1°С. Температура samozапалювання пари у повітрі 454°С. Температурні межі вибуху насичених пар у повітрі: нижній 35°С, верхній – 76°С. Концентраційні межі вибуху пари у повітрі: нижній 82 мг/л, верхній 550 мг/л. Випускається трьох марок: ХЧ-льодяна, ХЧ і ЧДА, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,8, 98 і 98%, домішки сульфатів, хлоридів, заліза, важких металів, миш'яку не перевищують 0,001%. Температура кристалізації оцтової кислоти ХЧ-льодяна 16,3–16,7°С.

Синтетична оцтова кислота випускається трьох сортів, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 98,5%, 95 і 80%, домішки

сульфатів, хлоридів, заліза не перевищують 0,001% для першого сорту й 0,1% для другого сорту, а для третього сорту не нормуються.

Амінооцтова кислота $C_2H_5O_2N$ – порошок у вигляді кристалів білого кольору, розчинних у воді. Молекулярна вага 75,07. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,8, 99,5 і 98,5%. Залишок після прожарювання дорівнює 0,01, 0,02 і 0,05%, нерозчинні у воді речовини не перевищують 0,02%, а сульфідів, хлоридів, залізо, амонієві солі – 0,01 %.

5.2. ОСНОВИ

Основами називаються хімічні сполуки, молекули яких складаються з атомів металів і пов'язаних з ними гідроксильних іонів (ОН). Основами називаються гідрати окисів металів, наприклад, КОН - гідрат окису калію, NaOH - гідрат окису натрію, Ca(OH)₂ - гідрат окису кальцію й т.д. Всі Основи – тверді речовини. Більшість із них нерозчинні у воді. Добре розчинні у воді основи NaOH і КОН найбільш широко застосовуються в напівпровідниковому виробництві. Розчинні у воді основи називаються лугами. Луги роз'їдають шкіру, викликають опіки, тому їх називають їдкими. Розчинені у воді луги змінюють забарвлення індикаторів: лакмусу - у сині кольори, а фенолфталеїну - у малиновий.

Характерною властивістю основ є їхня здатність вступати в хімічну взаємодію з кислотами, у результаті чого утворюються солі. У водяних розчинах луги розпадаються (дисоціюють) на гідроксил-іон ОН та іон металу або складного радикала. При зростанні концентрації лугу в розчині ступінь дисоціації падає. За ступенем дисоціації в розчинах розрізняють сильні луги NaOH, КОН, LiOH – гідроокису лужних і деяких лужноземельних металів і слабкі луги Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ – гідроокису кальцію, стронцію, барію. При розчиненні основ виділяється велика кількість тепла.

Існують ще так звані амфотерні основи, які одночасно володіють і основними, і кислотними властивостями. Амфотерними (тобто

двоїстими) властивостями володіють, наприклад, основи $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і ін.

В технологічних процесах виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем в основному застосовують лугу.

Гідрат окису калію (калій їдкий) KOH – гігроскопічний продукт у вигляді білих шматків, циліндричних паличок і гранул із кристалічною структурою на зламі. Молекулярна вага 56,11. Густина $2,04 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 132°C , а кипіння 360°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 1100 г/л , а при 100°C – 1800 г/л . Залежно від вмісту й величини домішок випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 85, 83 і 80%. У напівпровідниковому виробництві частіше використовують марку ХЧ зі вмістом домішок вуглекислого калію 1%, хлоридів 0,004%, сульфатів 0,002%, кремнієкислоти 0,004%, фосфатів, 0,0005%, азоту 0,001%, заліза 0,0005%, срібла 0,001%, алюмінію 0,002%, кальцію й магнію 0,006%.

Технічний гідрат окису калію відрізняється від звичайного більшим вмістом домішок і випускається чотирьох марок: твердий А і Б і рідкий У і Г, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 95, 93, 52 і 50%, а домішки не перевищують: вуглекислого калію 1,5%, хлоридів 0,9%, сульфатів 0,1%, заліза 0,05%, натрію 3,0%, кремнію 0,02%, кальцію 0,01%, алюмінію 0,005%, нітратів і нітритів 0,003%.

Гідрат окису натрію (натр їдкий) NaOH – білі лускаті шматки або циліндричні палички із кристалічною структурою на зламі. Гігроскопічний продукт, що швидко поглинає на повітрі вуглекислий газ і воду, розплавляючись при цьому, переходить в Na_2CO_3 . Молекулярна вага 40. Густина $2,13 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 328°C , а кипіння 1388°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 1000 г/л , а при 100°C – 3400 г/л . Залежно від вмісту домішок випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого NaOH відповідно дорівнює 99, 98 і 95%. У напівпровідниковому виробництві частіше використовують марку ХЧ, у якій утримуються домішки вуглекислого натрію 1%, азоту 0,0003%, сульфатів 0,0025%, фосфатів 0,001%, хлоридів 0,0025%, кремнієкислоти 0,01%, алюмінію 0,001%, заліза 0,0005%, кальцію й магнію 0,005%, срібла 0,005%.

Натр їдкий полішений – рідкий їдкий натр, одержують електрохімічним методом. Молекулярна вага 39,97. Випускається двох сортів, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 45 і 42%.

Натр їдкий технічний – продукт у вигляді твердих лускатих шматочків, випускається марок А і Б або у вигляді рідини – марок В, Г і Д, у яких вміст чистого NaOH відповідно дорівнює 96, 92, 42,43 і 40%.

5.3. СОЛІ

Солями називаються хімічні сполуки, молекули яких складаються з кислотного залишку й пов'язаних з ними атомів металу. Звичайно солі є продуктами заміщення водню металами в кислотах або гідроксильних групах кислотними залишками в основах. У більшості випадків солі є твердими кристалічними речовинами різноманітних кольорів і виду. Деякі з них містять кристалізовану воду, причому залежно від температури кристалізації можуть бути отримані солі з різним вмістом води. Солі одержують дією металу або його окисла на кислоту, дією кислот на основи, обмінним розкладанням двох солей і інших методів.

Солі поділяються на середні, або нейтральні, які не містять іонів водню й гідроксилу (NaCl, Na₂SO₄), кислі, які містять іони водню (NaHSO₄), і основні, які містять іони гідроксилу (Mg(OH)₂CO₃). Крім простих солей розрізняють подвійні солі, у яких іони водню заміщені різними металами (наприклад, сульфат калію-натрію) або молекула яких складається із двох молекул окремих солей (наприклад, алюмокалієві касці). Іноді їх класифікують по групах, у які входять солі однієї кислоти й різних металів (наприклад, сульфати, хлориди й ін.) або солі одного металу й різних кислот (наприклад, солі натрію, алюмінію й ін.)

Солі знаходять широке застосування при хімічній і електролітичній обробці напівпровідникових матеріалів, кристалів з *p-n*-переходами й т.д.

Сірчаноокислий натрій Na₂SO₄ – порошок білих кольорів з жовтуватим відтінком. Молекулярна вага 142. Густина 2,7 г/см³.

Температура плавлення 85°C . Добре розчинний у воді: при 20°C розчинність 190 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч.

Хлористий нікель NiCl_2 – зелені кристали, що розпливаються на повітрі. Молекулярна вага 129,6. Густина $3,55\text{ г/см}^3$. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 642 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч.

Сірчаноокислий нікель NiSO_4 – кристали смарагдово-зелених кольорів, які на повітрі легко вивітрюються, і втрачаючи воду, приймають білі кольори. Молекулярна вага 154,7. Густина $3,68\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 840°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 380 г/л, а при 100°C – 700 г/л.

Вуглекислий натрій Na_2CO_3 – порошок білих кольорів. Молекулярна вага 105,99. Густина $2,53\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 851°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 200 г/л, а при 100°C – 450 г/л.

Йодноватокислий натрій NaJO_3 – кристали жовто-коричневих кольорів. Молекулярна вага 197,9. Густина $4,28\text{ г/см}^3$. Розчинність у воді при 100°C дорівнює 300 г/л.

Хлористий свинець PbCl_2 – порошок сіруватих кольорів. Молекулярна вага 278,12. Густина $5,85\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 501°C , а кипіння 950°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 10 г/л, а при 100°C – 30 г/л.

Хлористий паладій PdCl_2 – порошок бурих кольорів. Молекулярна вага 213,5. Густина $3,5\text{ г/см}^3$. Добре розчинний у воді. Температура плавлення $67,8$ а кипіння 800°C .

Азотнокисла мідь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – кристали, що розпилюються синього кольору. Молекулярна вага 241,6. Плотність $2,05\text{ г/см}^3$. Температура плавлення $114,5^{\circ}\text{C}$. Розчинність у воді при 20°C рівна 1200 г/л, а при 100°C – 2400 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА и Ч.

Хлористе срібло AgCl – порошок білих кольорів. Молекулярна вага 143,34. Густина $5,56\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 455°C , а кипіння 1550°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/л, при 100°C – $2 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Азотнокисле срібло AgNO_3 – світлочутливі кристали білих кольорів. Молекулярна вага 169,89. Густина $4,35\text{ г/см}^3$. Температура плавлення 210°C , а кипіння – розкладання – 444°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 2000 г/л, а при 100°C – 9100 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА та Ч.

Бромисте срібло $AgBr$ – кристали білих кольорів. Молекулярна вага 187,80. Густина $6,47 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 434°C , а розкладання 700°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює $1 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$, а при 100°C – $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$.

Хлорне золото $AuCl_3$ – порошок жовто-червоних кольорів. Молекулярна вага 303,37. Густина $3,9 \text{ г/см}^3$. Розкладається при температурі вище 200°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 680 г/л .

Ціаністий калій KCN – білі кристали, добре розчинні у воді. Молекулярна вага 65,11. Густина $1,52 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 635°C . Розчинний у воді.

Хлористий калій KCl – порошок або гранули білих кольорів. Молекулярна вага 74,56. Густина $1,99 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 768°C , а кипіння 1417°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 340 г/л , а при 100°C – 560 г/л .

Залізосинеродистий калій $K_3Fe(CN)_6$ – рубіново-червоні кристали. Молекулярна вага 329,27. Густина $1,89 \text{ г/см}^3$. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 440 г/л , а при 100°C – 775 г/л . Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА та Ч.

Залізистосинеродистий калій $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ – прозорі кристали жовтогарячого кольору. Молекулярна вага 422,42. Густина $1,85 \text{ г/см}^3$. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 278 г/л , а при 100°C – 900 г/л .

Фосфорнокислий амоній двохзаміщений $(NH_4)_2HPO_4$ – кристалічний порошок білих кольорів. Молекулярна вага 132,07. Густина $1,62 \text{ г/см}^3$. Розчинність у воді при 10°C дорівнює 100 г/л , а при 20°C – 690 г/л .

Вуглекислий калій K_2CO_3 – тонкий або зернистий порошок білих кольорів. Молекулярна вага 138,21. Густина $2,4 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 891°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 1000 г/л , а при 100°C – 1550 г/л . Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА і Ч.

Надсірчаноокислий калій $K_2S_2O_8$ – кристалічний порошок білих кольорів. Молекулярна вага 270,33. Густина $2,48 \text{ г/см}^3$. Розкладається при температурі вище 100°C . Розчинність у воді при 20°C дорівнює 53 г/л . Випускається двох марок: ЧДА і Ч.

Азотистоокислий натрій Na_2NO_3 – кристали білих кольорів з жовтуватим відтінком. Молекулярна вага 69. Густина $2,17 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 271°C . Розкладається при температурі 320°C . Розчинність при 20°C дорівнює 845 г/л , а при 100°C – 1630 г/л .

Хлористий цинк $ZnCl_2$ – білі сильно гігроскопічні кристали. Молекулярна вага 136,29. Густина 2,9 г/см³. Температура плавлення 313°C, а кипіння 732°C. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 3000 г/л, а при 100°C – 6000 г/л.

Трьохфториста сурма SbF_3 – порошок білих кольорів. Молекулярна вага 178,76. Густина 4,38 г/см³. Температура плавлення 292°C, а кипіння 319°C. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 4000 г/л, а при 100°C – 5600 г/л.

Азотнокислий амоній NH_4NO_3 – кристалічний порошок білих кольорів. Молекулярна вага 80,50. Густина 1,73 г/см³. Температура плавлення 169,5°C, а розкладання 190°C. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 1700 г/л, а при 100°C – 10000 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА і Ч.

Азотнокислий вісмут $Bi(NO_3)_3$ – прозорі кристали білих кольорів. Молекулярна вага 485,11. Густина 2,83 г/см³. Температура плавлення 30°C, а кипіння – 80°C. Випускається двох марок ЧДА й Ч.

Хлористий амоній NH_4Cl – кристалічний порошок білих кольорів, добре розчинний у воді. Молекулярна вага 53,49. Густина 1,54 г/см³. При нагріванні не плавиться, а виганяється при температурі вище 100°C. Одержують при виробництві соди з повареної солі аміачним способом. Випускається двох сортів, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,5 і 99,0%, а вміст хлористого натрію не перевищує 0,05 в 0,1%.

Хлористе олово $SnCl_2$ – голчасті кристали жовтуватих кольорів, окисляють легко на повітрі й добре розчинні у воді. Молекулярна вага 189,61. Густина 3,3 г/см³. Температура плавлення 257°C, а кипіння – 652°C. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 800 г/л, а при 100°C – 3000 г/л.

Мідний купорос $CuSO_4$ – кристали синіх кольорів, які при нагріванні втрачають частину своєї води й переходять послідовно в трьох і одноводну сірчанокислу мідь. Молекулярна вага 159,01. Густина 3,6 г/см³. Температура плавлення 200°C, а розкладання 650°C. Розчинність у воді при 20°C дорівнює 207 г/л, а при 100°C – 754 г/л.

5.4. ТРАВІЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ ОБРОБКИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

У загальному циклі виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем однією з найважливіших і багаторазово повторюваних операцій є травлення - хімічне або електрохімічне розчинення частини вихідного оброблюваного напівпровідникового матеріалу, засноване на окислюванні його поверхні й наступному видаленні окислів, що утворилися. Травлення застосовують для видалення порушеного шару напівпровідникового матеріалу, що залишається на поверхні пластин після механічної обробки (різання, шліфування, полірування), доведення товщини вихідної пластини до заданого розміру, очищення поверхні напівпровідникових матеріалів від забруднень і окислів, виявлення $p-n$ - переходів (рис. 5.1, а) і дислокацій (рис. 5.1 б), обмеження площі $p-n$ - переходів для зменшення зворотних струмів, одержання заданого рельєфу на поверхні пластин – лунок, мезаструктур і т.д. (рис. 5.1, в), а також проведення електрофізичних і структурних досліджень властивостей напівпровідникових матеріалів (рис. 5.1, г).

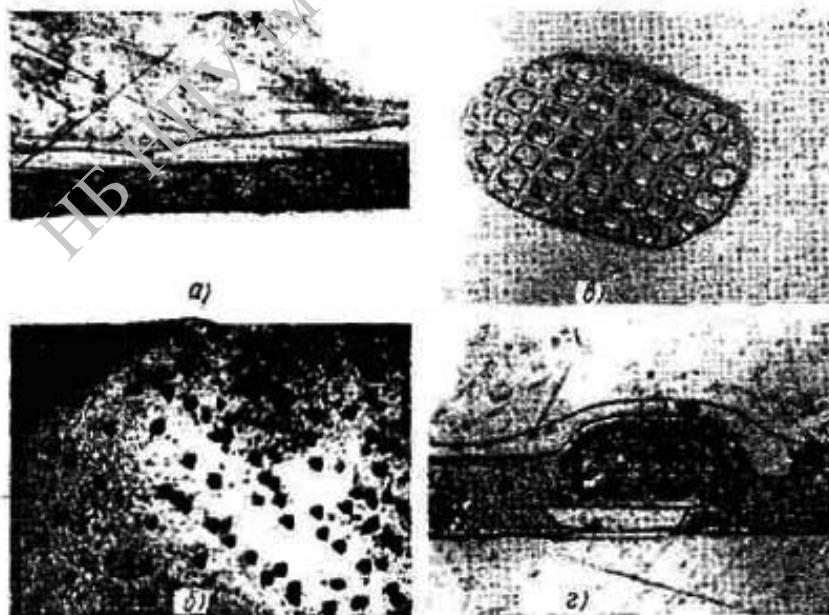


Рис.5.1. Хімічна обробка напівпровідникових пластин і кристалів для виявлення:

а) $p-n$ - переходів; б) дислокацій; в) заданого рельєфу; г) структури

Травники повинні містити речовину що є окислювачем, і речовину що є розчинником окислів, і звичайно складаються із чотирьох основних компонентів: окислювача, розчинника, сповільнювача хімічної реакції й прискорювача її. Крім того, у травник додають і інші хімічні речовини, які поліпшують процес травлення і якість травленої поверхні пластин і кристалів напівпровідникових матеріалів. Часто для проведення процесів травлення беруть не всі чотири компоненти, а тільки два з них: окислювач і розчинник, а для прискорення хімічної реакції травлення ванну із травником підігрівають.

Як окислювачі для більшості, напівпровідникових матеріалів використовують азотну кислоту HNO_3 і перекис водню (пергідроль H_2O_2), а як розчинники – плавикову кислоту (HF), воду (H_2O) і ін. Для вповільнення реакції застосовують оцтову кислоту ($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$), а для прискорення - бром Br , йод I_2 та ін.

До травників, що використовуються для хімічної обробки напівпровідникових матеріалів, пред'являють ряд вимог. Травник не повинен виділяти багато газів, тому що може відбутися їхня адсорбція на поверхні пластин і кристалів, і давати тверді нашарування, які можуть також осаджуватися на поверхні пластин і кристалів, а також ушкоджувати $p-n$ -переходи.

При виборі того або іншого травника варто враховувати такі фактори технологічного процесу, як орієнтація вихідних напівпровідникових пластин, швидкість травлення, глибина травлення, рельєфність малюнка травлення, подальше використання протравлених пластин, чистота обробки й дзеркальність протравленої поверхні, відсутність мікрорельєфу й ін. Особлива увага варто приділяти сполуці травників, використовуваних для виявлення $\rho - n$ - переходів, дислокацій, кристалічної структури, неоднорідності напівпровідникових матеріалів. Як правило, такі травники відрізняються від звичайних сполукою та процентним вмістом компонентів.

Розглянемо найбільше часто застосовувані в напівпровідниковій техніці травники для різних напівпровідникових матеріалів.

Травники для германію. Для травлення германія в напівпровідниковому виробництві використовують три види травників: кислотні, лужні й пергідролеві.

Кислотні травники – це суміші азотної, плавикової й оцтової кислот. У деяких з них для прискорення реакції вводиться бром.

Бром Br – червоно-бура легколетуча рідина з задушливим запахом. Атомна вага 79,904. Густина $3,12 \text{ г/см}^3$. Випускається трьох марок: ХЧ,

ЧДА й Ч, у яких вміст чистого бром у відповідно дорівнює 99,3, 99 і 98,5%. нелетучі речовини не перевищують 0,005, 0,015 і 0,03%, а органічні речовини (хлор, сульфати, йод) - 0,05%.

Нижче наведені деякі сполуки кислотних травників.

Травник 1 складається з 10 мл азотної, 5 мл плавикової й 10 мл оцтової кислот і використовується для обробки поверхонь, що збігаються із кристалографічними площинами (100). Час травлення вибирають у межах від 2 до 4 хв.

Травник 2 складається з 25 мл азотної, 15 мл плавикової, 15 мл оцтової кислот і 0,3 мл розчину бром у використовується для полірування поверхонь пластин і кристалів германію. Його можна також застосовувати для виявлення p - n -переходів. Час полірування 2 хв.

Травник 3 складається із суміші азотної, плавикової й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 5:5:3, і використовується для травлення кристалів і p - n - переходів на германію при кімнатній і підвищеній температурі. Максимальна робоча температура травника 70° С. Час травлення 2-3 хв.

Травник 4 складається із суміші азотної, плавикової й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 4:2:15, і використовується для виявлення дислокацій на германії. Час обробки германія в травнику від 20 с до 1 хв.

Травник 5 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 3:1, і використовується для хімічного очищення поверхні германія й виявлення p - n -переходів.

На рис. 5.2, а показана залежність швидкості травлення германія від концентрації травника із суміші азотної й плавикової кислот.

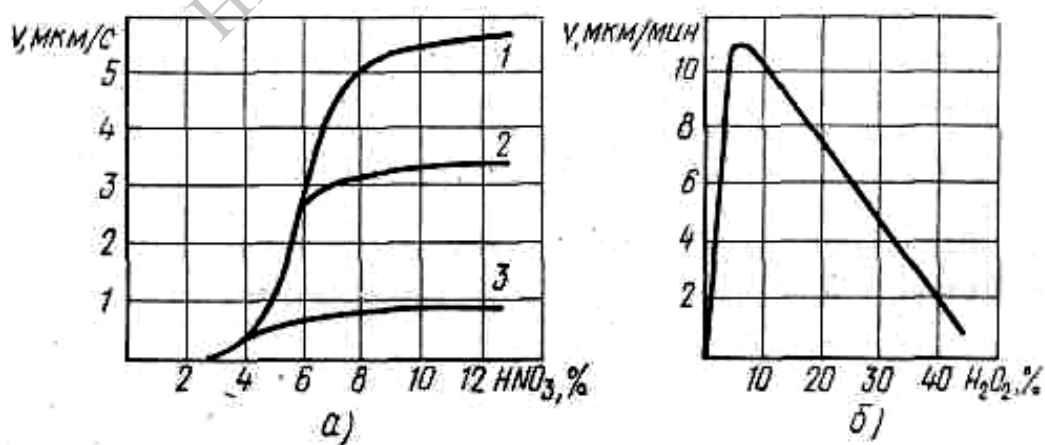


Рис. 5.2. Залежність швидкості травлення германія від концентрації:
а - травника, що складається із суміші азотної й плавикової кислот, 1 – 8% HF, 2 – 6% HF, 3 – 4% HF; б – пергідролу

Травник 6 складається з 5 мл азотної й 10 мл плавикової кислот, 5 мл води й 200 мг AgNO_3 і використовується для обробки поверхонь із орієнтацією (111), а також виявлення границь між зернами. Нормальний час обробки в травнику 1-2 хв. Необхідно відзначити, що срібло має тенденцію осаджуватися на поверхні германія, тому після травлення срібло необхідно видалити промиванням германієвих пластин і кристалів у ціанідах.

Травник 7 складається із суміші азотної, плавикової кислот і 10%-ного розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, узятих у співвідношенні 1:2:1, і дає дзеркальну поверхню германія. Швидкість травлення 5 мкм/хв.

Травник 8 складається з 10 мл азотної, 20 мл плавикової кислот і 5 мг PdCl_2 і дає блискучу поверхню германію. Час травлення 1-2 хв.

Травник 9 складається із суміші води, азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 5:5:1, і використовується для хімічної обробки кристалів з *p-n*-переходами. Час травлення 1-2 хв.

Травник 10 складається з 100 мл азотної, 50 мл плавикової, 100 мл оцтової кислот і 0,3 мл I_2 . Час травлення залежно від об'єкта травлення від 10 с до 1,5 хв.

Лужні травники. Деякі сполуки, які наведені нижче, є суміші лугів з водою та іншими добавками.

Травник 1 складається із суміші лугу NaOH або KOH з водою в співвідношенні 1:3 або 1:4 і використовується для контрольованого травлення товщини кристалів германію. Час травлення можна вибирати в широкому діапазоні від 1 до 10 хв. Температура травлення 30°C .

Травник 2 складається з 10 мл 10%-ного NaOCl і 100 мл H_2O і використовується для травлення пластин і кристалів германію, орієнтованих в площинах (111) і (100). Травник має низьку швидкість травлення, тому час обробки можна вибирати від 15 до 45 хв. Температура травлення 40°C .

Травник 3 складається з 10 мл 30%-ного розчину KOH , 5г $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ і 50 мл води й використовується для травлення й виявлення лінійної структури й границь зерен. Травлення проводять при температурі кипіння розчину протягом 1-2 хв.

Пергідролеві травники. Деякі сполуки, які наведені нижче, є суміші перекису водню з водою та іншими добавками.

Перекис водню H_2O_2 (у вигляді водяного розчину) прозора безбарвна рідина, що при тривалому зберіганні розкладається на воду та кисень. Молекулярна вага 34,01. Густина $1,46 \text{ г/см}^3$. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 30 - 35 і 29%, нелетучий залишок не перевищує 0,005, 0,01 і 0,04%, а сульфати, нітрати, фосфати, хлориди, залізо, миш'як і важкі метали втримуються в незначній кількостях (до 0,001%).

Травник 1 складається з 30%-го перекису водню. Травлення проводять при температурі $20-25^\circ \text{C}$ або при температурі кипіння. Після травлення германій має чисту матову поверхню. Цей травник застосовують для виявлення границь зерен, $p-n$ - переходів і для підготовки зразків германію до електрофізичних вимірів.

На рис. 5.2, б наведена залежність швидкості травлення германія від концентрації пергідролу.

Травник 2 складається із суміші перекису водню, води й плавикової кислоти, узятих у співвідношенні 1:4:1. Час травлення від 1 до 5 хв. Травник використовують (рис. 5.3) для травлення германієвих пластин і кристалів, що мають орієнтацію (100, 111 і ПО).

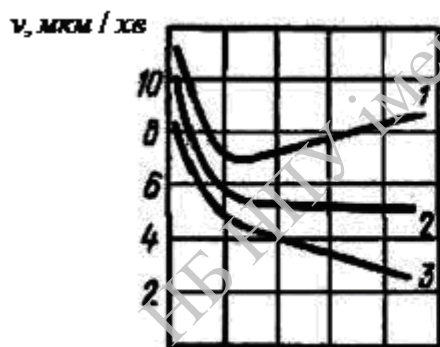


Рис. 5.3. Зміна швидкості травлення германію для різних кристалографічних площин: 1 – площина (110), 2 – площина (111), 3 – площина (100)

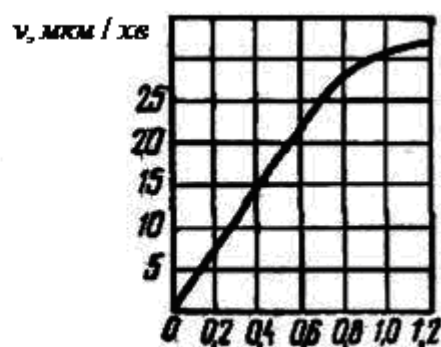


Рис. 5.4. Залежність швидкості розчинення германію в 30%-ному розчині пергідролу з різними добавками їдкового натрію

Травник 3 складається з 100 мл 3%-ний перекису водню й 8г NaOH. Температура травлення 70°C , а швидкість 5 мкм/хв. Цей травник використовують для контрольованого видалення матеріалу з поверхні германієвих пластин і кристалів.

На рис. 5.4 показана залежність швидкості розчинення германію в 30% пергідролі з різними добавками їдкою натру.

Травники для кремнію. Для травлення кремнію в напівпровідниковому виробництві використовують два види травників: кислотні і лужні. Розглянемо найбільш уживані сполуки травників та їхні властивості.

Кислотні травники для кремнію також є суміші азотної, плавикової й оцтової кислот. У деякі травники додають бром.

Травник 1 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 3:1, є поліруюча й дзеркальна поверхня кремнію. Температура травлення не повинна перевищувати 30–40°C. Час травлення 15 с. На рис. 5.5. показана залежність швидкості травлення кремнію від співвідношення азотної й плавикової кислот.

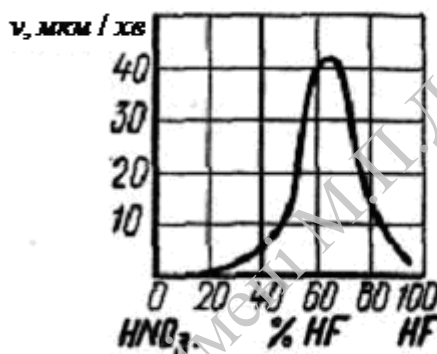


Рис. 5.5 Залежність швидкості травлення кремнію від співвідношення азотної та плавикової кислот

Травник 2 складається із суміші азотної, плавикової і оцтової кислот, узятих у відношенні 3:1:9, і застосовуються для хімічної обробки пластин і кристалів кремнію, орієнтованих за будь-якими кристалографічними площинами. Температура травлення не повинна перевищувати 25°C. Час травлення залежно від вимог обробки вибирають від декількох хвилин до 2–3 ч.

Травник 3 складається із суміші азотної, плавикової й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 5:3:3, і використовується для повільного хімічного полірування кремнію, а також виявлення двійників і двійникових ділянок, *p-n* - переходів і дислокацій (рис. 5.6). Температура травлення 25–30° С. Час травлення 5– 45 хв.

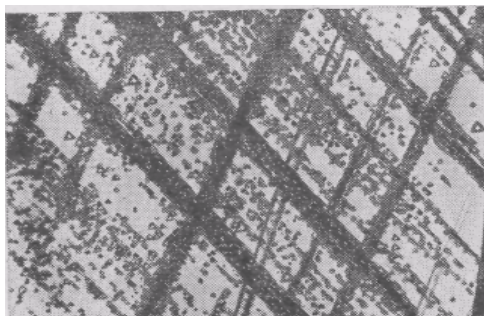


Рис. 5.6. Структура поверхні кремнію (111) з виявленими дислокаціями

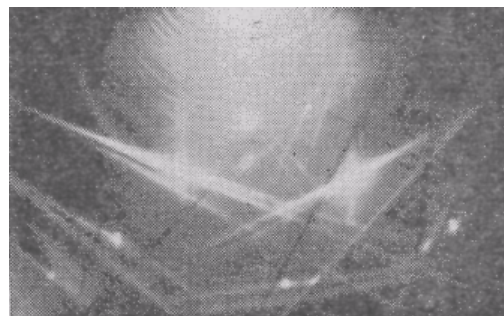


Рис. 5.7. Електронограма поверхні кремнію після травлення в кислотному травнику та промивання

Травник 4 складається із суміші азотної, плавикової й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 2:9:4, і використовується для хімічної обробки кристалів кремнію з $p-n$ - переходами й омічними контактами. Температура травлення 20-25°C. Час травлення вибирають виходячи з вимог конкретного технологічного процесу обробки.

На рис. 5.7 наведена електронограма поверхні кремнію після травлення кислотним травником і промивання.

Травник 5 складається з 20 мл азотної, 30 мл плавикової й 10 мл оцтової кислот, а також 0,1 мл розчину бромиду, 10 мл води й 1 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і використовується для виявлення крайових і змішаних дислокацій на всіх кристалографічних площинах кремнієвих пластин. Застосовується для швидкої оцінки щільності дислокацій за ямками травлення.

Травник 6 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 1:500, і використовується для фарбування окремих частин кремнієвого кристала. Травлення проводять при локальному висвітленні місця, на яке попередньо нанесений травник. Якщо крапля травника нанесена на поверхню кремнієвого кристала з різними ділянками провідності, ділянка p - типу темніє сильніше, ніж ділянка n - типу.

Травник 7 складається з 50 мл розведеного розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, у який додають 2–3 краплі плавикової кислоти, і використовується для виявлення границі $p-n$ - переходу на кремнієвому кристалі, освітленому білим світлом. Виявлення $p-n$ - переходу відбувається в результаті осідання міді на ділянку кремнію з більш низьким питомим опором.

Лужні травники являють собою розчини NaOH або KOH з концентрацією від 1 до 30% і використовуються для одержання шорсткуватої поверхні кремнієвих пластин і кристалів.

Травник 1 є 30%-ний розчин NaOH або KOH, швидко виявляє структурні деталі й простий у застосуванні. Температура травлення 50–100°C. Час травлення 1-5 хв. Для зменшення швидкості травлення концентрація розчинів NaOH і KOH може бути зменшена до 5-10%.

Травник 2 складається з 20 мл 4%-ного NaOH і 10 мл 40%-ного NaOCl і використовується для готування зразків кремнію для електронної мікроскопії. Температура травлення 80°C. Час травлення вибирають залежно від умов роботи.

Травники для антимоніду індію.

Травник 1 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 1:1, і є поліруючим для кристалографічних площин антимоніду індію з орієнтацією (111) і (НО). Температура травлення 25–30° С. Час травлення 2-5 с.

Травник 2 складається із суміші азотної й плавикової кислот і води, узятих у співвідношенні 5:5:2, і застосовується для обробки пластин і кристалів антимоніду індію, орієнтованих в кристалографічній площині (100). Температура травлення 30°C.

Травник 3 складається із суміші азотної, плавикової, оцтової кислот і води, узятих у співвідношенні 5:3:1:1 і використовується для селективного травлення. Температура травлення 25° С. Час травлення 20 с.

Травник 4 складається із суміші плавикової кислоти, перекису водню й води, узятих у співвідношенні 1:1:4 і використовується для травлення кристалів, орієнтованих в площині (111). Температура травлення 50–70° С. Час травлення 5–10 с.

Травники для антимоніду галію.

Травник 1 складається із суміші азотної й плавикової кислот і води, узятих у співвідношенні 1:1:1, і використовуються для травлення кристалів, орієнтованих по площині (111). Температура травлення 30°C. Час травлення 1-2 хв.

Травник 2 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 9:5 і використовується для полірування антимоніду галію. Температура травлення 25°C. Час травлення 2-3 хв.

Травник 3 складається із суміші соляної кислоти, перекису водню й води, узятих у співвідношенні 1:1:2 і використовується для виявлення форми ямок травлення. Травник має різні швидкості травлення по кристалографічних площинах (111) і (100).

Травники для арсеніду галію. Травник 1 складається із суміші 5%-ного NaOH і 30%-ний перекису водню, узятих у співвідношенні 5:1, і використовується для видалення напівпровідникового матеріалу з поверхні кристалів зі швидкістю 10–15 мкм/хв. Температура травлення 40–60° С. Час травлення 3-5 хв.

Травник 2 складається із суміші азотної й соляної кислот і води, узятих у співвідношенні 2:2 і використовується для травлення кристалів з орієнтацією (111). Температура травлення 25–30° С. Час травлення до 10 хв.

Травник 3 складається із суміші азотної й плавикової кислот і 1%-ного розчину AgNO₃, узятих у співвідношенні 5:1:10 і використовується для малих швидкостей хімічної обробки кристалів. Температура травлення 25–30°С. Час травлення від 30 с до 1,5 хв.

Травник 4 складається із суміші азотної й плавикової кислот і води, узятих у співвідношенні 3:1:2, є поліруючим і використовується для обробки *p-n* - переходів. Температура травлення 25°С. Час травлення 30–40 с.

Травник для арсеніду індію. Складається із суміші азотних, плавикових, оцтової кислот і бром, узятих у співвідношенні 10:3:3:0,01. Температура травлення 25° С. Час травлення до 5 с.

Травник для фосфіду індію. Складається із суміші 0,4-мольного розчину заліза в нормальному розчині соляної кислоти й використовується для травлення напівпровідникових кристалів, орієнтованих в площині (111). Температура травлення 25°С. Час травлення 1–1,5 хв.

Травник для антимоніду алюмінію. Травник складається із двох сполук: перший включає суміш плавикової кислоти, перекису водню й води, узятих у співвідношенні 1:1:1, а другий – із суміші соляної й азотної кислот, узятих у співвідношенні 1:1. Травлення напівпровідникових кристалів спочатку проводять у першій сполуці при температурі 25° С у плин 1 хв., а потім – у другому при тієї ж температура протягом 2–3 с.

Травники для карбїду кремнїю.

Травник 1 розплавлений луг NaOH або KOH і використовується для хїмічної обробки пластин і кристалів. Температура травлення 900°C. Час травлення 2-3 хв.

Травник 2 є розплавленою бурою. Температура травлення 1000°C. Час травлення 2-3 хв. Після травлення залишки бури видаляють, промиваючи кристали в лузі.

Травник 3 є розплавлений Na₂O₂ і використовується для швидкого видалення напівпровідникового матеріалу. Швидкість травлення при температурі 900°C дорівнює 1 мг/см² · хв, а при температурі 500°C— 0,1 мг/см² · хв.

Травник 4 є розплавлена сіль Na₂CO₃. Температура травлення 900°C. Швидкість травлення 0,1 мг/см² · хв.

Травник 5 є розплавлена сіль K₂CO₃. Температура травлення 1000°C. Швидкість травлення 0,2 мг/см² · хв.

Травник 6 є суміш розплавлених солей K₂CO₃ і Na₂CO₃, узятих у співвідношенні 3:1. Температура травлення 1000°C.

Травник 7 є суміш розплавлених солей K₂CO₃ і Na₂CO₃, узятих у співвідношенні 2:1. Температура травлення 900°C.

Травники для фосфїду галїю.

Травник 1 складається із суміші азотної й соляної кислот, узятих у співвідношенні 1:1, і використовується для хїмічного полірування кристалів. Температура травлення 25°C. Швидкість травлення 0,5 мг/см² · хв.

Травник 2 складається із суміші азотної й плавикової кислот, узятих у співвідношенні 1:1, і використовується для хїмічного полірування кристалів. Швидкість травлення при кімнатній температурі 0,2 мг/см² · хв.

Травник 3 складається із суміші азотної, плавикової й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 5:5:3, і використовується як селективний травник для виявлення дислокацій. Швидкість травлення 0,05 мг/см² · хв. Дислокації на поверхні напівпровідникової пластини виявляються при травленні протягом декількох годин.

Травник 4 є розплавлений луг NaOH і використовується для селективного травлення кристалів. Температура травлення 95°C. Час травлення 3-5 хв.

Травники для сульфїду кадмію.

Травник 1 складається із суміші соляної кислоти й розчину тиомочовини (100 г/л), узятих у співвідношенні 1:3 і використовується для виявлення дислокацій на базисній грані кристалів. Температура травлення 60°C. Час травлення 1-10 хв.

Травник 2 складається із суміші 1 мл сірчаної кислоти, 100 мл води й 0,08 г Cr_2O_3 і використовується для селективного травлення й виявлення кристалографічних площин. Температура травлення 80°C. Час травлення 5-10 хв.

Травники для сульфїду свинцю.

Травник 1 складається із суміші азотної, соляної й оцтової кислот, узятих у співвідношенні 10:30:1 і використовується для хімічного полірування кристалів. Температура травлення 50°C. Час травлення 1-2 хв. Після травлення кристали промивають 10%-ною оцтовою кислотою.

Травник 2 є концентрована азотна кислота й використовується для швидкого видалення напівпровідникового матеріалу. Робоча температура травника 70°C. Час травлення 30-40 с.

Травник 3 складається з 10 мл HCl і 40 мл розчину тиомочовини й використовується для виявлення дислокацій. Температура травлення 50°C. Час травлення 2-3 хв.

5.5 ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

У напівпровідниковій техніці знаходить застосування електрохімічна обробка напівпровідникових матеріалів. При проходженні струму від напівпровідника до електроліту відбувається розчинення вихідного напівпровідникового матеріалу, що служить анодом. Оскільки величину струму, що проходить легко контролювати, електрохімічні методи обробки є дуже зручними, гнучкими й перспективними. Електрохімічними методами можна виконувати безліч різних операцій: труїти й полірувати пластини й кристали

напівпровідникових матеріалів, виявляти *p-n*-переходи, досліджувати структуру матеріалу й неоднорідність розподілу домішки в ньому, надавати кристалу або пластині найрізноманітнішу геометричну форму. Швидкість електрохімічної обробки можна збільшувати, підвищуючи температуру електроліту, а також додатковим локальним підсвічуванням оброблюваних ділянок напівпровідникового кристала.

Вибір електролітів для травлення германію варто починати з найбільш простих, таких, як водянні розчини лугів. Звичайно при виборі прагнуть уникнути взаємодії електроліту з тими матеріалами, які можуть бути занурені в нього разом з напівпровідниковим кристалом, що піддають травленню. Для травлення кремнію найбільш широке застосування знайшли електроліти на основі плавикової кислоти з добавками органічних сполук. Для травлення напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ застосовуються більш складні електроліти.

Розглянемо сполуки й властивості електролітів, які використовуються для обробки напівпровідникових матеріалів і сполук.

Електроліти для травлення германію.

Електроліт 1 є 10%-ний розчин лугу NaOH. Анодом є зразок германію, а катодом – германієвий стрижень. Густина струму 160 мА/см². Час травлення при кімнатній температурі 1 хв.

Електроліт 2 складається з 300 г/л розчину $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 г/л H_3BO_3 і декількох крапель соляної кислоти. Анодом служить зразок германію, а катодом – нікелевий стрижень. Величина *pH* розчину дорівнює одиниці. Густина струму 230 мА/см². Час травлення при кімнатній температурі 2-3 хв.

Електроліт 3 складається з 2,5 г CrO_3 , 5 мл HNO_3 і 20 мл води. Анодом служить зразок германію, а катодом – германієвий стрижень. Густина струму 10 мА/см². Час травлення при кімнатній температурі 1,5-2 хв.

Електроліт 4 є 10%-на кислота H_3PO_3 . Анодом є зразок германію, а катодом – германієвий стрижень. Густина струму дорівнює 10 мА/см². Час травлення при кімнатній температурі 1–2 хв.

Електроліти для травлення кремнію.

Електроліт 1 є суміш плавикової кислоти з органічними гідроксилвміщуючими сполуками (спирт, гліцерин, гліколь і ін.) у співвідношенні 1:10. Анодом служить пластина кремнію, а катодом –

платиновий стрижень. Густина струму $0,05 \text{ A/cm}^2$. Час травлення при кімнатній температурі 2-3 хв.

Електроліт 2 є 10%-ний розчин концентрованої плавикової кислоти в етиловому спирті зі вмістом води до 20%. Густина струму може змінюватися від $0,01$ до $0,1 \text{ A/cm}^2$. Час травлення вибирають експериментально залежно від величини щільності струму.

Електроліт 3 є $0,2-0,4$ – нормальний розчин NaF , у який додають таку кількість HF , щоб pH розчину був рівний 3. Густина струму вибирають у діапазоні $0,05-0,15 \text{ A/cm}^2$. Час травлення залежить від обраної щільності струму.

Електроліти для травлення напівпровідникових сполук.

Електроліт 1 складається із суміші HClO_4 , оцтового ангідриду й води, узятих у співвідношенні 10:40:2 і використовується для травлення антимоніду індію. Травлення проводять при температурі 50°C і щільності струму 50 mA/cm^2 .

Електроліт 2 складається із суміші перхлорної і оцтової кислот, узятих у співвідношенні 8:2 і використовується головним чином для травлення арсеніду галію. Температура травника не повинна перевищувати 50°C , а сам травник не повинен стикатися з вуглецевміщуючими речовинами. Густина струму $0,25 \text{ A/cm}^2$.

Електроліт 3 – це розведений водяний розчин NaCl і NaNO_2 і використовується для травлення арсеніду галію. Травлення проводять при температурі 40°C і щільності току 60 mA/cm^2 .

Електроліт 4 складається із суміші азотної, плавикової і оцтової кислот, узятих у співвідношенні 5:5:3, і використовується для травлення карбіду кремнію. Густина струму $0,2-0,25 \text{ A/cm}^2$. Час травлення при кімнатній температурі 2-3 хв.

Електроліт 5 – є 5%-ний розчин плавикової кислоти в спирті й використовується для травлення фосфіду галію. Густина струму $0,05 \text{ A/cm}^2$. Температура травлення не вище 35°C .

Електроліт 6 – це 40%-ний водяний розчин лугу KOH використовується для травлення арсеніду галію. Густина струму рівна $0,15 \text{ A/cm}^2$. Температура травлення не вище 40°C .

5.6. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОМИВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛАСТИН І КРИСТАЛІВ

У процесі виготовлення напівпровідникових приладів напівпровідникові пластини й кристали проходять послідовні технологічні операції різання, шліфування, полірування й травлення, кожна з яких вносить певний вид забруднень. Джерелами забруднень можуть бути змащування, олоджуючі рідини, абразивні частки, пил, остатки лугів, кислот і солей, а також різноманітні гази. Всі види забруднень можна розбити на п'ять основних груп:

- механічні (металева крихта, ворсинки, абразивні частки, пил і ін.);
- органічні (змащування, віск, парафін, масло, компаунди і ін.);
- іонні (солі, кислоти, луги);
- хімічні (окисні, сульфідні, нітридні й інші плівки);
- газоподібні (гази, пари, суміші).

Для очищення поверхонь напівпровідникових пластин і кристалів технологічний процес повинен складатися з послідовних операцій, кожна з яких призначена для видалення одного або декількох видів забруднень. Для видалення хімічних забруднень використовують матеріали, продукти взаємодії яких з поверхнею пластин і кристалів легко віддаляються при наступній обробці. Адсорбовані на поверхні пластин і кристалів залишкові органічні забруднення видаляють сполуками, які руйнують молекули цих забруднень із утворенням летучих продуктів. Сольові забруднення видаляють, промиваючи пластини й кристали дуже чистою деіонізованою водою в спеціальних пристроях із проточним або фонтануючим струменем. Для повного промивання напівпровідникових пластин і кристалів використовують кислоти, розчинники, дистильовану й деіонізовану воду.

Розчинники. До розчинників відносять органічні сполуки або їхні суміші, здатні розчиняти жири, масла, воски, природні й синтетичні смоли, каучук, нітроцелюлози, алкалоїди й багато інших органічних речовин. Органічні розчинники мають високу здатність очищення деталей напівпровідникових приладів від різних забруднень. Важливими їхніми властивостями є: температура кипіння, температура займання, чистота й токсичність. Найбільше часто в

напівпровідниковому виробництві використовують суміші вуглеводів (бензин, лігроїн, гас, сольвент, скипидар і ін.), індивідуальні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол і ін.) спирти (метиловий, етиловий, пропиловий, бутиловий, аміловий, циклогексанон і ін.), ефіри (метиловий, етиловий, бутиловий), ефіри оцтової кислоти (ацетати), аміни (діметиламін, діетиламін, етаноламіни та ін.), кетони (ацетон, метилетилкетон, циклогексанон і ін.), сірковуглець, хлорорганічні сполуки (чотирьоххлористий вуглець, дихлоретан, трихлорметан, хлороформ та ін.).

Органічні розчинники, за винятком хлорорганічних сполук, легко запалюються, багато з них мають високу летючість і їхні пари можуть утворювати з повітрям вибухонебезпечні суміші, робити шкідливу дію на організм людини, а в деяких випадках викликати отруєння. Тому до органічних розчинників варто ставитися з особливою обережністю: зберігати й перевозити в герметичній тарі, працювати тільки з витяжною вентиляцією.

Розглянемо основні фізико-хімічні властивості органічних розчинників.

Бензин авіаційний – рідина, що одержується прямою перегонкою або каталітичним крекінгом нафти з добавками високоякісних компонентів, етилової рідини й антиокислювача. Авіаційний бензин випускається чотирьох марок: Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115 і Б-70, де цифри в чисельнику позначають октанове число, а в знаменнику – сортність. Теплота згоряння бензину 10300 ккал/кг.

Бензин – розчинник. Вузька легкокипуча фракція бензину прямої перегонки нафти. Випускається двох марок: БР-1 (“Калоша”) і БР-2. Густина при температурі 20°C дорівнює 0,73 г/см³. Температура початку перегонки 80°C. При температурі 120°C переганяється 98% об’єму. Величина залишку після перегонки не перевищує 1,5%, а вміст ароматичних вуглеводнів дорівнює 3%.

Лігроїн C₆H₁₄ – C₈H₁₈ – безбарвна або жовтувата прозора легко займиста рідина (проміжна фракція між бензином і гасом), одержувана при перегонці нафти. Октанове число 54. Температура початку перегонки 145°C. У температурному інтервалі від 145 до 150°C переганяється 12% об’єму, при температурі вище 200° С – 90%, при температурі 230°C – 98%.

Бензол C_6H_6 – безбарвна прозора легко займиста рідина з характерним запахом. Молекулярна вага 78,11. Густина при 20°C рівна 0,879 г/см³. Показник заломлення 1,5011. Температура перегонки при тиску 760 мм рт. ст. дорівнює 79,6°C, а температура кристалізації 5,3–5,5°C. Випускається двох марок: ХЧ і ЧДА, у яких вміст тіофену й сірковуглецю не перевищує 0,0001%, а нелетучий залишок – 0,001 і 0,002%.

Толуол C_7H_8 – безбарвна прозора легко займиста рідина з характерним запахом. Толуол не розчинний у воді й розчинний в ацетоні. Змішується в будь-яких співвідношеннях зі спиртом і ефіром. Утворює із повітрям вибухонебезпечні суміші. Викликає подразнення нервової системи. Молекулярна вага 92,14. Температура перегонки при тиску 760 мм рт. ст. 110°C. У цьому температурному інтервалі переганяється до 95% толуолу. Густина при 20°C дорівнює 0,866 г/см³. Показник заломлення 1,495. Нелетучий залишок не перевищує 0,001%, а вміст домішок невеликий: сірки 0,0005%, бромю 0,02%, вологи 0,03%.

Спирт етиловий ректифікований C_2H_5OH – прозора безбарвна рідина без сторонніх часток. Залежно від ступеня очищення випускається трьох сортів: “Екстра”, “Вищого очищення”, “Першого сорту”, у яких вміст чистого продукту коливається від 96 до 96,5%. Вміст альдегідів в 1 л. безводного спирту не перевищує відповідно для кожного сорту 2; 4 і 10 мг, вміст вільних кислот – 12, 15 і 20 мг, вміст ефірів 25, 30 і 50 мг. молекулярна вага 46,07. Густина 0,78.

Спирт етиловий синтетичний – прозора безбарвна рідина, що не містить механічних домішок і одержувана гідратацією етилену. Залежно від ступеня очищення випускається двох сортів: “Очищений” і “Технічний”, у яких вміст чистого етилового спирту відповідно дорівнює 95 і 92%, кислот 10 і 15 мг/л, а альдегідів - 0,05 і 1%, а сухий залишок не перевищує 10 мг/л. Кількість складних ефірів в 1 л однаково для двох сортів і дорівнює 250 мг.

Спирт етиловий технічний гідролізний – безбарвна прозора рідина без видимих механічних домішок, одержувана методом спиртового шумування цукрів, що утворилися при гідролізі деревини, рослинних відходів або сульфітному варінню целюлози. Вміст етилового спирту в робочому продукті дорівнює 94-95%, кількість кислот в 1 л не

перевищує 30 мг, ефірів - 200 мг, сухого залишку - 200 мг, альдегідів - 500 мг, метилового спирту - 0,1%, сивушного масла-0,1%.

Спирт метиловий CH_3OH – безбарвна, прозора легкокорухлива горюча рідина без механічних домішок, одержувана з деревини каталітичним відновленням окису вуглецю воднем при високій температурі (450°C) і тиску 250 кгс/см^2 або сухою перегонкою деревини, при якій метиловий спирт утвориться поряд з оцтовою кислотою, ацетоном і іншими продуктами. Молекулярна вага 32,04. Густина при 20°C дорівнює $0,79\text{ г/см}^3$. Температура початку перегонки при тиску 760 мм рт. ст. 64°C . В інтервалі температур від 64 до 67°C переганяється 99%. Показник заломлення 1,73. Метиловий спирт є отрутою. З дистильованою водою змішується в будь-яких пропорціях без помутніння.

Циклогексанон $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ – безбарвна рідина. Густина $0,89\text{ г/см}^3$. Температура кипіння 155°C . Температура самозапалювання пари у повітрі 495°C . Температурні межі вибуху насичених пар у повітрі: нижній 31°C , верхній 57°C . Концентровані межі вибуху пари у повітрі: нижній 36,7 мг/л, верхній 138,5 мг/л.

Ацетон CH_3COCH_3 – прозора безбарвна легкозаймиста рідина з характерним запахом. Змішується в будь-яких пропорціях з водою, спиртом і ефіром. Молекулярна вага 58,08. Густина при температурі 20°C дорівнює $0,79\text{ г/см}^3$. Температура кипіння при тиску 760 мм рт. ст. коливається від $55,5$ до 57°C . Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких вміст чистого ацетону відповідно дорівнює 99,5 і 99,0%, нелетучий залишок не перевищує 0,001 і 0,002%, а волога 0,5%.

Ацетон технічний відрізняється від звичайного фізико-хімічними нормами на чистоту продукту й вмістом домішок. Густина $0,79\text{ г/см}^3$. Температура кипіння $56,2$. Густина пари в повітрі 2,0. Температура спалаху 18°C . Температура самозапалювання пари у повітрі 465°C . Випускається двох марок А і Б, у яких вміст чистого ацетону відповідно дорівнює 99,5 і 98%, а нелетучого залишку 0,002 і 0,003%.

Чотирьоххлористий вуглець CCl_4 - безбарвна прозора рідина, нерозчинна у воді. Молекулярна вага 153,82. Температурний діапазон перегонки при тиску 760 мм рт. ст., при якому переганяється від 95, до 97% об'єму, лежить у межах від $75,5$ до $77,5^\circ\text{C}$. Густина при 20°C дорівнює $1,59\text{ г/см}^3$. Коефіцієнт переломлення 1,46. Розчинність у воді

при температурі 20°C дорівнює 0,8 г/л. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких величина нелетучого залишку дорівнює 0,0005%, вміст домішок не перевищує відповідно для трьох марок: альдегідів 0,0001%, 0,002%, 0,0003%; хлору 0,00005%, речовин, що реагують із йодом, 0,0016%, сірковуглецю 0,0002%, вологи 0,005%.

Дихлоретан $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ – безбарвна легкорухлива рідина без осаду й зважених часток. Випускається двох марок: А і Б, які характеризуються різними фізико-хімічними властивостями. Густина дихлоретана А при температурі 20°C и тиску 760 мм рт. ст. дорівнює 1,256 г/см³, а Б – 1,258 г/см³. Температура відгону лежить у межах від 82,5 до 84°C. Вміст води в дихлоретані А не перевищує 0,08%, а в Б – 0,12%. Температура кипіння 83,5°C. Густина пар по повітрю 3,4. Температура спалаху 9°C. Температура samozапалювання пар у повітрі 413°C. Температурні межі вибуху насичених пар у повітрі: нижній 8°C, верхній 312°C. Концентраційні межі вибуху пар у повітрі: нижній 250 мг/л, верхній 640 мг/л. Дихлоретан – сильна отруйна речовина – **отрута**.

Вода. Воду широко використовують у технологічних процесах виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем для промивання особливо чистих напівпровідникових кристалів, *p-n*-переходів і різних деталей корпусів приладів. Вода – безбарвна рідина без запаху й смаку є найпоширенішою речовиною в природі і являє собою хімічну сполуку: 11,2% водню й 88,8% кисню. Температура замерзання води 0°C, а кипіння 100°C. Найбільшу Густина, рівну 1 г/см³, вода має при 4°C і тиску 760 мм рт. ст. У воді розчинні, багато солей, окисли, кислоти й луги. При підвищених температурах вода реагує з багатьма металами.

В рідкому стані вода зустрічається в морях, океанах, ріках, озерах і підземних джерелах, у твердому – у вигляді льоду й снігу, а в газоподібному – у вигляді пари, хмар і туману. Вода входить до складу дуже багатьох мінералів і гірських порід, а також до складу кожного тваринного й рослинного організму. В загальному складі вода займає 3/4 земної поверхні. У процесі безперервного кругообігу в природі вода постійно забруднюється різного роду домішками: пилом, газами, хімічними елементами, мікроорганізмами. Природна вода ніколи не буває зовсім чистою, а тому не може бути використана в технологічних

процесах напівпровідникового виробництва. Очищають воду від механічних домішок фільтрацією через шар піску й гравію, а від мікроорганізмів - хлоруванням. Для подальшого очищення воду багаторазово переганяють. Така вода називається *дистильованою*.

У напівпровідниковій технології використовують особливо чисту воду: дистильовану (для попереднього промивання деталей і конструкцій) і деіонізовану (для промивання кристалів з $p - n$ - переходами).

Вода дистильована – прозора безбарвна рідина, що не має запаху, одержується багаторазовою перегонкою. Молекулярна вага 18,02. Концентрація водневих іонів від 5,4 до 6,6. Сухий залишок не перевищує 5 мг/л, а залишок після прожарювання - 0,05 мг/л. Вміст аміаку й амонієвих солей не більше 0,05 мг/л. Кількість домішок у вигляді сульфатів, хлоридів, нітратів кальцію й важких металів сірководневої групи й групи сірчастого амонію не перевищує 1 мг/л.

Деіонізована вода – особливо чиста вода, одержувана методом іонного обміну, сутність якого укладена в тім, що в гетерогенній системі вода – іоніт може відбуватися обмін іонами між водою й іонітом. У якості іонітів використовуються різні іонообміни смоли. У воді завжди є катіони заліза, міді, кальцію, магнію, натрію, калію та аніони хлоридів, сульфідів, бікарбонатів. Для очищення води від яких використовують так звані катіонітові (КУ-1, КУ-2, КУ-8-4с, КБ-4, КБ4П2) і аніонітові (АВ-16, АВ-17-8, ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АН-1, АВ-17-8-4с) смоли. - У виробництві напівпровідникових приладів застосовують воду двох марок: воду А, призначену для промивання пластин і кристалів з $p - n$ - переходами, і воду Б, призначену для обробки всіх інших елементів напівпровідникових приладів. Вода А має питомий опір при температурі 20°C від 7 до 20 Мом·см, а Б – не менш 1 Мом·см. Окислюваність у перерахуванні на кисень, що визначає вміст органічних домішок у воді А, дорівнює 1,3 мг/л, а Б – 2,5 мг/л. Вміст кремнієкислоти у перерахуванні на SiO_2 повинне бути для води А не більше $2 \cdot 10^{-6}\%$, а для Б – не більш $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Для одержання деіонізованої води А застосовують двоступінчаті установки, у яких дистильовану воду пропускають через катіонітову й аніонітову смоли при температурі 25°C.

Розглянемо основні катіонітові та іонітові смоли.

Смола КУ-1 – катіонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,3 до 2 мм. Окислення сухої смоли 9 мг O_2 /г. У товарному стані вологість 50%. Повна обмінна ємність сухої смоли 4 мг/г, а набубнявіння 2 мг/м. Набубнявіння у воді 1,15 - 1,8 мл/г. Стійка до кислот і органічних розчинників і нестійка до лугів і окислювачів. Має високу механічну міцність. Використовується для очищення дистильованої води від катіонів металів.

Смола КУ-2-8 – катіонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,3 до 1,5 мм. Окислення сухої смоли дорівнює 3 мг O_2 /г. У товарному стані вологість 50%. Повна обмінна ємність сухої смоли 4,5 мг/г, а набубнявіння 1,2 мг/г. Набубнявіння у воді 3 мл/г. Стійка до кислоти, лугів, окислювачів і органічних розчинників. Використовується для очистки і знесолювання води, а також уведення катіонів металів.

Смола КУ-2-8-4С – катіонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,4 до 1,5 мм. Окислення сухої смоли 1,5 мг O_2 /г. У звичайному товарному стані вологість від 45 до 65%. Повна обмінна ємність сухої смоли 4,7 мг/г, а набубнявіння 1,3 мг/г. Термостійкість 130°C. Набубнявіння у воді 3 мг/г. Стійка до кислот, лугів, окислювачів і органічних розчинників. Має високу механічну міцність. Використовується для одержання особливо чистої води марки А.

Смола КБ-4 – катіонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,3 до 2 мм. Окислення сухої смоли 3 мг O_2 /г. У товарному стані вологість 50%. Повна обмінна ємність сухої смоли 8,5 мг/г, а набубнявіння 1,7 мг/г. Використовується для очищення й зм'якшення води, а також для сорбції великих органічних іонів.

Смола КБ-4П-2 – катіонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,3-до 0,8 мм. Окислення 3 мг O_2 /г. У товарному, стані вологість 50%. Повна обмінна ємність сухої смоли 9,5 мг/г, а набубнявіння 1,35 мг/г. Використовується для знесолювання води у змішаному шарі й виведення катіонів металів.

Смола АВ-16 – аніонітова смола випускається у вигляді гранул, розміром от 0,3 до 2 мм. Окислення сухої смоли 1 мг O_2 /г. В товарному стані вологість 60%. Повна обмінна ємність сухої смоли 7 мг/г, а набубнявіння 0,15 мг/г. Стійка до окислювачів, лугів і кислот. Використовується для очищення води і видалення з неї слабких кислот.

Смола АВ-17-8 – аніонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,35 до 1,2 мм. Окислення сухої смоли $1\text{мгO}_2/\text{г}$. У товарному стані вологість від 40 до 60%. Повна обмінна ємність сухої смоли 3,4 мг/г, а набубнявівшої 0,4 мг/г. Терmostійкість 50°C . Набубнявіння сухої смоли у воді 3,3 мл/г. Стійка до кислот, лугів і окислювачів. Використовується для знесолення води у змішаному стані, а також для виведення мінеральних аніонів.

Смола ЕДЕ-10П – аніонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,4 до 1,8 мм. Окислення сухої смоли $1\text{мгO}_2/\text{г}$. У товарному стані має вологість 10%. Повна обмінна ємність сухої смоли 9 мг/г, а набубнявівшої 0,09 мг/г. Набубнявіння сухої смоли у воді 2,3 мл/г. Стійка до кислот і лугів. Використовується для очистки води від мінеральних аніонів.

Смола АН-2Ф – аніонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,3 до 1,6 мм. Окислення смоли $0,5\text{мгO}_2/\text{г}$. У товарному стані вологість 25%. Повна обмінна ємність сухої смоли 9 мг/г, а набубнявівшої 0,05 мг/г. Терmostійкість смоли невелика й становить $20\text{--}50^\circ\text{C}$. Набубнявіння сухої смоли у воді 1,5 мл/г. Стійка до кислот і лугів. Використовується для видалення з води аніонів добре дисоційованих кислот.

Смола АВ-17-8-4с – аніонітова смола випускається у вигляді гранул розміром від 0,4 до 1,2 мм. Окислення смоли дорівнює $1\text{мгO}_2/\text{г}$. У товарному стані вологість 40%. Повна обмінна ємність сухої смоли 3,4 мг/г, а набряклої 0,9 мг/м. Терmostійкість 60°C . Набубнявіння сухої смоли у воді дорівнює 2,5 мл/г. Стійка до кислот, лугів, окислювачів і органічних розчинників. Використовується для знесолення води й виведення мінеральних аніонів.

5.7. ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ З ХІМІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

У напівпровідниковому виробництві при хімічній обробці матеріалів широко використовують такі досить токсичні й шкідливі речовини, як кислоти, луги, солі, розчинники, при роботі з якими необхідно дотримуватись правил безпеки. Розглянемо основні заходи техніки безпеки при роботі з деякими хімічними матеріалами.

Плавикова й кремнефтористоводнева кислоти – шкідливі хімічні речовини, вдихання пари яких приводить до запалення верхніх дихальних шляхів і псуванню зубів. При попаданні цих кислот на шкіру й особливо під нігті виникають сильні опіки й довго не гояться рани. Дія фтору, виділюваного з кислот, викликає кашель, сухість у носі, чхання, печіння, роздратування дихальних шляхів. При тривалій роботі із фтором уражаються ясна. При отруєнні відчуваються болі в шлунку, печія й нудота. Фтористий водень, що виділяється з кислот, вражає нервову систему організму, слизисті оболонки верхнього відрізка дихальних шляхів. При гострому отруєнні спостерігаються також роздратування кон'юнктиви ока. З'являються рани на оболонці очей, носа, рота, ясен, що повільно гояться. При глибоких отруєннях спостерігається блювота, збуджений стан, судороги й ін.

Плавикова кислота, при попаданні на шкіру викликає опіки. Особливо сильний вплив вона спричиняє на пітну шкіру й головним чином на шкіру обличчя та рук. Дію плавикової кислоти можна відчутти не відразу, а через кілька годин.

Токсичні також фторвміщуючі солі плавикової й кремнефтористоводневої кислот, які в основному вражають центральну нервову систему. Гранично припустима концентрація солей фтористоводневої і плавикової кислот (у перерахуванні на HF) у повітрі робочої зони становить 1 мг/м^3 .

При роботі із фтором, плавиковою кислотою і її солями необхідна максимальна герметичність застосовуваних апаратів і устаткування, безперервність технологічного процесу, а також надійна й постійно діюча система приточно-витяжної вентиляції. При роботі необхідно захищати лице маскою із прозорого органічного скла, руки – тонкими

гумовими рукавичками, а передню частину тіла – полівінілхлоридним фартухом. При розливі кислоти треба обов'язково користуватися протигазом. У приміщенні, де працюють із плавиковою кислотою, повинні бути раковина й водопровідний кран. Якщо на рукавички потрапили краплі плавикової кислоти, їх варто промити, зняти, а руки ретельно вимити милом.

Роблячи першу (долікарняну) допомогу при отруєнні, потерпілому дають випити розчин хлористого кальцію, змішаний з паленою магнезією. При потрапленні в організм плавикової кислоти варто промити шлунок розчином танину. Якщо кислота потрапила на шкіру, треба не менш 10 хв. обмивати уражене місце водою, після чого обробити його марлею, а потім знову промити водою й накласти магнезіальну пов'язку з мазі, що містить 5 ч. паленої магнезії й 10 ч. вазеліну або гліцерину. При потрапленні плавикової кислоти в очі необхідно їх промивати спочатку теплою водою, а потім 2%-ним розчином двовуглекислої соди й закапати риб'ячий жир.

Азотна кислота при потрапленні на шкіру і в організм людини викликає такі ж дії, як і плавикова. Так, при потрапленні в шлунково-кишковий тракт спостерігаються сильні болі в животі, а також болісна блювота. При заковтуванні можливий спазм до задухи й набряк гортані. Потрапляючи в органи дихання, пари азотної кислоти викликає подразнення слизистих оболонок. Азотна кислота, що потрапила на шкіру, викликає опіки. Тому при роботі з азотною кислотою необхідно дотримуватися таких же запобіжних заходів, як при роботі із плавиковою. Наприклад, якщо азотна кислота потрапила на шкіру, то постраждалу ділянку необхідно обмити проточною холодною водою, а потім додати у воду слабкі луги (сода, мило, палену магнезію, крейду) і гарно вимити.

Оцтова кислота впливає на нервову систему і на слизисті оболонки верхніх дихальних шляхів. Пари оцтової кислоти можуть викликати не тільки місцеві (опіки й подразнення), але й загальне отруєння організму. При дії на шкіру 30%-них розчинів оцтової кислоти виникає почервоніння і сильний біль, з'являються біло-сірі плями. Регулярний вплив пари оцтової кислоти викликає захворювання носа, рота, гортані, бронхіти й кон'юктивіти. Гранично припустима концентрація оцтової кислоти в повітрі робочої зони становить 5 мг/м^3 .

Їдкі луги NaOH, KOH мають різку подразливу дію та викликають опіки. Вдихання пари лугів викликає чхання, першіння в горлі, болю в грудях, кашель. При ковтанні лугів відбувається опік слизистих оболонок рота, язика, стравоходу, шлунку й спостерігаються: сильний біль у роті та у стравоході, понос із домішкою крові, блювота (часто бурого або чорно-коричневого кольору), блідість обличчя, охолодження кінцівок, ослаблення серцевої діяльності, судороги, втрата свідомості. Потрапляння навіть незначних кількостей лугу в очі викликає сильний опік, різкий біль, сльозотечу, спазми вік. Луги, що потрапили на шкіру, викликають опіки й виразки.

При наданні першої допомоги необхідно промити уражену ділянку теплою водою, у яку додають кілька кристалів лимонної кислоти. Потерпілому дають тепле молоко з медом, кодеїн (0,015 г) і заспокійливі засоби: 2%-ний розчин броміду натрію (одну столову ложку) і 20-30 крапель настойки валеріани. При внутрішньому отруєнні змащують слизисту оболонку рота 1%-ним розчином новокаїну. Кожні 3-5 хв потерпілому дають по столовій ложці 1%-ного розчину лимонної або виннокам'яної кислоти (одна чайна ложка кислоти на 0,5 л води). Потерпілому можна дати крохмальний клейстер з додатком тих же кислот.

При враженні очей необхідно їх негайно ретельно промити водою протягом 10-30 хв, а потім в очі закачують декілька крапель 2%-ного розчину новокаїну або 0,5%-ного розчину дикаїну. Після надання першої допомоги постраждалого варто негайно відправити в медичний пункт для огляду лікарем, а робоче місце очистити від залишків лугу, продезинфікувати і промити водою.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які вимоги ставлять до хімічних матеріалів?
2. Які луги, кислоти й солі застосовують у напівпровідниковому виробництві?
3. Що таке травильні суміші, для яких цілей вони служать, і які вимоги до них ставлять?
4. З яких компонентів складаються травники?

5. У чому перевага кислотних травників перед лужними?
6. Яка особливість травників для карбїду кремнію?
7. У чому особливість електролітичного травлення?
8. Які види забруднень Ви знаєте?
9. Назвіть основні розчинники і їхні властивості?
10. Що таке дистильована й деїонізована вода і які її властивості?
11. За допомогою яких смол одержують особливо чисту деїонізовану воду?
12. Яких запобіжних заходів та правил техніки безпеки необхідно дотримуватися при роботі з хімічними речовинами.

НБ НІТУ імені М.П. Драгоманова

РОЗДІЛ 6

ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

6.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ

В електронній техніці, радіотехніці й приладобудуванні застосовують безліч різних діелектриків. За функціями, які виконуються в апаратурах і приладах, їх можна підрозділити на електроізоляційні й конденсаторні матеріали (пасивні діелектрики) і керовані матеріали (активні діелектрики) (рис. 6.1).

Електроізоляційні матеріали використовують для створення електричної ізоляції, що оточує струмоведучі частини електричних пристроїв і відокремлює один від одного елементи схеми або конструкції, що перебувають під різними електричними потенціалами.

Застосування діелектриків у конденсаторах дозволяє одержувати необхідні значення ємності, а в деяких випадках забезпечує певний характер залежності цієї ємності від зовнішніх факторів. Діелектрик конденсатора може запасати, а потім віддавати в ланцюг електричну енергію (ємкісний накопичувач). Іноді конденсатор використовують для поділу ланцюгів постійного й змінного струмів, для зміни кута фазового зрушення й т.д.

Деякі діелектрики застосовують як для створення електричної ізоляції, так і в якості конденсаторних матеріалів (наприклад, слюда, кераміка, скло, полістирольні й інші плівки). Але, вимоги до електроізоляційних і конденсаторних матеріалів істотно розрізняються.

Якщо від електроізоляційного матеріалу потрібна невисока відносна діелектрична проникність і великий питомий опір, то діелектрик конденсатора, навпаки, повинен мати підвищену ϵ й мале значення $\text{tg}\delta$.

Роль діелектрика в конденсаторі також не можна вважати активною, але конденсатор уже є функціональним елементом в електричній схемі.

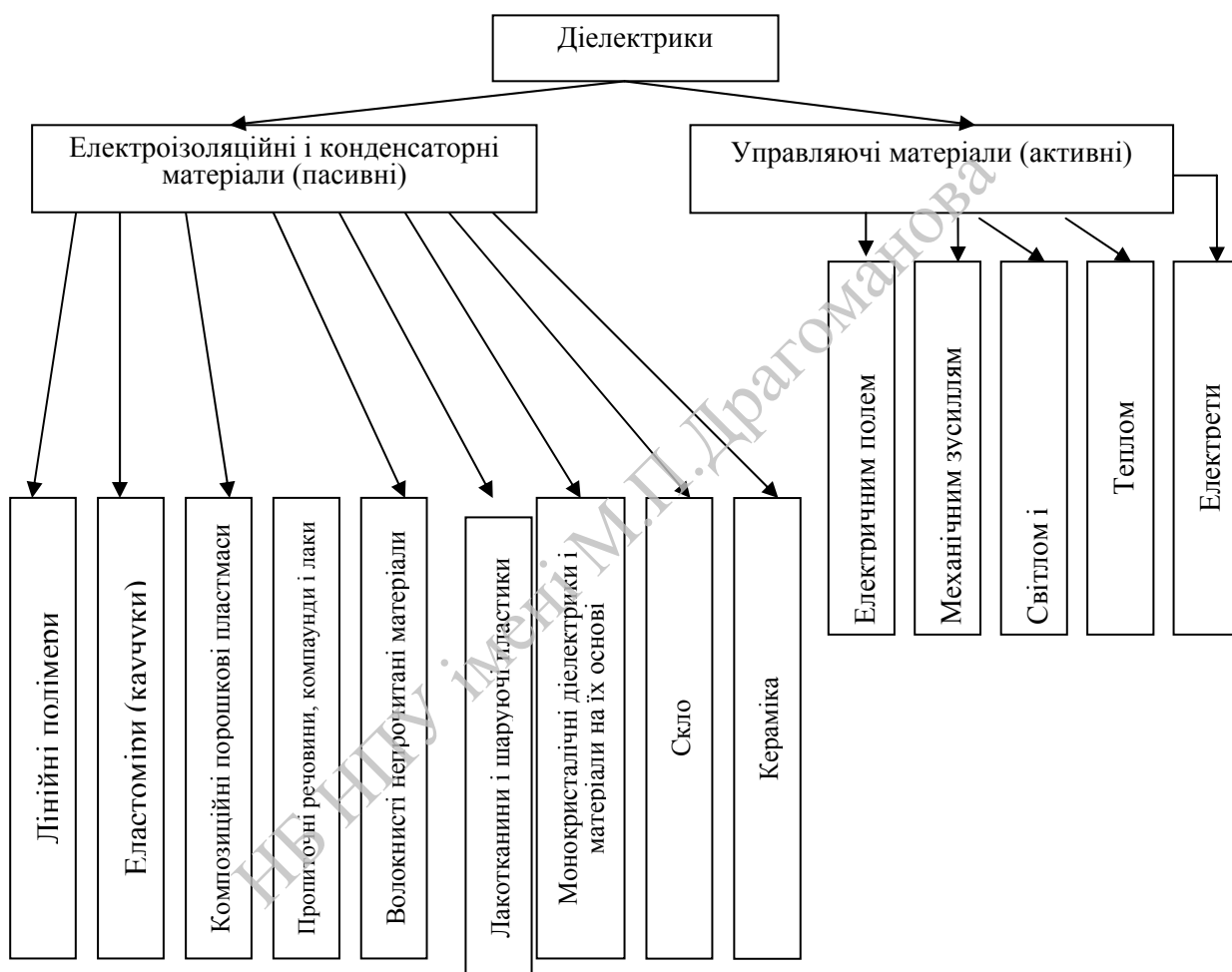


Рис. 6.1. Класифікація діелектриків

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

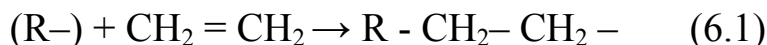
6.2. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО БУДОВУ Й ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

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

Реакцію утворення полімеру з мономерів називають полімеризацією. У процесі полімеризації речовина може переходити з газоподібного або рідкого стану в стан досить густої рідини або твердий стан. Реакція полімеризації не супроводжується відщипленням яких-небудь низькомолекулярних побічних продуктів; при цій реакції полімер і мономер характеризуються однаковою елементною сполукою. Полімеризація сполук з подвійними зв'язками, як правило, протікає за ланцюговим механізмом. Для початку ланцюгової реакції необхідно, щоб у вихідній інертній масі зародилися активні частки. У ланцюгових реакціях одна активна частка втягує в реакцію тисячі неактивних молекул, що утворять довгий ланцюг. Первинними активними центрами є вільні радикали й іони.

Радикали – це частини молекули, що утворюються при розриві електронної пари й утримуючий неспарений електрон (наприклад, метил $\text{CH}_3\cdot$, феніл $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, етилова група $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ і т.д.). Утворення первинних радикалів і іонів може відбуватися під дією теплоти, світла, різних іонізуючих випромінювань, каталізаторів, що вводять спеціально.

Розглянемо як приклад полімеризацію етилену ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), що у нормальних умовах перебуває в газоподібному стані. Припустимо, що ініціатором полімеризації є деякий вільний радикал $\text{R}\cdot$, який, має вільну валентність, а отже і велику реакційну здатність. Такий радикал приєднується до молекули етилену, розкриваючи подвійний зв'язок, і тим самим перетворює її в новий радикал із вільним валентним зв'язком на кінці:



Комплекс, що утворився, дуже активний і, в свою чергу, здатний приєднати нову молекулу з утворенням більш довгого радикалу. Реакція полімеризації триває доти, поки не виникне обрив полімерного ланцюжка. У реакційній системі поблизу від зростаючого полімерного ланцюга може виявитися інший вільний радикал або інший зростаючий полімерний ланцюг. Тоді відбувається з'єднання один з одним, і полімерний ланцюг припиняє подальший ріст:



Структурну формулу поліетилену можна записати в більш компактному вигляді:

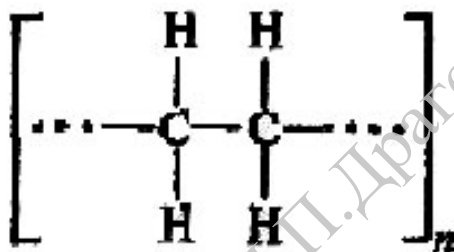


Рис. 6.2. Структурна формула поліетилену

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

В реальних умовах полімерні матеріали – це суміші речовин з різним ступенем полімеризації, так що практично можна говорити лише про середній ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації багато в чому визначає можливості застосування полімерів (лаки, пластмаси, плівки, волокна, скло).

Крім реакції полімеризації можуть бути більше складні випадки утворення високомолекулярної сполуки. Такою, наприклад, поліконденсація – реакція, пов'язана з перегрупуванням атомів полімерів і виділенням зі сфери реакції води або інших низькомолекулярних речовин.

Полімери, отримані шляхом поліконденсації, як правило, мають знижені електричні властивості в порівнянні з матеріалами, отриманими по реакції полімеризації. Основною причиною цього є наявність у поліконденсаційних діелектриках залишків побічних низькомолекулярних речовин (води, кислот, спирту), які, розпадаючись на іони, збільшують провідність матеріалу. Крім того, молекули конденсаційних полімерів містять полярні групи, що підвищує їхній кут діелектричних втрат і гігроскопічність.

Для деяких, порівняно давно отриманих високомолекулярних сполук, при всій розмаїтості їхнього походження й властивостей у побуті й технічній документації збереглася ще колишня назва “штучні смоли”.

Шляхом поліконденсації одержують, наприклад, феноль-формальдегідні й поліефірні смоли. До числа речовин, одержуваних по реакції полімеризації, крім поліетилену відносяться полістирол, полівінілхлорид, поліізобутилен, поліметилметакрилат та ін.

Лінійні й просторові полімери. Залежно від просторової структури макромолекул полімери ділять на два основних типи – лінійні й просторові. У лінійних полімерів макромолекули являють собою ланцюгові послідовності повторюваних ланок. При цьому відношення довжини молекули до її поперечних розмірів дуже велике й може бути порядку 1000; так, молекула полістиролу має довжину близько $1,5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечнику $1,5 \cdot 10^{-9}$ м; молекули каучуку й целюлози мають довжину $(4 \div 8) \cdot 10^{-7}$ м при поперечнику $(3 \div 7,5) \cdot 10^{-10}$ м.

В просторових полімерах макромолекули зв'язані в загальну сітку, що приводить до безмежного зростання молекулярної маси, що характеризує вже не окрему макромолекулу, а деяку ділянку полімеру. У таких просторово-структурних матеріалах окремі макромолекули втрачають індивідуальність. Тому іноді просторові полімери називають полімерними тілами.

Між властивостями лінійних і просторових полімерів є істотні відмінності.

Як правило, лінійні полімери порівняно гнучкі й еластичні. Більшість із них при помірному підвищенні температури легко розм'якшується й розплавляється. Просторові полімери мають велику твердість, розплавлювання їх відбувається при високих температурах, а

багато з них до досягнення температури плавлення руйнуються хімічно (згоряють, обвуглюються й т.п.).

У зв'язку із цими властивостями лінійні полімери в практиці називають термопластичними матеріалами, а просторові – терморезистивними.

Завдяки слабкій міжмолекулярній взаємодії лінійні полімери в більшості випадків мають здатність набухати й розчинятися в підходящих розчинниках з утворенням в'язких розчинів, з яких потім одержують міцні плівки й волокна. Просторові полімери слабо піддаються розчину, а значна частина з них нерозчинна. Типовими просторовими полімерами є феноль-формальдегідні й епоксидні смоли, сильно вулканізований каучук (ебоніт, ескапон).

Висока гнучкість лінійних полімерів визначається двома однаково важливими факторами – розміром макромолекул і природою хімічного зв'язку між атомами. Наприклад, у поліетилені, як і в інших насичених вуглеводнях, кожний атом вуглецю утворить чотири ковалентні зв'язки, спрямовані до кутів правильного тетраедра. Нормальний тетраедричний кут між зв'язками дорівнює $109^{\circ}28'$, і тому випрямлений ланцюг макромолекули поліетилену виглядає як змійка (рис. 6.3).

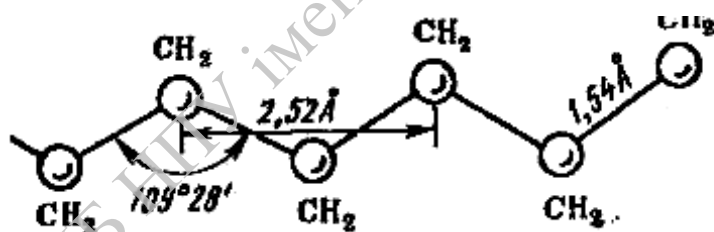


Рис. 6.3. Фрагмент макромолекули поліетилену

Розтягти таку змійку, не зруйнувавши її, не можна, тому що ковалентні зв'язки мають певну довжину й спрямованість. Щоб змінити валентні кути ($109^{\circ}28'$) або довжину зв'язків (1,54 А), потрібна досить висока енергія. Однак ковалентні зв'язки між атомами вуглецю мають циліндричну симетрію. При повороті однієї частини молекули щодо іншої навколо осі С - С перекриття електронних оболонок не змінюється й, не змінюється міцність зв'язків. Тому молекулярні “змійки” здатні згинатися за рахунок вільного обертання в вуглеводних

вузлах (“суглобах”) без зміни валентних кутів або довжини зв’язків і без витрати енергії. Міжмолекулярна взаємодія обмежує гнучкість полімерних макромолекул.

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

Макромолекули можуть бути регулярними й нерегулярними. Полімер побудований регулярно, якщо дотримується далекий порядок розташування ланок в ланцюзі. Гнучкі нерегулярні макромолекули мають тенденцію звертатися в сфероподібні структури, що називаються глобулами. Поверхня глобули набагато менша за поверхню витягнутої макромолекули, тому міжмолекулярна взаємодія при контакті глобул виявляється слабким. Глобулярною структурою пояснюється неміцність деяких органічних полімерів.

Твердим полімерним ланцюгам важко згортатися в глобули. За рахунок сил міжмолекулярної взаємодії кілька сусідніх макромолекул можуть організуватися в пачки (пучки паралельних молекул). Полімери із гнучкими макромолекулами регулярної будови мають здатність утворювати кристалічну фазу, що характеризується впорядкованим розташуванням молекул. У кристалічній фазі звичайно спостерігається складання молекулярних ланцюгів, тобто їхній вигин через певні інтервали під кутом 180° і вбудовування в площині у вигляді гармошки. При кристалізації сильно розведених розчинів можна одержати невеликі пластинчасті кристали деяких полімерів (наприклад, поліетилену). У кристалічному полімері макромолекули щільно впаковані і їм важко проявляти свою гнучкість. Такі полімери звичайно є твердими матеріалами з високим модулем пружності й малою деформацією. Аморфні полімери характеризуються відсутністю тривимірного далекого порядку в розташуванні макромолекул, хоча й у цьому випадку полімери не є повністю неупорядкованими (наприклад, можливе утворення пачок або інших надмолекулярних структур).

Залежно від температури аморфні полімери можуть перебувати в трьох фізичних станах (рис. 6.4).

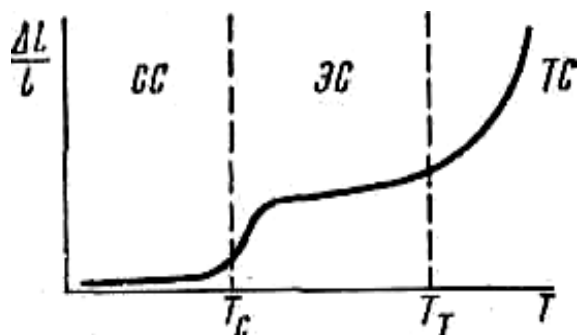


Рис. 6.4. Залежність деформації від температури у лінійних полімерів: СС – склоподібний стан; ЗС – високоеластичний стан; ТС – в'язкий текучий стан

1. *Склоподібний стан.* Матеріал у цьому стані має крихкість і при досить великих механічних напругах він лише незначно деформується перед руйнуванням. Температуру, при якій полімер у процесі нагрівання перестає бути склоподібним і здобуває високу еластичність або, навпаки, при якій у процесі охолодження він переходить у склоподібний стан, називають температурою склування (T_c).

2. *Високоеластичний стан.* У цьому стані матеріали при порівняно невеликих механічних напругах володіють великою пружною деформацією. Так, каучуки можуть розтягуватися майже в 10 разів. При подальшому нагріванні й досягненні температури T_t полімер переходить у стан текучості.

3. *В'язкотекучий стан.* Матеріал у цьому стані під залежністю невеликих зусиль проявляє незворотну пластичну деформацію, що може бути використане для його технологічної обробки.

При зниженні температури лінійні полімери знову проходять через всі перераховані стадії. Знаходження в тій чи іншій стадії обумовлено зміною структури речовини й силами зчеплення між макромолекулами лінійних полімерів.

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

За хімічним складом полімери можна розділити на органічні й елементоорганічні. До органічних полімерів відносять такі

високомолекулярні сполуки, у яких головний ланцюг складається з вуглецю або комбінації вуглецю з киснем, азотом, сіркою й фосфором.

Елементоорганічними називають такі полімери, головний ланцюг яких не містить атомів вуглецю, але обрамляється органічними групами. Найпоширенішими представниками цих матеріалів є кремнійорганічні сполуки (поліорганосілоксани).

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

Речовини з несиметрично побудованими ланками полімерних молекул є дипольними й звичайно мають певну гігроскопічність, невисокі або середні електричні характеристики. Високомолекулярні вуглеводні із симетрично побудованими молекулами практично неполярні або слабополярні, гігроскопічність їх мізерно мала й тому вони мають мале значення тангенса кута діелектричних втрат і низьку питому провідність.

Більшість органічних полімерів може довгостроково працювати лише при температурах нижче 100°C. Вище цієї температури, як правило, відбувається швидке теплове старіння матеріалу. Тому основною проблемою хімії високомолекулярних сполук завжди було створення більше нагрівостійких матеріалів при збереженні в них гнучкості, еластичності й інших характерних для органічних речовин властивостей. У наш час промисловістю виробляються й досить нагрівостійкі високомолекулярні матеріали, наприклад, фтор утримуючі полімери, кремнійорганічні сполуки, поліаміди.

6.3. ЛІНІЙНІ ПОЛІМЕРИ

Матеріали з малими діелектричними втратами (неполярні).

До неполярного ставляться такі полімери, у яких мономірні ланки макромолекул не мають дипольний момент. З матеріалів цієї групи найбільш важливе технічне значення мають поліетилен, полістирол, політетрафторетилен. Їхні основні властивості наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1.

Основні властивості неполярних полімерів

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

* Верхні межі для матеріалів у вигляді плівки.

Поліетилен, є продуктом полімеризації етилену в присутності каталізаторів. При полімеризації одержують поліетилен високого, середнього й низького тиску, що відрізняються один від одного ступенем кристалічності й механічною міцністю. Так, якщо межа міцності при розтяганні першого дорівнює в середньому 14 МПа, то другого й третього приблизно 30 МПа, відносні подовження при розриві відповідно 600 і 400%. Останнє показує, що поліетилен має порівняно велику еластичність. Його відрізняє висока стійкість до дії кислот і лугів.

Полістирол одержують із мономера стиrolу який являє собою легку безбарвну синтетичну рідину з характерним запахом. Стирол легко полімеризується навіть при зберіганні на холоді. У темряві й при відсутності каталізаторів він поступово перетворюється у тверду, прозору й безбарвну, як скло, масу.

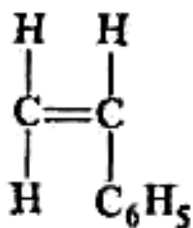


Рис. 6.5. Будова полістиролу

Для полістиролу середнє значення n може доходити до 6000. З метою запобігання небажаної мимовільної полімеризації стиролу під час зберігання до нього додають спеціальні речовини, що сповільнюють реакцію полімеризації. Такі речовини одержали назву інгібіторів. Нерівномірна полімеризація викликає появу внутрішніх механічних напруг у матеріалі. Тому в ряді випадків у виробів з полістиролу є тенденція до поступового утворення тонких тріщин. Щоб запобігти цьому явищу й зменшити крихкість полістиролу, до нього іноді додають деякі види синтетичних каучуків.

Політетрафторетилен (ПТФЕ) називають фторопластом-4 (фторлоном-4). Його одержують шляхом полімеризації тетрафторетилену $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ (етилен, у молекулі якого всі чотири атоми водню заміщені атомами фтору).

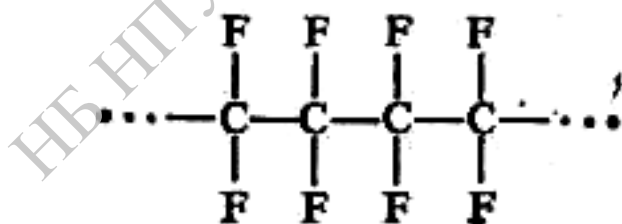


Рис. 6.6. Будова макромолекули ПТФЕ

Серед всіх органічних полімерів ПТФЕ виділяється високою нагрівостійкістю (близько 300°C) і дуже високою стійкістю до дії хімічних реагентів. Так, на нього зовсім не діють сірчана, соляна, азотна й плавикова кислоти, луги й т.п. Деяку дію на нього справляють лише розплавлені лужні метали й атомарний фтор при підвищених температурах. За стійкістю до хімічно активних речовин ПТФЕ перевершує золото й платину. Він негорючий, не розчиняється в

жодному з відомих розчинників, практично негігроскопічний і не змочується водою й іншими розчинами.

Високу нагрівостійкість і хімічну стійкість політетрафторетилену в порівнянні з вуглеводнями можна пояснити тим, що атоми фтору більші, чим атоми водню. Тому вони утворюють сильне поле, що екранує вуглецевий кістяк молекули від зовнішнього впливу (рис. 6.7). Сама оболонка з атомів фтору також проявляє інертність стосовно зовнішніх впливів із-за великої енергії зв'язку C-F.

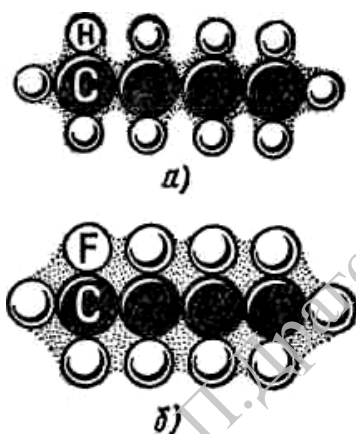


Рис. 6.7. Схематичне зображення молекул вуглеводню (а) і фторвуглеводню (б) при $n = 2$

При нагріванні до температури 415°C ПТФЕ розкладається з виділенням отрутного газу – фтору. Але навіть при цій температурі лімерпереходить у в'язкотекучий стан. Тому звичайні методи формування термопластичних мас для ПТФЕ непридатні. Він переробляється у виробі методом розкалювання. Попередньо з порошку формують виріб певної форми шляхом пресування, а потім проводять розкалювання при температурі $360\text{--}380^{\circ}\text{C}$.

Як видно з табл. 6.1, всі неполярні полімери характеризуються невеликою діелектричною проникністю, малими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот, високою електричною міцністю й досить високим питомим опором. Діелектрична проникність неполярних полімерів в основному визначається електронною поляризацією. Тому значення ϵ не залежить від частоти й слабо зменшується з підвищенням температури, що відповідає зменшенням щільності полімеру при нагріванні. Температурний коефіцієнт

діелектричної проникності неполярних полімерів приблизно дорівнює подвоєному коефіцієнту лінійного розширення.

Завдяки високому питомому опору втрати на електропровідність у розглянутих матеріалах при нормальних умовах грають далеко не головну роль. Розрахунок втрат на електропровідність за формулою з використанням значень ϵ і ρ з табл. 6.1 дає для частоти 10^6 Гц $\text{tg}\delta \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$, що мізерно мало в порівнянні з експериментальними значеннями цього параметра. Звідси можна зробити висновок, що навіть у неполярних полімерах головними є релаксаційні втрати, хоча вони й малі.

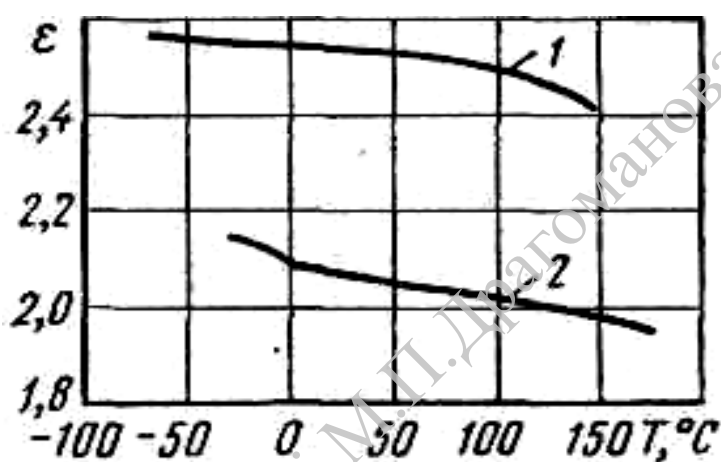


Рис. 6.8. Залежність діелектричної проникності неполярних полімерів від температури: 1 – для полістиролу; 2 – для політетрафторетилену

У всіх лінійних полімерах розрізняють два типи релаксаційних втрат: дипольно-сегментальні й дипольно-групові. Перший тип відбиває існування специфічної форми теплових коливань, властивим високомолекулярним речовинам. Як відзначалося в попередньому параграфі, через ланцюгову будову макромолекул, в умовах їхній ослабленої взаємодії стає можливим взаємообумовлений рух великомасштабних сегментів, яке можна представити як гнучкі коливання основного молекулярного ланцюга. Другий тип релаксаційних втрат обумовлений обертанням малих полярних груп в яких вміщуються в бічних ділянках макромолекули.

Діелектричні втрати в неполярних полімерах дуже чутливі до полярних домішок, таким, як гідроксильні або карбонільні (CO) групи, які завжди присутні в технічних матеріалах внаслідок часткового окислювання, захоплення каталізатора полімеризації й інших причин.

Ретельним очищенням матеріалу вдається знизити релаксаційні втрати й досягти значень $\operatorname{tg}\delta \approx 10^{-4}$.

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

Тонкі плівки з полістиролу й політетрафторетилену застосовують для виготовлення термостабільних високочастотних конденсаторів з досить великою ємністю й досить високим опором ізоляції. Цінною властивістю таких плівок є висока електрична міцність, що досягає 200-250 В/м.

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

Матеріали з підвищеними діелектричними втратами (полярні). У полярних лінійних полімерів через асиметрію будови молекул сильно виражена дипольно-релаксаційна поляризація. Тому вони мають знижені електроізоляційні властивості в порівнянні з неполярними полімерами, особливо на високих частотах. Найпоширенішими матеріалами цієї групи є полівінілхлорид, поліетилентерефталат, поліметилметакрилат (органічне скло) і поліамідні смоли. Їхні властивості можна охарактеризувати наступними усередненими параметрами:

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

Полівінілхлорид (ПВХ) – твердий продукт полімеризації газоподібного вінілхлориду $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$, що представляє собою етилен, у молекулі якого один атом Н заміщений атомом Cl. Назва вінілхлорид

походить від слова “вініл” для групи атомів $H_2C=CH$ - (стирол може бути названий вінілбензолом).

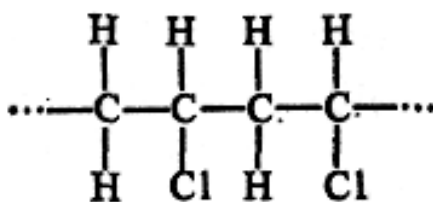


Рис. 6.9. Будова полівінілхлориду

Завдяки сильним полярним міжмолекулярним зв'язкам, що міцно зчіпляють молекулярний ланцюг, полівінілхлорид є матеріалом твердим і негнучким.

Для підвищення еластичності до ПВХ додають пластифікатори, у якості яких використовують органічні полярні рідини з високою точкою кипіння. Пластифікатор розсовує молекулярні ланцюги, послабляє взаємодію між ними, завдяки чому макромолекули здобувають можливість переміщатися один щодо іншого; іншими словами, пластифікатор відіграє роль своєрідного “молекулярного змащення”. Але введення полярного пластифікатора погіршує електричні властивості полімеру.

Поліетилентерефталат (лавсан) – це термопластичний полімер, який отримується з етиленгліколю й терефталевої кислоти $C_6H_4(COOH)_2$, що має будову при молекулярній масі порядку 30000. Він має значну механічну міцність і досить високою температурою розм'якшення. Це – дипольний діелектрик. Властивості лавсану характеризує рис. 6.10.

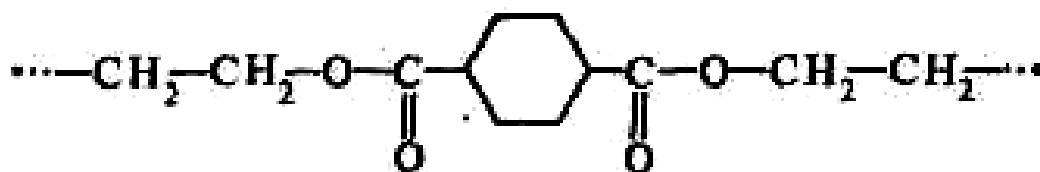


Рис. 6.10. Будова лавсану

Лавсан застосовують для виготовлення волокон, плівок та інших цілей. При підвищених температурах він швидко окисляється на повітрі, а тому що обробку розм'якшеного нагріванням матеріалу роблять в атмосфері нейтрального газу (азоту).

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



Поліаміди старіють під дією світла, вологи, температурних “зміненій”. Це проявляється в погіршенні пластичності, зниженні механічної міцності. Поліамідам властива відносно висока гігроскопічність, легка деформація при підвищених температурах.

У всіх полярних полімерів діелектрична проникність зменшується з ростом частоти й складним чином залежить від температури. Діелектричні втрати визначаються процесами дипольно-сегментальної і дипольно-групової релаксації, наслідком чого є наявність максимумів у температурній залежності $\text{tg}\delta$ (рис. 6.11). При підвищених температурах, коли полімер перебуває в пластичному стані, істотну роль починають грати втрати, обумовлені електропровідністю.

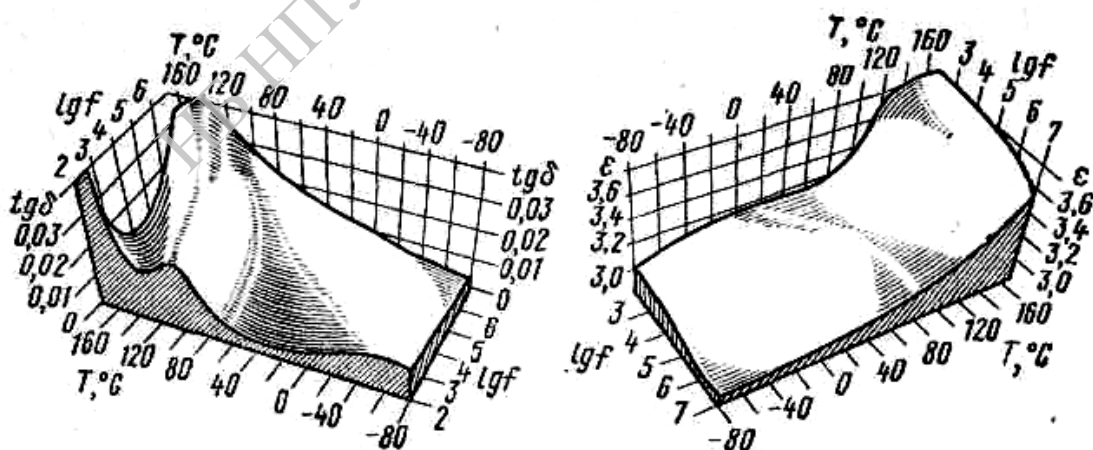


Рис. 6.11. Залежності тангенса кута діелектричних втрат і діелектричною проникністю поліетилентерефталату від температури і частоти

Полярні полімери, у порівнянні з неполярними, характеризуються приблизно на два порядки більшим значенням $\text{tg}\delta$ і помітно меншим питомим об'ємним опором. Тому вони використовуються в основному як

ізоляційні й конструкційні матеріали в діапазоні низьких частот. Наслідком полярності є сильна залежність питомого поверхневого опору від вологості навколишнього середовища.

Полівінілхлоридний пластикат набув широкого застосування у виробництві монтажних проводів завдяки гнучкості, достатній міцності й високій продуктивності накладення ізоляції. З непластикованого ПВХ виготовляють вироби, здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Плівки з поліетилентерефталату (лавсану) використовують як несучу основу при виготовленні стрічки магнітного запису. Із цього матеріалу можна одержувати тонкі плівки для міжшарової ізоляції в обмотках трансформаторів, дроселів і подібних виробів, розрахованих на робочу температуру – $60 \div 150^{\circ}\text{C}$. Плівки з лавсану з найбільш високою механічною міцністю мають товщину близько 6,5 мкм. Конденсатори з таких плівок мають більшу робочу температуру (до 150°C) у порівнянні з паперовими й менше останніх по розмірах.

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

6.4. КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРОШКОВІ ПЛАСТМАСИ І ШАРУВАТІ ПЛАСТИКИ

Композиційні порошкові пластмаси, призначені для виготовлення виробів методом гарячого пресування або лиття під тиском, складаються зі зв'язувальної речовини (штучні смоли – просторові або лінійні полімери) і наповнювачів (деревне борошно, відходи бавовнику, каолін, кварцовий пісок, азбестове або скляне волокно й т.д.). Крім того, у масу додають барвники, а для одержання найкращих технологічних властивостей – пластифікатори.

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

Як сполучна речовина використовують феноло-формальдегідні, крезоло-формальдегідні, аніліно-формальдегідні, карбомідо-формальдегідні, меламіно-формальдегідні, фурфурольні, кремнійорганічні й інші смоли. На основі цих смол з різними наповнювачами вітчизняна промисловість випускає більше 60 марок порошків, що володіють різними властивостями, для виробництва деталей радіоелектронних апаратів.

Феноло-формальдегідні смоли одержують за допомогою нагрівання в закритому казані водяного розчину фенолу.

У результаті реакції поліконденсації виділяється й осаджується на дні казана коричнева маса, що і є синтетичною смолою.

Феноло-формальдегідні смоли можуть бути виготовлені як терморективними, так і термопластичними. Якщо в реакції бере участь не менш одного моля формальдегіду на моль фенолу, виходить терморективна смола – **бакеліт**. При виготовленні бакеліту використовують лужний каталізатор, звичайно аміак. У результаті в смолотварному казані з фенолу й формальдегіду виходить бакеліт у стадії А (**резол**); він має плавкість (температура розм'якшення 55–80°C) і легко розчиняється в спирті.

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

Бакеліт (мається на увазі бакеліт у стадії С, у якій він знаходиться в готовій продукції) має підвищену механічну міцність. Однак він мало еластичний і не відрізняється високою стійкістю до впливу води.

Негативною властивістю його є схильність до обуглювання – утворення на поверхні, що проводить електричний струм, слідів при впливі поверхневих електричних розрядів. Бакеліт широко використовують при виготовленні композиційних пластмас.

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

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

При заміні фенолу (у реакції з формальдегідом) аніліном $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ одержують аніліно-формальдегідні смоли. Їхні полярні властивості виражені ще слабкіше, тому що група NH_2 менш полярна, чим група -ОН; це сприяє зменшенню гігроскопічності.

Крім перерахованих смол для виготовлення композиційних пластмас застосовують багато інших, у тому числі й кремнійорганічних смол. Використання останніх дозволяє одержати пластмаси з нагрівостійкістю 300°C і більше.

Вихідна сировина гарно подрібнюється й перемішується. Виготовлений у такий спосіб прес-порошок іде на формування виробів.

Пресування виробів із пластмас звичайно виробляють на гідравлічних пресах, що забезпечують створення досить великого тиску. Якщо потрібно одночасно нагрівання й тиск, то пластини преса або сама прес-форма забезпечуються електронагрівальним пристроєм.

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

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

Найкращими електричними властивостями серед композиційних пластмас володіють матеріали на основі аніліно-формальдегідної смоли. Амінопласти цінні тим, що дозволяють надавати їм будь-яке яскраве забарвлення, тоді як феноло-формальдегідні пластмаси через темно-

коричневі кольори самої смоли забарвлюють тільки в коричневий або чорний кольори. Коричневий барвник уводять, як правило, у прес-порошки з підвищеними електричними характеристиками.

Застосування композиційних пластмас у радіоелектроніці в якості електроізоляційних і чисто конструкційних матеріалів дуже широке: з них виготовляють корпуси радіоприймачів, телевізорів, вимірювальних приладів, навушники, лампові панельки, клемні щитки, голівки кнопок, рукоятки, штепсельні роз'єми і ін. Виготовлення таких виробів звичайною механічною обробкою було б досить трудомістке, пресування ж із пластмаси дозволяє одержати їх за одну технологічну операцію.

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

Гетинакс – одержують гарячим пресуванням паперу, просоченого феноло-формальдегідною смолою в стадії А або іншими смолами цього ж типу. Для виробництва використовується міцний й нагрівостійкий просочувальний папір. Просочення роблять за допомогою водної суспензії формальдегідної смоли. Аркуші бакелізованого паперу після їхнього сушіння збирають у пакети й ці пакети пресують на гідравлічних пресах при температурі 160°C під тиском 10–12 МПа. Під час пресування смола спочатку розм'якшується, заповнюючи пори між аркушами й волокнами, а потім твердіє, переходячи в неплавку стадію резиту. У результаті волокниста основа зв'язується в міцний монолітний матеріал.

Шарувата будова гетинаксу приводить до анізотропії властивостей. Так, питомий об'ємний опір гетинаксу уздовж шарів в 50-100 разів нижче, ніж поперек; електрична міцність уздовж шарів в 5-8 разів нижче, ніж поперек.

Гетинакс відноситься до числа сильнополярних діелектриків, тому що волокниста основа й речовина, що просочує основу, мають полярні властивості. Його електрична міцність (перпендикулярно шарам) становить біля 30 МВ/м, $\epsilon = 6 \div 7$, а $\text{tg}\delta = 0,04 \div 0,08$ (на частоті 10^6 Гц).

Для виготовлення друкованих схем низькочастотних ланцюгів радіоапаратури використають фольгований гетинакс. У наш час випускається біля десяти марок такого матеріалу. Він являє собою

гетинакс, облицьований з однієї або із двох сторін електричною червоно-мідною фольгою товщиною 0,035-0,05 мм. Необхідний малюнок друкованої схеми одержують шляхом виборчого травлення.

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

6.5. ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНІ КОМПАУНДИ

Компаундами називають суміші різних ізоляційних речовин (смола, бітумів, ефірів, целюлози й т.п.), які переводять у рідкий стан найчастіше шляхом розігріву до досить високої температури. Затвердіння відбувається при охолодженні розплавленого компаунда. Такі компаунди часто називають термокомпаундами.

Для електронних апаратів, що складаються з елементів, чутливих до впливу підвищеної температури, велике значення мають компаунди, які твердіють при кімнатній або трохи більше високій температурі внаслідок полімеризації, що протікає завдяки введенню в їхню сполуку спеціальним стверджувачів.

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

За властивостями компаунди підрозділяють на термопластичні й терморективні. Термопластичні компаунди розм'якшуються при нагріванні (для просочення або заливання) і тверднуть при охолодженні. До їхнього числа відносяться бітумні компаунди. Бітумами називають групу нафтових аморфних термопластичних матеріалів, які являють собою складні суміші вуглеводнів.

Терморективні компаунди незворотно твердіють в результаті хімічних реакцій, що відбуваються в рідкому стані. Вони, як правило, володіють більш високою нагрівостійкістю в порівнянні з

термопластичними компаундами, тому що при нагріванні вже не розм'якшуються. Однак заливання термореактивним компаундом практично виключає можливість ремонту деталі або приладу у випадку їхнього ушкодження. До числа термореактивних відносяться компаунди на основі поліефірних, кремнійорганічних і епоксидних смол. Найбільш широке поширення в електронній техніці одержали епоксидні компаунди, що відрізняються високою механічною міцністю, високою нагрівостійкістю, а також гарними електричними властивостями. Ці компаунди являють собою композиції на основі епоксидних смол і стверджувачів (різних хімічних сполук, що вступають у реакцію з функціональними групами епоксидних смол або каталізаторів твердості). Крім смоли й стверджувача в компаундах можуть бути пластифікатори, наповнювачі, розріджувачі й т.д. Залежно від сполуки є компаунди, що твердіють при кімнатній температурі або при підігріві.

Епоксидні смоли є продуктами поліконденсації хлорованих гліцеринів із двохатомними фенолами в лужному середовищі. Найпоширенішу смолу, одержують при взаємодії епіхлоргідрату гліцерину з дифенілолпропаном (діаном), що називаються діановою.

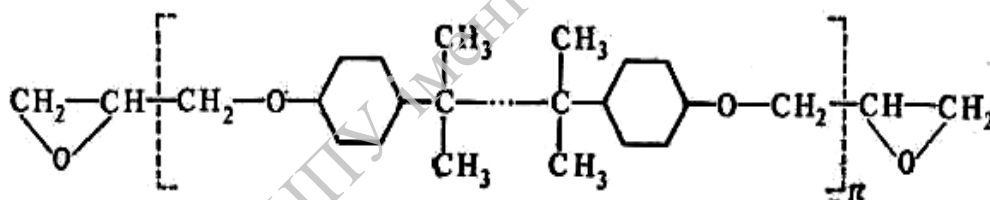


Рис. 6.12. Структурна формула діанової смоли

Кінцеві групи, що називаються епокси-групами, характерні для будь-якого різновиду епоксидної смоли. Залежно від кількісного співвідношення реагуючих компонентів і умов проведення реакції утворюючої смоли являють собою пофарбовані рідкі або густо - в'язкі продукти різної молекулярної маси.

Епоксидна смола сама по собі не має технічно необхідних властивостей і тому не цікава для практичного використання. Під впливом стверджувачів на холоді або при нагріванні епоксидні смоли зазнають такої хімічної зміни, що робить їх цінними для практичного застосування.

У якості стверджувачів звичайно застосовують аміни або ангідриди кислот. Найпоширенішими стверджувачами з амінів є гексаметилендіамін, поліаміни, метафенілендіамін і ін.; з ангідридів – малеїновий і фталевий. У випадку застосування амінів затвердіння епоксидної смоли протікає при більш низьких температурах, тоді як використання ангідридів кислот вимагає нагрівання до температури вище 100°C.

В якості прикладу розглянемо процес ствердження при додаванні до епоксидної смоли діамінів, молекули яких містять по дві аміногрупи NH₂. Спростимо структурну формулу смоли, позначивши через М весь ланцюжок атомів між кінцевими епоксигрупами:

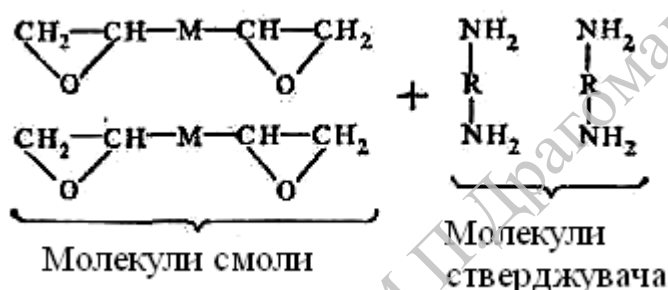


Рис. 6.13. Формула процесу ствердження епоксидної смоли

Ствердження йде з відщипленням водню від діамінів, “розкриттям” кільця в епоксигрупах і появою в ствердженому компаунді гідроксильних груп -ОН, що забезпечують значне захоплення (адгезію його до полярних діелектриків і металів):

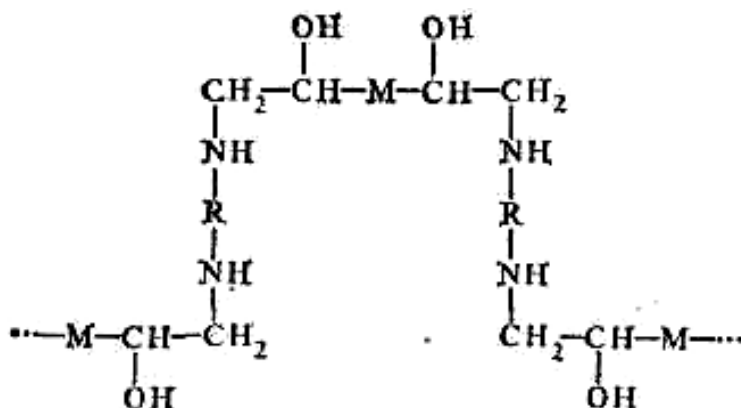


Рис. 6.14. Ствердження з відщипленням водню від діамінів

Епоксидні компаунди мають малу присадку при затвердінні, виняткову міцність й досить високі вологозахисні властивості.

Компаунди широко застосовують для просочення й заливання окремих вузлів електро- і радіоапаратури: трансформаторів, дроселів, конденсаторів. Їх використовують також для герметизації й обпресування дискретних напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Деякі різновиди епоксидних компаундів мають високу оптичну однорідність і прозорість до випромінювання у видимій і ближній інфрачервоних областях спектру. Завдяки цим властивостям вони знаходять застосування в якості оптичних погоджувальних (імерсійних) середовищ при виводі випромінювання зі світлодіодів.

6.6. НЕОРГАНІЧНЕ СКЛО

Загальні відомості

Скло – неорганічні квазіаморфні тверді речовини, у яких при наявності ближнього порядку відсутній далекий порядок у розташуванні часток.

За хімічним складом неорганічне скло розділяють на елементарні, халькогенідні й оксидні. Властивості діелектриків проявляють лише оксидні види скла. Основу оксидного скла становить склоутворюючий окисел. До числа склоутворюючих окислів відносяться SiO_2 , B_2O_3 , Ge_2 , P_2O_5 . Найбільше поширення одержали силікатні види скла (тобто на основі SiO_2) завдяки високій хімічній стійкості, а також дешевизні й доступності сировинних компонентів. Для надання певних фізичних властивостей, а також з технологічних міркувань до складу силікатного скла вводять окисли різних металів (найбільш часто – лужних і лужноземельних).

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

Сировинні матеріали подрібнюють, відважують у потрібних співвідношеннях і ретельно перемішують; отриману при цьому шихту завантажують у скловарну піч. У великому виробництві застосовують ванноподібні печі, а для одержання невеликої кількості скла з точно витриманою сполукою – горшкові печі. При нагріванні шихта плавиться, летучі складові частини (H_2O , CO_2 , SO_3) з неї видаляються, а окисли, що залишилися, хімічно реагують між собою, у результаті чого утворюється однорідна скломаса, що і йде на вироблення листового скла або скляних виробів.

Формування виробів зі скла здійснюють шляхом видування, відцентрового лиття, витяжки, пресування, виливки й т.п. Необхідно відзначити, що склоподібний стан матеріалу виходить лише при швидкому охолодженні скломаси. У випадку повільного охолодження починається часткова кристалізація, скло втрачає прозорість через порушення однорідності, а відформовані вироби володіють при цьому невисокою механічною міцністю.

У процесі охолодження розплаву сильно змінюється в'язкість скломаси. Для будь-якого скла на графіку температурної залежності в'язкості розрізняють дві характерні точки, що відповідають температурам текучості T_T і скловання T_C . При температурах вище T_T у скла проявляються властивості текучості, типові для рідкого стану. В'язкість різних стекол при температурі T_T приблизно однакова й дорівнює 10^8 Па·с. Температурі скловання T_C , нижче якої проявляється крихкість скла, відповідає в'язкість порядку 10^{12} Па·с.

Інтервал температур між T_T і T_C називають інтервалом розм'якшення, у якому скло має пластичні властивості. Для більшості застосовуваних у техніці силікатних стекол $T_C = 400 - 600^\circ\text{C}$, $T_T = 700 - 900^\circ\text{C}$, тобто інтервал розм'якшення становить декілька сотень градусів. Чим ширше інтервал розм'якшення, тим технологічніше скло, оскільки легше відформувати вироби необхідної форми.

Виготовлені скляні вироби піддають відпалу, щоб усунути небезпечні місцеві механічні напруги в склі, що виникли при швидкому й нерівномірному його остиганні. При відпалі вироби нагрівають до досить високої температури (“температура відпалу”), а потім повільно охолоджують.

Залежність властивостей скла від їхнього хімічного складу

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

Безлужні стекла – (відсутні окисли натрію й калію). У цю групу входить кварцове скло (плавлений кварц). Стекла даної групи володіють високою нагрівостійкістю, високими електричними властивостями, але з них важко виготовляти вироби, особливо складної конфігурації й з малими допусками за розмірами.

Лужні стекла без важких окислів або з незначним їхнім вмістом. Ця група скла складається із двох підгруп: а) натрієві; б) калієві і калієво-натрієві. У цю групу входить більшість звичайних стекол. Вони відрізняються зниженою нагрівостійкістю, легко обробляються при нагріванні (“технологічні”), але мають понижені електричні властивості.

Лужні стекла з високим вмістом важких окислів (наприклад, силікатно-свинцеві й барієві). Ці стекла, володіючи задовільною оброблюваністю, мають підвищені електричні властивості, що наближаються при нормальній температурі до електричних властивостей стекол першої групи.

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

Кварцове скло, одержують із чистого двоокису кремнію при температурах вище 1700°C. Така скломаса володіє дуже вузьким інтервалом розм'якшення й навіть при температурах вище 1700°C характеризується високою в'язкістю. Тому з неї вдається одержати вироби тільки найпростішої конфігурації.

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

Кварцове скло володіє рядом чудових властивостей. Воно має найменше значення температурного коефіцієнту лінійного розширення

α_1 із всіх відомих речовин взагалі; в інших стекол за порівнянням із кварцовим склом значення α_1 в 10–20 разів більша. Кварцове скло має дуже високу межу міцності на стиск (до 2100 МПа), що в 4-5 разів перевищує межу міцності на стиск інших стекол. Межа міцності при розтяганні кварцового скла хоча й вища, ніж в інших стекол, але суттєво нижча в порівнянні з межею міцності на стиск. Вона становить близько 60 МПа.

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

Кварцове скло відрізняється високою прозорістю для випромінювання в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній частинах спектра аж до довжини хвилі порядку 4 мкм. Тому воно є коштовним оптичним матеріалом; з нього виготовляють лінзи, призми, оптичні вікна, балони ламп ультрафіолетового випромінювання й ін.

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

Для поліпшення технологічних характеристик (зниження температури варіння, розширення інтервалу розм'якшення) до складу стекол вводять окиси лужних металів. При цьому істотно погіршуються електричні властивості скла: знижується питомий опір, зростають діелектричні втрати. Негативний вплив лужних окислів на електричні властивості силікатних стекол обумовлено змінами в структурі матеріалу, що зводяться до розпушення просторової сітки й утворенню тупикових гілок (рис. 6.15, а). Розпушення кисневого каркаса (обрив зв'язків) викликає зниження температури розм'якшення скла. З іншого боку, слабко зв'язані лужні іони під дією теплового руху можуть зриватися з місць закріплення й переміщатися з одного осередку просторової сітки в інший. При цьому підсилюється іонно-релаксаційна поляризація, що супроводжується збільшенням діелектричної

проникності (рис. 6.15, б) і тангенс кута діелектричних втрат. Одночасно спостерігається зменшення питомого опору матеріалу (рис. 6.15, в), тому що зростає кількість іонів, що беруть участь у процесі електропровідності.

Зміна електричних властивостей скла при введенні в нього лужної добавки залежить від радіуса лужного іона. Чим менше радіус іонів, тим більша їхня рухливість, тим більший внесок вносять вони в питому провідність матеріалу.

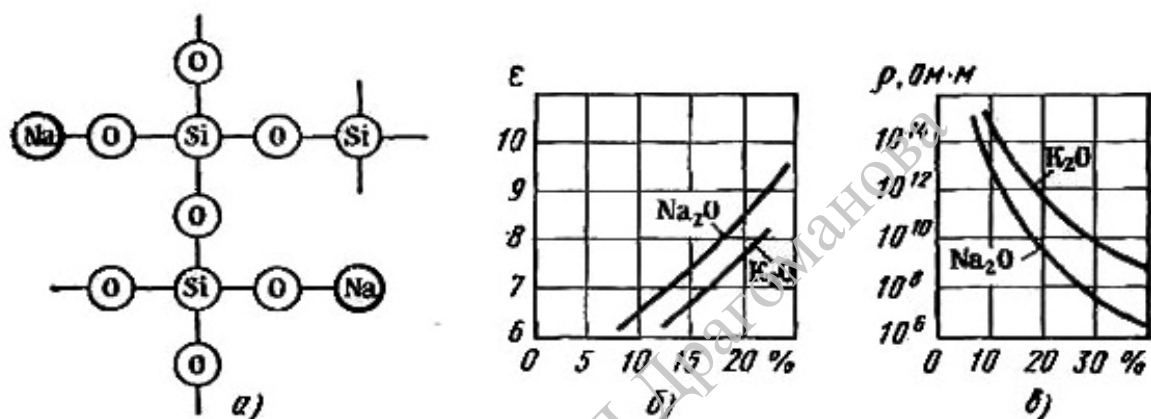


Рис. 6.15. Вплив лужних окислів на структуру (а) і властивості (б,в) силікатних стекол (по осі абсцис відкладений зміст Na_2O або K_2O у відсотках за масою)

Оскільки іон натрію має менший розмір, чим іон калію, негативний вплив Na_2O на електричні властивості скла позначається сильніше, ніж вплив K_2O . Експериментально встановлено, що при одночасній присутності двох різних лужних окислів у складі скла його електричні властивості можуть бути значно кращі, ніж при наявності тільки одного лужного окислу в кількості, рівній сумарному змісту двох окислів (рис. 6.16). Це явище називають *нейтралізаційним* або *полілужним ефектом*.

Скло, що містить у більших кількостях окисли важких металів (барію, титану, свинцю) характеризуються малими втратами навіть при значній добавці лужних окислів. Атоми багатовалентного металу, вбудовуючись у структурну сітку скла, не утворюють тупикових гілок. Тому збільшення їхньої концентрації не приводить до зростання релаксаційних втрат. Більш того, стаючи на місці існуючих обривів гілок, такі іони можуть з'єднати обірвані кінці й зміцнити просторову

сітку. Діелектрична проникність всіх стекол збільшується з підвищенням температури. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності різних технічних стекол перебуває в межах $(30 \div 500) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

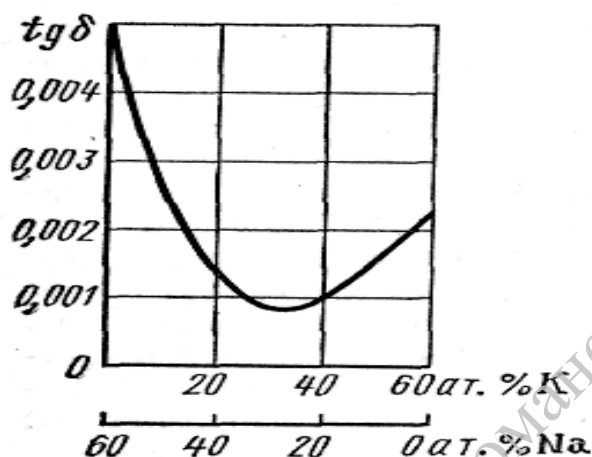


Рис. 6.16. Залежність $\text{tg}\delta$ скла $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ від складу (по осі абсцис відкладено число атомів Na і K, які приходяться на 100 молекул B_2O_3 ; сума атомних концентрацій Na і K у всіх випадках дорівнює 60 %)

Короткочасна електрична міцність стекол при електричному пробіі мало залежить від їхньої сполуки, все вирішує вплив повітряних включень – міхурів у товщі скла. В однорідному електричному полі електрична міцність скла дуже велика і в деяких випадках може досягати 500 МВ/м.

В неоднорідному полі пробій скла у зв'язку із крайовим ефектом відбувається при значно нижчих напругах. При високих частотах (при високих температурах, низьких частотах і навіть при постійній напрузі) пробій скла носить тепловий характер.

Класифікація стекол за технічним призначенням

Електровакуумні стекла. Визначальним параметром стекол для виготовлення з них балонів, ніжок і інших деталей електровакуумних приладів є температурний коефіцієнт лінійного розширення. Він має дуже важливе значення при пайці й зварюванні різних стекол, при впаюванні металевого дроту або стрічки в скло. Значення α_1 скла й матеріалів, що з'єднуються із ним, повинні бути приблизно однаковими, тому що інакше при зміні температури може відбутися розтріскування

скла, а також порушення герметичності в місці введення металевого дроту в скло. Крім того, для високочастотних приладів використовують стекла з низькими діелектричними втратами. Електровакуумне скло підрозділяють і маркують за чисельним значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення. Тому що стекла – це матеріали з маленьким значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, а в металів спостерігається закономірний зв'язок температури плавлення зі значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення, то в стекла вдається впаювати тільки тугоплавкі метали або металеві сплави, у яких α_1 такий же, як у тугоплавких металів.

Тому електровакуумне скло підрозділяють на

платинові (платинітові)	$\alpha_1 = (85 \div 92) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;
молібденові.....	$\alpha_1 = (46 \div 52) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;
вольфрамові.....	$\alpha_1 = (35 \div 42) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;

За хімічним складом електровакуумні стекла відносяться до групи боросилікатних ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) або алюмосилікатних ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) матеріалів з добавками лужних окислів. Назви “платинове”, “молібденове”, “вольфрамове” визначаються не сполукою скла, а тільки тим, що значення α_1 цих стекел близькі до α_1 платини, молібдену, вольфраму. Температурний коефіцієнт лінійного розширення зростає при збільшенні вмісту лужних окислів. У позначенні марки електровакуумного скла після букви С вказують значення α_1 і серію розробки. Наприклад, марка С89-5 характеризує скло з $\alpha_1 = 89 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ серії 5.

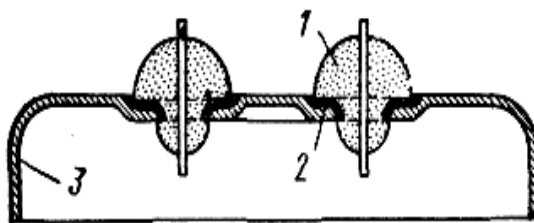


Рис. 6.17. Скляні ізолятори (1) з шаром вплавленого срібла (2), припаяні до металевої кришки (3)

Ізоляторне скло. Скло легко металізуються і використовується в якості герметизованих введень у металеві корпуси різних приладів

(конденсаторів, діодів, транзисторів і ін.). На рис. 6.17 зображені скляні ізолятори 1 із шаром вплавленого срібла 2, припаяні до металевої кришки 3 герметизованого конденсатора. Іншим елементом ізоляції, які часто зустрічаються в дискретних напівпровідникових приладах, є скляна буса, що ізолює металеві виводи приладу від фланця корпусу, на якому розташовується напівпровідниковий кристал з $p-n$ - переходами. Скляні намиста виготовляють із капілярів, нарізаних у вигляді трубок і кілець певних розмірів. Звичайно як матеріал таких прохідних ізоляторів використовують лужне силікатне скло.

Кольорове скло. Звичайні силікатні стекла прозорі для випромінювання у видимій частині спектра. Деякі добавки надають стеклу відповідне забарвлення: CaO - синє, Cr_2O_3 - зелене, MnO_2 - фіолетове й коричневе, O_3 - жовте й т.д., що використовується при виготовленні кольорових стекол, світлофільтрів, емалей і глазури.

Лазерне скло. Скло може бути використане в якості робочого тіла у твердотілих лазерах. Генеруючи ми центрами, є активні іони, рівномірно розподілені в діелектричній прозорій матриці. Як правило, у стеклах відсутні обмеження в розчинності активуючих добавок. У практиці найбільш часто застосовують баритовий крон ($\text{BaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), активований іонами неспинного Nd^{3+} .

Основні переваги стекол, які використовуються у лазерах, перед монокристалами полягають у їхній високій технологічності, оптичній однорідності, ізотропності властивостей. Зі скла порівняно легко виготовити однорідні стрижні великого розміру, що необхідно для досягнення високої вихідної потужності лазерного випромінювання. Однак відсутність далекого порядку викликає розширення ліній люмінесценції активованого скла.

Наслідком цього є зниження ступеня монохроматичності вихідного випромінювання й збільшення граничної потужності оптичного накачування. До того ж скло в порівнянні з монокристалами має невисоку теплопровідність, що створює додаткові труднощі для здійснення неперервного режиму генерації. Тому лазери на склі краще підходять для генерації імпульсів з високою енергією випромінювання.

Скловолокно. З розплавленої скломаси методом витяжки через фільтр'єру з наступним швидким намотуванням на барабан можна

одержувати тонкі волокна, що володіють гарною гнучкістю й підвищеною механічною міцністю. Велика гнучкість і міцність скловолокна пояснюються орієнтацією часток поверхневого шару скла, що має місце при витягуванні скловолокна з розплавленої скломаси і його швидкому охолодженні. Дуже тонкі скляні волокна (діаметром 4–7 мкм) мають настільки високу гнучкість, що можуть оброблятися способами текстильної технології. Із скляних ниток, скручених з різних волокон, тчуть скляні тканини, стрічки і шланги. Перевагою скляної волокнистої ізоляції перед ізоляцією з органічних волокон є висока нагрівостійкість, значна механічна міцність, відносно мала гігроскопічність і гарні електроізоляційні властивості. Для виробництва скловолокна використовують лужні алюмосилікатні, безлужні і малолужні алюмоборосилікатні стекла.

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

Волоконні пристрої мають ряд переваг перед лінзовими. Вони відрізняються компактністю й надійністю. З їхньою допомогою можна здійснити заелементну передачу зображення з досить високою роздільною здатністю, причому передача зображення можлива по скривленому шляху. Істотним моментом є високий ступень захищеності у передачі інформації і висока перешкодозахищеність оптичного каналу зв'язку, у якому самі волокна відіграють роль світловодів, тобто служать напрямними системами – каналізують світло від джерела до приймача інформації. Напрямна дія волокон досягається за рахунок ефекту багаторазового повного внутрішнього відбиття (рис. 6.18).

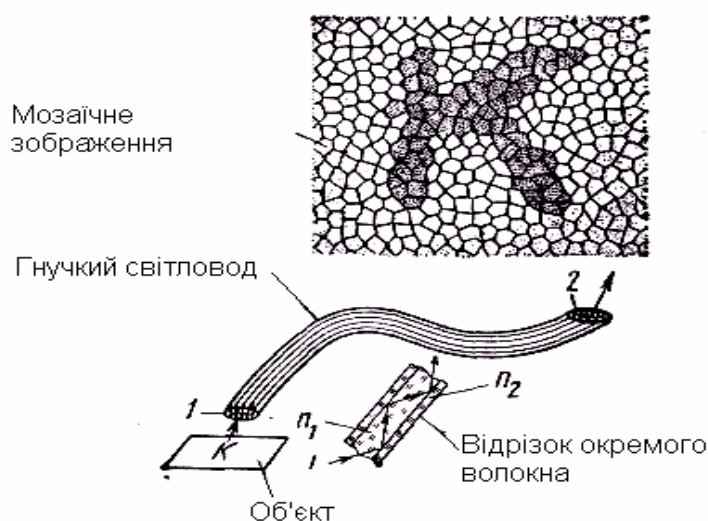


Рис. 6.18. Пояснення до принципу дії світловода

Для передачі зображення використовують волокна діаметром 5–15 мкм. Щоб запобігти просочуванню світла з одного волокна в інше, їх забезпечують світлоізолюючою оболонкою, яку виготовляють зі скла з меншим показником переломлення, ніж у серцевини. Тоді світловий промінь L , падаючи із серцевини, оптично більш щільного (n_1 – більший), на поверхню розподілу із серцевищем, оптично менш щільного (n_2 – менший), під кутом, більшим граничного, буде мати повне внутрішнє відбиття й, багаторазово відбиваючись, піде уздовж волокна, як це показано на відрізку окремого волокна (рис. 6.18). Зображення цілого об'єкта, наприклад букви К на сторінці книги, може бути передане по пучку зігнутих волокон, якщо передавальний кінець світловоду 1 поставити на освітлюваний по світловоду об'єкт; на прийомному кінці світловоду 2 зображення буде мозаїчним, як це показано у верхній частині рис. 6.19. Світловий кабель діаметром 5-6 мм містить кілька сотень тисяч світлоізолюваних волокон. Для правильної передачі зображення потрібно регулярне укладання волокон у джгуті, тобто відносне розташування волокон на його вхідному й вихідному торцях повинне бути однаковим.

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

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

6.7. СИТАЛИ

Ситали – це склокристалічні матеріали, які одержуються шляхом майже повної стимульованої кристалізації стекол спеціально підібраної сполуки. Вони займають проміжне положення між звичайними стеклами й керамікою. Недоліком стекол вважається процес місцевої кристалізації – розстекловування, що приводить до появи неоднорідності й погіршенню властивостей скляних виробів. Якщо до складу стекол, схильних до кристалізації, увести одну або кілька добавок речовин, що дають зародки кристалізації, то вдається стимулювати процес кристалізації скла по всьому об'ємі виробу й одержати матеріал з однорідною мікрокристалічною структурою.

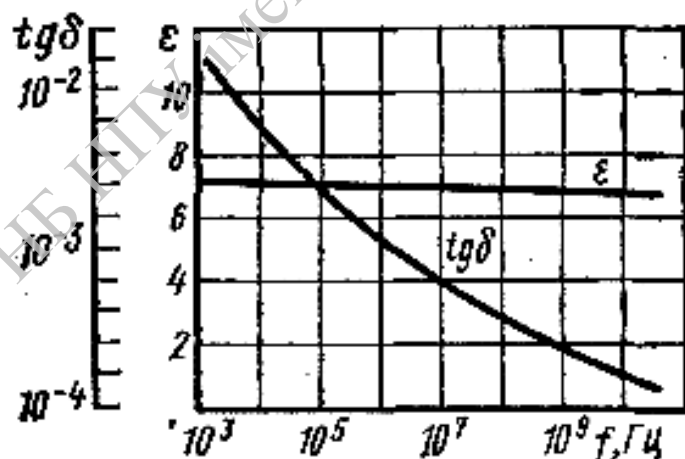


Рис. 6.19. Залежності діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат ситалу від частоти

Технологія одержання ситалу складається з декількох операцій. Спочатку одержують виріб з скломаси тими ж способами, що й зі звичайного скла. Потім його піддають двоступінчастій термічній

обробці при температурах 500 – 700°C і 900 – 1100°C. На першому етапі відбувається утворення зародків кристалізації, на другому – розвиток кристалічних фаз. Зміст кристалічних фаз до закінчення технологічного процесу досягає порядку 95%, розміри оптимально розвинених кристалів становлять 0,05-1 мкм. Зміна розмірів виробів при кристалізації не перевищує 1-2%.

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

Кристалізація скла може бути обумовлена фотохімічними й каталітичними процесами. У першому випадку центрами кристалізації служать дрібні частки металів (срібла, золота, міді, алюмінію й ін.), що виділяються з відповідних окислів, що входять до складу скла, під впливом опромінення з наступною термообробкою для прояву зображення. Для ініціювання фотохімічної реакції звичайно використовують ультрафіолетове випромінювання. При термообробці відбувається утворення й ріст кристалітів навколо металевих часток. Одночасно при прояві матеріал здобуває певне забарвлення. Склокристалічні матеріали, які одержуються таким методом, називають *фотоситами*. Якщо опромінювати не всю поверхню виробу, а лише певні ділянки то можна викликати локальну кристалізацію в заданому об'ємі.

Закристалізовані ділянки значно легше розчиняються в плавиковій кислоті, ніж приєднані до них склоподібні області. Це дозволяє травленням одержувати у виробках отвори, виїмки й т.п.

Технологія виготовлення ситалів спрощується, якщо в якості каталізаторів кристалізації використовувати сполуки, обмежено розчинні в скломасі або ті що легко кристалізуються з розплаву. До числа таких сполук відносяться TiO_2 , FeS , B_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , фториди й фосфати лужних і луго-земельних металів. При каталітичній кристалізації необхідність у попереднім опроміненні відпадає. Одержувані при цьому склокристалічні матеріали називають *термоситами*.

За зовнішнім виглядом ситали являють собою щільні матеріали білого, світло-бежевих до коричневих кольорів. Вони відрізняються підвищеною механічною міцністю, можуть мати як дуже маленький, так

і великий коефіцієнт лінійного розширення, високу теплопровідність і задовільні електричні характеристики. Ситали з маленькими α_1 досить нагрівостійкі. Механічна міцність їх мало міняється при нагріванні до температури 700 – 800°C. Типові залежності ϵ і $\text{tg}\delta$ від частоти для ситалів показані на рис. 6.11. Діелектричні втрати в ситалах багато в чому визначаються властивостями залишкової склоподібної фази.

Властивості ситалів

Щільність.....	2,3–2,8 Мг/м ³
Водопоглинання	0,01%
Температурний коефіцієнт лінійного розширення	(124÷120)10 ⁻⁷ К ⁻¹
Питома теплопровідність	0,8–2,5 Вт/(м·К)
Температура плинності	750–1350°C
Межа міцності при вигині	50–260 МПа
Питомий об'ємний опір.....	10 ⁸ –10 ¹² Ом·м
Електрична міцність	25–75 МВ/м
Тангенс кута діелектричних втрат ($f = 10^6$ Гц)	(10–800) 10 ⁻⁴ .

Багато ситалів мають високу хімічну стійкість до дії сильних кислот (крім HF) і лугів. Доступність сировини і проста технологія забезпечують невисоку вартість виробів.

По технічному призначенню ситали можна підрозділити на настановні й конденсаторні. Наставні ситали широко використовують як підкладки гібридних інтегральних мікросхем і дискретних пасивних елементів (наприклад, тонкоплівкових резисторів), деталей НВЧ-приладів і деяких типів електронних ламп. Перевагою ситалових конденсаторів є підвищена електрична міцність у порівнянні з керамічними конденсаторами.

6.8. КЕРАМІКА

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

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

Слово “кераміка” відбулося від грецького “керAMOS”, що значить “горшкова глина”. Раніше всі матеріали, що містять глину, називали керамічними. У наш час під словом “кераміка” розуміють не тільки глиновміщуючі, але й інші неорганічні матеріали, що володіють подібними властивостями. При виготовленні з них виробів потрібен високотемпературний випал.

Для сучасної радіоелектроніки важливе значення мають керамічні діелектрики, яким властиві багато позитивних якостей: висока нагрівостійкість, відсутність у більшості матеріалів гігроскопічності, гарні електричні характеристики при достатній механічній міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до впливу випромінювання високої енергії, розвитку цвілі і т. п. Сировина для виробництва основних радіокерамічних виробів доступна й дешева.

Перевагою кераміки є можливість одержання заздалегідь заданих характеристик шляхом зміни сполуки маси й технології виробництва. Деякі керамічні діелектрики завдяки певним властивостям дозволяють найбільш просто вирішувати ряд завдань нової техніки. Це стосується сегнетокераміки, п'єзокераміки й керамічних електретів.

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

У загальному випадку отриманого керамічного матеріалу може складатися з декількох фаз. Основними фазами є кристалічна (одна або більше) і склоподібна. *Кристалічну фазу* утворюють різні хімічні сполуки або тверді розчини цих сполук. Основні властивості кераміки – діелектрична проникність, діелектричні втрати, температурний коефіцієнт лінійного розширення, механічна міцність – багато в чому залежать від особливостей кристалічної фази.

Склоподібна фаза являє собою прошарки скла, що зв'язують кристалічну фазу. Технологічні властивості кераміки – температура спікання, ступінь пластичності керамічної маси при формуванні – визначаються в основному кількістю склоподібної фази. Від її вмісту залежать також щільність, ступінь пористості та гігроскопічність матеріалу. Деякі види радіокераміки взагалі не містять склоподібної фази.

Наявність *газової фази* (гази в закритих порах) обумовлені способом обробки маси й приводить до зниження механічної й електричної міцності керамічних виробів, а також викликає діелектричні втрати при підвищених напругах поля внаслідок іонізації газових включень.

При виготовленні радіокераміки в якості основних кристалоутворюючих компонентів, поряд із природними мінералами, такими, як кварц, глинозем, тальк, широко використовують окисли й карбонати різних металів.

Особливості технологічного циклу

Вибір методу виготовлення керамічного виробу залежить від властивостей застосовуваного матеріалу, особливостей конфігурації виробу й масовості замовлення. Однак будь-яка технологічна схема керамічного виробництва в якості обов'язкових містить у собі наступні операції: 1) тонке здрібнювання й ретельне змішування вихідних компонентів; 2) пластифікація маси й утворення формувального напівфабрикату; 3) формування заготівель із пластифікованої маси; 4) спікання виробів (високотемпературний випал).

Здрібнювання й змішування сировинних компонентів здійснюється в кульових і вібраційних млинах. Млин тонкого помолу являє собою сталевий барабан, футерований зсередини зносостійкою гумою. В якості мелючого тіла використовують керамічні або сталеві кулі різного діаметру. Здрібнювання маси відбувається за рахунок ударного впливу куль або стирання часток між кулями. Помол може бути “сухим” і “мокрим”. Більше тонке здрібнювання досягається у водному середовищі.

Отримана таким способом шихта пластифікується органічним пластифікатором. Пластифікатори підрозділяють на водорозчинні й розплавляючі. Найбільш часто використовують полівініловий спирт і парафін.

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

Найбільш відповідальною технологічною операцією є спікання виробів, що проводять у муфельній або тунельній електричній печі при температурах 1300°C і вище. При спіканні відбувається випалювання пластифікатора, завершуються хімічні реакції між компонентами. За рахунок злиття часток фіксується форма виробу, матеріал здобуває необхідну механічну міцність і задані фізичні й електричні властивості. Залежно від складу матеріалу спікання (випал) може здійснюватися не тільки в окисній, але й у нейтральній і навіть у відновлювальній атмосфері.

В процесі випалу внаслідок випару вологи, вигорання пластифікатора й ущільнення матеріалу відбувається усадка виробів, тобто зменшення їхніх розмірів. Залежно від складу шихти, кількості пластифікатора й режимів випалу усадка змінюється в широких межах і може перевищувати 20%. Беручи до уваги цю обставину, необхідно при формуванні заготовок давати їм завищені розміри. Заздалегідь оцінити усадку досить важко, тому допуски на розміри керамічних виробів, особливо великогабаритних, порівняно великі (до 5% від лінійного розміру).

Класифікація й властивості керамічних матеріалів

Керамічні матеріали, що відносяться до діелектриків, за технічним призначенням можна підрозділити на установчі й конденсаторні.

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

За електричними властивостями установчу й конденсаторну кераміку підрозділяють на низькочастотну й високочастотну. З низькочастотних установчих матеріалів найпоширенішими є ізоляторна порцеляна. Сировиною для її виготовлення служать спеціальні сорти глини, кварцовий пісок і лужний польовий шпат. При випалі глина втрачає кристалізаційну воду і, взаємодіючи з кварцом, утворює основну кристалічну фазу – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Проміжки між кристалічними зернами заповнюються склоподібною фазою, що виникає за рахунок розплавлювання польового шпату. Наявність

склофазі обумовлює низьку пористість і високу щільність порцеляни, її водонепроникність, досить високу електричну й механічну міцність. Однак через великий вміст лужних окислів у склофазі матеріал володіє значними діелектричними втратами ($\text{tg} \delta \approx 10^{-2}$), що утрудняє його використання на високих частотах.

Проміжне положення між високочастотними й низькочастотними діелектриками займає радіопорцеляна. Поліпшення її електричних властивостей у порівнянні з ізоляторною порцеляною досягається шляхом введення до складу вихідної шихти окису барію, що різко знижує діелектричні втрати й провідність склоподібної фази. На рис. 6.20 показані залежності питомого об'ємного опору від температури, з яких видно, що питомий опір радіопорцеляни 2 вище на два порядки питомого опору ізоляційної порцеляни 1.

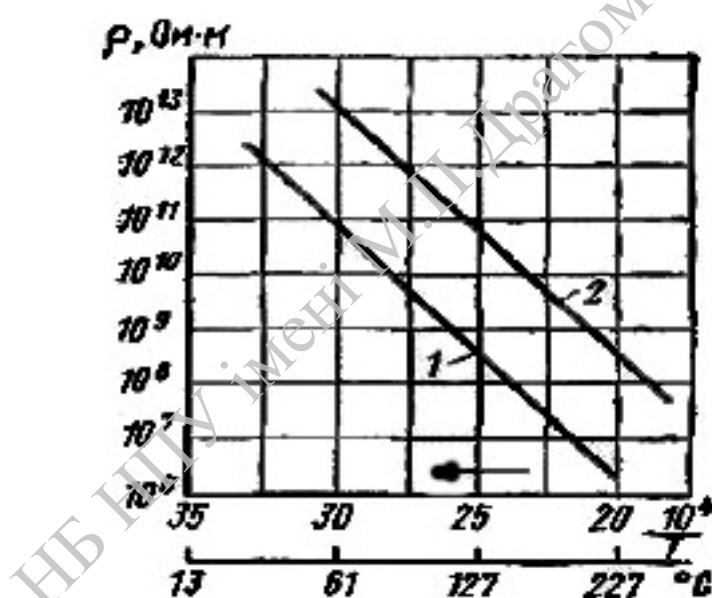


Рис. 6.20. Залежності питомого опору від температури %
1 – ізоляційної порцеляни; 2 – радіопорцеляни

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

Подальшим удосконаленням радіопорцеляни є ультрапорцеляна, що відноситься до групи матеріалів з високим вмістом глинозему (більше 80%).

Глинозем, або окис алюмінію, існує у вигляді низькотемпературної γ - або високотемпературної α -модифікації. Кращими електричними властивостями володіє α – Al_2O_3 (корунд).

Глинозем, що використовується у виробництві радіокераміки, містить обидві модифікації, тому роблять попередню його обробку. Ця обробка зводиться до випалу його при температурі $1380\text{--}1420^\circ\text{C}$, коли γ -модифікація переходить в α -модифікацію з об'ємним стиском до 14%. Попередній випал глинозему значно знижує усадочні коефіцієнти виробу. Застосування при випалі глинозему спеціальних добавок, наприклад, борної кислоти, помітно підвищує зміст α -глинозему.

Ультрапорцеляна є високочастотним діелектриком, у якому сполучаються низькі діелектричні втрати з високою механічною міцністю й задовільними для промислового виробництва технологічними параметрами.

Таке сполучення властивостей багато в чому пояснюється наявністю в ньому барієвого скла, що, з одного боку, сприяє поліпшенню електричних властивостей матеріалу, а з іншого боку – прискорює спікання, утворюючи рідку фазу в процесі випалу. У результаті вдається одержати щільну кераміку при відносно невисоких температурах спікання ($1360\text{--}1370^\circ\text{C}$).

Як установчий матеріал велике поширення одержав ультрафарфор УФ-46, що відрізняється простотою технології й високою пластичністю маси.

Матеріал УФ-53 при досить гарній пластичності володіє більш високими в порівнянні з УФ-46 електричними властивостями (рис. 6.21) і механічною міцністю й призначається для установчих деталей і конденсаторів, до яких висуваються підвищені вимоги. Подальші розробки кераміки типу ультрафарфору володіють ще більш сприятливим комплексом електричних і фізико-механічних властивостей.

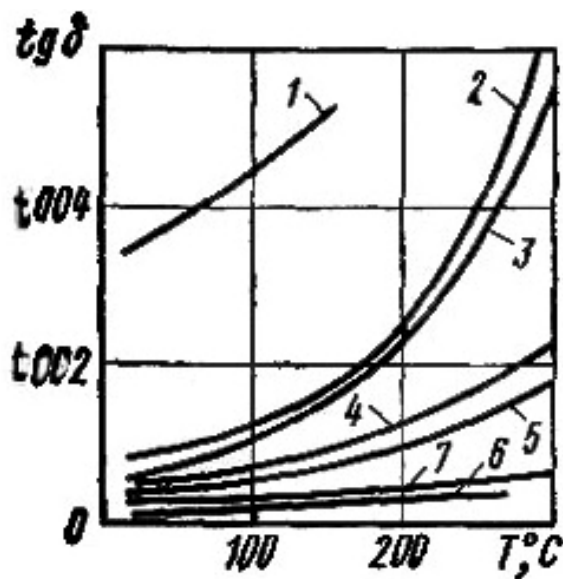


Рис. 6.21. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ основних видів щільної установчої радіопорцеляни при $f = 1$ МГц: 1 – радіопорцеляна; 2 – ультрапорцеляна; 3 – стеатит; 4 – шпінелева порцеляна; 5 – ультрапорцеляна УФ – 53; 6 – цельзіанова порцеляна; 7 – алюмін оксид

Корундова кераміка зі змістом глинозему 95–99% одержала назву алюмін оксиду. Цей матеріал відрізняється низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот і при підвищених температурах (рис. 6.13), володіє досить високою нагрівостійкістю (до 1600°C), а також великою механічною міцністю й гарною теплопровідністю. Питома теплопровідність алюмін оксиду в 10–20 разів вище, ніж в ізоляторної порцеляни. Однак він має несприятливі технологічні характеристики, володіє великою абразивністю, непластичний, відрізняється високою температурою спікання (до 1750°C). Висока абразивність утрудняє механічну обробку сирих заготовок і шліфування випалених деталей.

Кераміка з алюмін оксиду використовується в якості вакуум щільних ізоляторів у корпусах напівпровідникових приладів і підкладок інтегральних мікросхем. З неї виготовляють також внутрішньолампові ізолятори з пористою структурою. Пориста кераміка вигідна тим, що при концентрації металічного гетеру, що використовується для одержання високого вакууму, а також при осадженні парів барію й торію, що виникають при роботі катоду електронних ламп, на поверхні керамічних внутрішньолампових ізоляторів не утворюються суцільна токопровідна плівка. Крім того, пориста кераміка легко витримує значні

перепади температур, які неминучі при виготовленні електровакуумного приладу.

Різновидом алюмініоксид, що у володіє особливо щільною структурою (його щільність близька до рентгенівської щільності Al_2O_3) є полікор. На відміну від звичайної корундової кераміки полікор прозорий, тому його застосовують для виготовлення колб деяких спеціальних джерело світла. Завдяки високій щільності полікору можна забезпечити високу чистоту обробки поверхні, тому полікор являється цінним матеріалом для осадження пасивних елементів гібридних інтегральних мікросхем.

Істотною перевагою керамічних підкладок в порівнянні зі скляними й ситаловими є їх висока теплопровідність. Швидкість відводу теплоти від тонкоплівкових елементів у більшості визначає припустимі значення електричної потужності, що розсіюється в них. Серед неметалічних матеріалів найбільш високою теплопровідністю [200–250 Вт/(м·К)] володіє окис берилію. Кераміка на основі окису берилію (95–99% BeO) одержала назву брокериту. Її теплопровідність в 200–250 разів перевищує теплопровідність стекол і стеклокристалічних матеріалів. До того ж вона має високі електричні параметри: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta \geq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоті 1 МГц). Металізація виробів із брокериту забезпечує одержання вакуумних спаїв кераміки з міддю і коваром. Крім підкладок для інтегральних мікросхем брокеритову кераміку застосовують в НВЧ приладах з великою потужністю. Недоліком цього матеріалу являється токсичність порошковидного BeO, що вимагає дотримання строгих заходів техніки безпеки на всіх етапах технологічного циклу виготовлення керамічних виробів.

Низькими діелектричними втратами в діапазоні радіочастот володіє також цельзіанова, стеатитова й форстеритова кераміка. До складу цельзіанової кераміки входять попередньо синтезована сполука $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, вуглекислий барій $BaCO_3$ і каолін ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), які при випалі виробів утворюють додатково кристалічну фазу цельзіану й високобарієве алюмосилікатне скло.

Характерними рисами цельзіанової кераміки є дуже низький температурний коефіцієнт лінійного розширення ($2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності ($6 \cdot 10^{-5} K^{-1}$) і підвищена в порівнянні з іншими керамічними матеріалами електрична міцність (до 45 мВ/м). В нормальних умовах переважаючого є електрона

електропровідність; іонна складова електропровідності становиться значною лише при температурах вище 600°C.

Цельзіанові кераміки використовують для виготовлення каркасів високостабільних індуктивних котушок, ізоляторів і високочастотних конденсаторів великої реактивної потужності.

Технологічні характеристики цельзіанової кераміки досить сприятливі, маса пластична, температура її спікання невисока. Недоліком цельзіанової кераміки є порівняно невелика механічна міцність.

Стеатитову кераміку одержують на основі природного мінералу тальку ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), що відрізняється високою пластичністю. Основною кристалічною фазою, що утвориться при випалі заготівель, є клиноенстатит ($\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$). Перевагами стеатитової кераміки є її мала абразивність і незначна усадка при випалі (1,0-1,5%). Тому з неї можна виготовляти дрібні деталі з підвищеною точністю в розмірах. Стеатит застосовують у якості високочастотних прохідних ізоляторів, опорних плат, ізолюючих кілець, деталей корпусів напівпровідникових приладів, а також у вигляді пористої вакуумної кераміки для внутрішньолампових ізоляторів.

Недоліком стеатиту є невисока стійкість до різких змін температури й дуже вузький температурний інтервал спікання (1330–1350°C). При низькій температурі випалу виріб виходить пористим зі зниженою механічною міцністю. При перевищенні температури спостерігається різке зростання кількості рідкої фази в черепку, що супроводжується зниженням її в'язкості. У результаті, вироби з талькової кераміки легко деформуються при відпалі.

Форстеритову кераміку ($2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$) застосовують для виготовлення ізоляторів вакуумних і напівпровідникових приладів, коли потрібний вакуумщільний узгоджувальний спай з металом, який володіє підвищеним температурним коефіцієнтом лінійного розширення, наприклад, з міддю.

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

використовують відповідно для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів низької й високої напруги. Бажано, щоб всі конденсаторні матеріали мали можливо менше значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності.

Спеціальними матеріалами для високочастотних конденсаторів є “титанатові” керамічні діелектрики (т и к о н д и). Серед них можна виділити керамікові на основі рутилу (TiO_2), перовскиту (CaTiO_3), титанату стронцію (SrTiO_3). Деякі властивості рутилової кераміки ілюструє рис. 6.14. З рисунка видно, що частотні залежності діелектричної проникності при різних температурах для рутилової кераміки перетинаються й α_ϵ міняє знак. В області низьких частот і підвищених температур переважний вплив має іоннорелаксаційна поляризація з декількома видами релаксаторів; значення ϵ виявляється високим, а знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності – позитивним. При високих частотах головну роль грають електронна й іонна поляризації; при цьому знак температурного коефіцієнта діелектричної проникності негативний. Те ж можна відзначити й для області низьких частот при невисоких температурах.

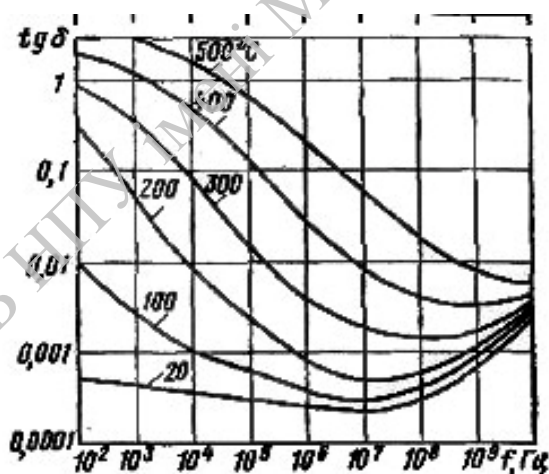


Рис. 6.22. Залежності ϵ і $\text{tg}\delta$ рутилової кераміки від частоти при різних температурах

З рис. 6.22 видно також, що значення $\text{tg}\delta$, незначні при кімнатній температурі, істотно зростають при її збільшенні. При високих частотах температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат виражена слабо.

Кераміка з більшим вмістом рутилу або титанатів кальцію й стронцію характеризується зниженою електричною міцністю; (8–12 МВ/м). Крім того, титанатова кераміка піддається електрохімічному старінню при тривалій витримці під постійною напругою. Внаслідок високого негативного значення α_ϵ (від $-1500 \cdot 10^{-6}$ до $-3000 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ці матеріали використовуються для виготовлення лише таких конденсаторів, до яких не висуваються вимоги температурної стабільності ємності.

Підвищення температурної стабільності властивостей матеріалів досягають за рахунок зниження діелектричної проникності шляхом введення до складу кераміки кристалоутворюючого компоненту з позитивним α_ϵ . Такі тиконди іноді називають термокомпенсованими. До цієї групи матеріалів відносяться титано-цирконієва кераміка (тверді розчини $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$; $\text{CaTiO}_3 - \text{CaZrO}_3$), лантанова кераміка системи $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$, станатна кераміка, у якій кристалічною фазою служать тверді розчини станату кальцію CaSnO_3 , титанату кальцію CaTiO_3 і цирконату кальцію CaZrO_3 . Змінюючи сполуку твердих розчинів, можна одержати дуже незначний температурний коефіцієнт діелектричної проникності як з позитивним, так і з негативним знаком (рис. 6.23).

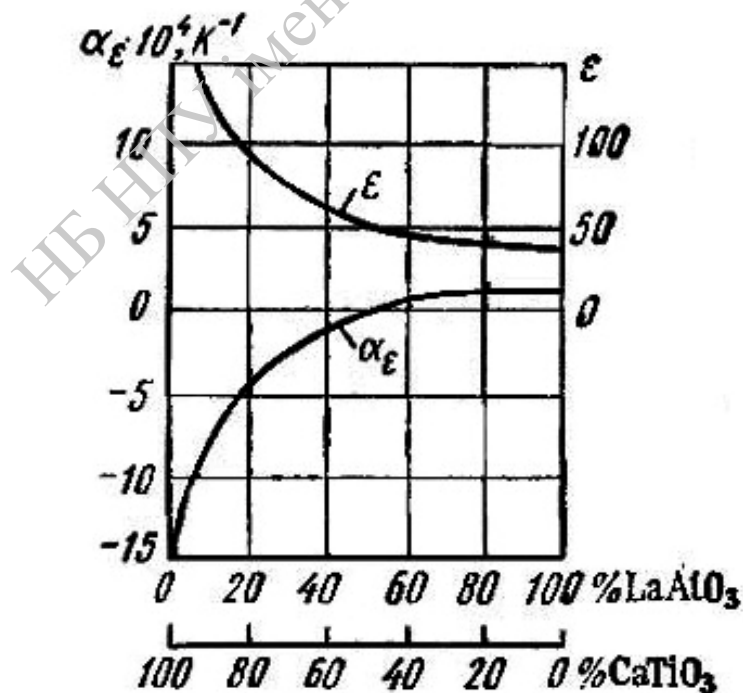


Рис. 6.23. Залежність діелектричної проникності і її температурного коефіцієнту від складу твердого розчину системи $\text{CaTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$

Кераміка на основі зазначених твердих розчинів використовується для виготовлення високочастотних термостабільних конденсаторів. Перевагою станатної кераміки перед титанатовою є більш висока стійкість до тривалого впливу постійної напруги.

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

Основу низькочастотної конденсаторної кераміки становлять титанат барію $BaTiO_3$ і тверді розчини із сегнетоелектричними властивостями. Завдяки властивій сегнетоелектрикам доменної поляризації конденсаторна сегнетокераміка має досить високу діелектричну проникність ($\epsilon = 900 \div 8000$), що однак не відрізняється температурною стабільністю й залежить також від частоти й напруженості електричного поля.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Яким чином можна класифікувати діелектрики за властивостями і за технічним призначенням?
2. Чим відрізняється реакція полімеризації від реакції поліконденсації?
3. Чим розрізняються властивості лінійних і просторових полімерів?
4. Які полімери використовуються як високочастотні діелектрики й чому?
5. Як і для яких цілей роблять вироби з композиційних пластмас?
6. Назвіть основні переваги епоксидних компаундів. Який механізм їх затвердіння?
7. Які види стекел знайшли найбільш широке застосування в електронній техніці й для яких цілей?
8. У чому подібність і розходження між ситалом і склом? Яка технологія виготовлення ситалів і для яких цілей вони застосовуються?
9. Назвіть операції технологічного циклу при виготовленні керамічних виробів? У чому переваги керамічного виробництва?
10. Наведіть приклади установочних високочастотних керамічних діелектриків. Назвіть найбільш характерні області їхнього застосування.
11. На яких принципах засноване створення термостабільної конденсаторної кераміки?

РОЗДІЛ 7

АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

У сегнетоелектриках внаслідок доменної будови спостерігається нелінійна залежність індукції від напруженості електричного поля. Відносна орієнтація електричних моментів доменів визначається симетрією кристалічної ґратки. Переполяризація сегнетоелектриків у змінних полях супроводжується діелектричним гістерезисом. За внутрішньою будовою й типом хімічного зв'язку сегнетоелектрики підрозділяють на іонні й дипольні кристали, для яких характерні різні механізми спонтанної поляризації.

7.1. КЛАСИФІКАЦІЯ АКТИВНИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Активними називають діелектрики, властивостями яких можна управляти за допомогою зовнішніх енергетичних впливів і використати ці впливи для створення функціональних елементів електроніки. Активні діелектрики дозволяють здійснити генерацію, посилення, модуляцію електричних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації. У міру нарощування складності електронної техніки і переходу до функціональної електроніки роль і значення активних матеріалів при вирішенні найважливіших наукових і технічних завдань постійно зростають.

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

Властивостями активних діелектриків можуть володіти не тільки тверді, але також рідкі й навіть газоподібні речовини (наприклад, активне середовище газових лазерів). За хімічним складом це можуть бути органічні й неорганічні матеріали. За будовою й властивостями їх можна підрозділити на кристалічні й аморфні, полярні й неполярні діелектрики. Ряд матеріалів проявляє свою активність лише завдяки наявності в них спонтанної або стійкої кінцевої поляризації. Однак поляризований початковий стан не є обов'язковою умовою прояву активності матеріалу при зовнішніх впливах. Строга класифікація активних діелектриків, що охоплює багато відмітних ознак цих матеріалів, виявляється досить умовною. До того ж різкої межі між активними й пасивними діелектриками не існує. Один і той же матеріал у різних умовах його експлуатації може виконувати або пасивні функції ізолятора або конденсатора, або активні функції керуючого або перетворюючого елемента.

Залежно від технічного призначення істотно різні й вимоги до матеріалів. Так, одні з головних вимог до пасивних діелектриків, полягає в збереженні стабільності властивостей при зовнішніх впливах. У той же час вимоги до активного матеріалу зовсім протилежні: чим сильніше змінюються його властивості при зовнішніх збудженнях, тим краще може виконувати активний елемент функції керування енергією або перетворення вхідної інформації.

У більшості випадків активні діелектрики класифікують за родом фізичних ефектів, які можна використати для керування властивостями матеріалів. Однак така класифікація, хоча і є цілком логічно обґрунтованою, все-таки не дозволяє чітко відокремити одну групу матеріалів від іншої. Це пов'язане з тим, що багато матеріалів проявляють високу чутливість стосовно декількох видів енергетичних впливів. Найбільшою універсальністю в цьому плані характеризуються сегнетоелектрики, які поєднують у собі властивості п'єзо- і піроелектриків, електрооптичних і нелінійно-оптичних матеріалів. Вони можуть виступати й у якості електретів. Разом з тим, сегнетоелектрики

володіють специфічними, тільки їм властивостями. Найважливішою з них є нелінійна зміна поляризованості при впливі електричного поля. Ця обставина дозволяє виділити сегнетоелектрики в самостійну групу активних діелектриків. Те ж саме можна сказати й про рідкі кристали, специфікою яких є анізотропія властивостей і висока структурна рухливість молекул, що проявляється в багатьох оптичних ефектах, невластивих іншим речовинам.

Із усього різноманіття активних діелектриків у цьому розділі розглянуті лише ті, які знайшли найбільш широке практичне застосування.

7.2. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

Основні властивості

Сегнетоелектриками називають речовини, що володіють спонтанною поляризацією, напрямок якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля.

При умові відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру. Домени являють собою макроскопічні ділянки, що володіють спонтанною (мимовільною) поляризацією, яка виникає під впливом внутрішніх процесів у діелектрику. Напрямок електричних моментів у різних доменів різний. Тому сумарна поляризованість зразка в цілому може дорівнювати нулю. У принципі, якщо кристал має малі розміри, то він може складатися всього лише з одного домену. Однак великі зразки завжди розбиваються на безліч доменів, оскільки використовувати одно-доменний стан енергетично невигідно. Розбивка на домени зменшує електростатичну енергію сегнетоелектрика.

У монокристалі відносна орієнтація електричних моментів доменів визначається симетрією кристалічної решітки. Наприклад, у тетрагональній модифікації титанату барію (BaTi_3) можливі шість напрямків спонтанної поляризації: антипаралельних або перпендикулярних один одному. Відповідно для цього випадку

розрізняють 180-градусні й 90-градусні доменні границі. Типова доменна структура для сегнетоелектриків подібного типу показана на рис. 7.1. Енергетично найбільш вигідною є така структура, при якій забезпечується електрична нейтральність доменних границь, тобто проекція вектора поляризації на границю з боку одного домена рівна за довжиною й протилежна за напрямком проекції вектора поляризації з боку сусіднього домена. Із цієї причини електричні моменти доменів орієнтуються за принципом “голова” до “хвоста”. Установлено, що лінійні розміри доменів становлять 10^{-4} до 10^{-1} см. Зовнішнє електричне поле змінює напрямки електричних моментів доменів, що створює ефект дуже сильної поляризації. Цим пояснюються надвисокі значення у них діелектричної проникності (до сотень тисяч). Доменна поляризація пов’язана із процесами зародження й росту нових доменів за рахунок зсуву доменних границь, які в підсумку викликають переорієнтацію вектора спонтанної поляризації в напрямку зовнішнього електричного поля.

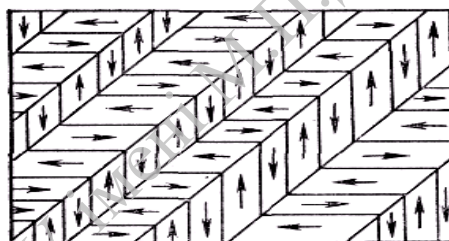


Рис. 7.1. Доменна структура сегнетоелектриків

Наслідком доменної будови сегнетоелектриків є нелінійна залежність їх електричної індукції від напруження електричного поля (рис. 7.2). Під впливом слабкого електричного поля зв’язок між D і E носить приблизно лінійний характер (ділянка OA). На цій ділянці переважають процеси зворотного зсуву (флуктуації) доменних границь. При більш сильних полях (ділянка AB) зсув доменних границь носить незворотний характер. При цьому розростаються домени із переважною орієнтацією, у яких вектор спонтанної поляризації утворює найменший кут з напрямком поля. При деякій напруженості поля, що відповідає точці B , всі домени виявляються орієнтованими по полю. Наступає стан технічного насичення. У монокристалах стан технічного насичення

відповідає однодоменному стану. Деяке зростання індукції в сегнетоелектриці на ділянці технічного насичення обумовлена процесами індукованої (тобто електронної й іонної) поляризації. Її роль підсилюється з підвищенням температури. Криву ОАВ називають основною кривою поляризації сегнетоелектрика (крива заряду сегнетоелектричного конденсатора).

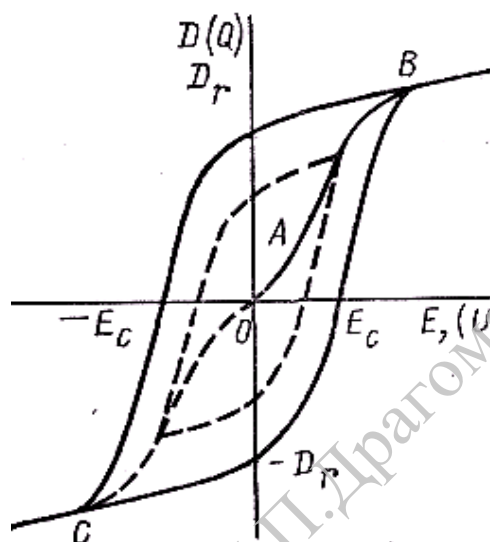


Рис. 7.2. Основна крива поляризації сегнетоелектрика і петля діелектричного гістерезису

Якщо в поляризованому до насичення зразку зменшити напруженість поля до нуля, то індукція в нуль не перетвориться, а прийме деяке залишкове значення D_r . При впливі полем протилежної полярності індукція швидко зменшується й при деякій напруженості поля змінює свій напрямок. Подальше збільшення напруженості поля знову переводить зразок у стан технічного насичення (точка С). Звідси випливає, що переполаризація сегнетоелектрика в змінних полях супроводжується діелектричним гістерезисом. Напруженість поля E_c , при якій індукція проходить через нуль, називається коерцитивною силою.

Діелектричний гістерезис обумовлює незворотним зсувом доменних границь під дією поля й свідчить про додатковий механізм діелектричних втрат, пов'язаних з витратами енергії на орієнтацію доменів. Площа гістерезисної петлі пропорційна енергії, що розсіюється в діелектриці за один період. Внаслідок втрат на гістерезис

сегнетоелектрики характеризуються досить великим тангенсом кута діелектричних втрат, що у типових випадках набуває значення порядку 0,1.

Сукупність вершин гістерезисних петель, отриманих при різних значеннях амплітуди змінного поля, утворює основну криву поляризації сегнетоелектрика (див. рис. 7.2).

Нелінійність поляризації стосовно поля й наявність гістерезису обумовлюють залежність діелектричної проникності і ємності сегнетоелектричного конденсатора від режиму роботи. Для характеристики властивостей матеріалу в різних умовах роботи нелінійного елемента використовують поняття статичної, реверсивної, ефективної й інших діелектричних проникностей.

Статична діелектрична проникність $\epsilon_{ст}$ визначається за основною кривою поляризації сегнетоелектрика:

$$\epsilon_{ст} = D/(\epsilon_0 E) = 1 + P/(\epsilon_0 E) \approx P/(\epsilon_0 E). \quad (7.1)$$

Реверсивна діелектрична проникність ϵ_p характеризує зміну поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасному впливі постійного електричного поля.

Ефективну діелектричну проникність $\epsilon_{еф}$, як і ефективну ємність конденсатора, визначають за діючим значенням струму I (несинусоїдального), що проходить у ланцюзі з нелінійним елементом при заданій діючій напрузі U з кутовою частотою ω :

$$\epsilon_{еф} \sim C_{Еф} = I/(\omega U) \quad (7.2)$$

Діелектричну проникність в дуже слабких електричних полях називають початковою.

На рис. 7.3 показана типова для сегнетоелектриків залежність статичної діелектричної проникності від напруженості поля.

Специфічні властивості сегнетоелектриків проявляються лише в певному діапазоні температур. У процесі нагрівання вище деякої температури відбувається розпад доменної структури й сегнетоелектрик переходить в параелектричний стан. Температура T_k такого фазового переходу одержала назву сегнетоелектричної точки Кюри. У точці Кюри спонтанна поляризованість зникає, а діелектрична проникність досягає свого максимального значення.

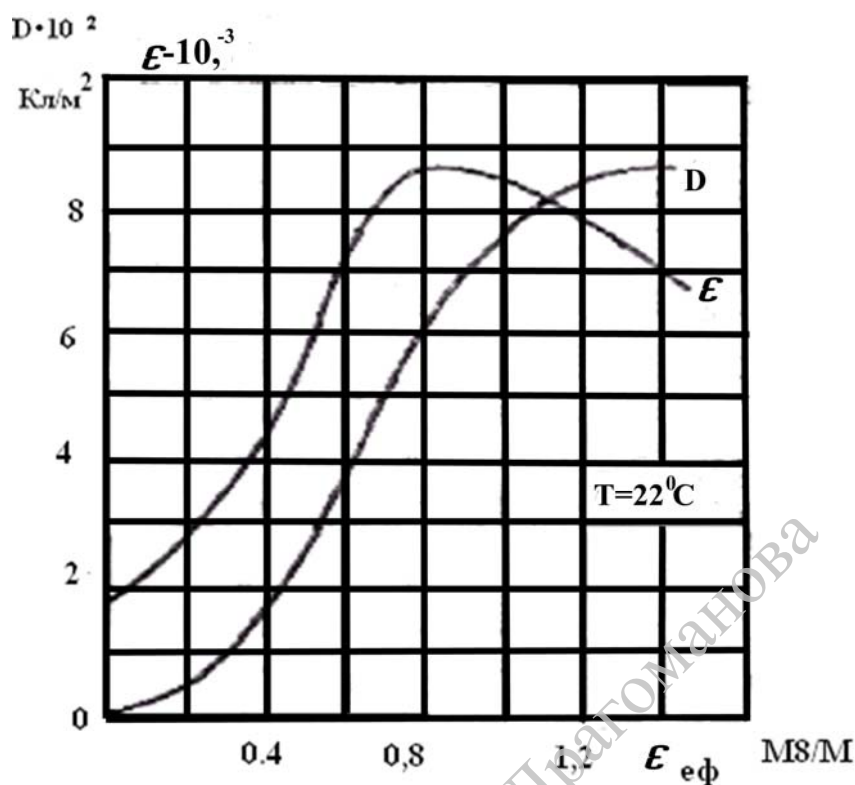


Рис.7.3. Залежність електричної індукції D і статичної діелектричної проникності $\epsilon_{\text{ст}}$ титанату барію від напруженості електричного поля.

На рис. 7.4 приведена залежність титанату барію від температури. З рисунка видно, що при температурі порядку 120°C є яскраво виражена точка Кюрі, нижче якої матеріал володіє сегнетоелектричними властивостями, хоча в ньому і простежуються додаткові структурні зміни (другорядні максимуми на кривих).

Перехід сегнетоелектрика в параелектричний стан супроводжується різким зменшенням $\text{tg}\delta$, оскільки зникають втрати на гістерезис.

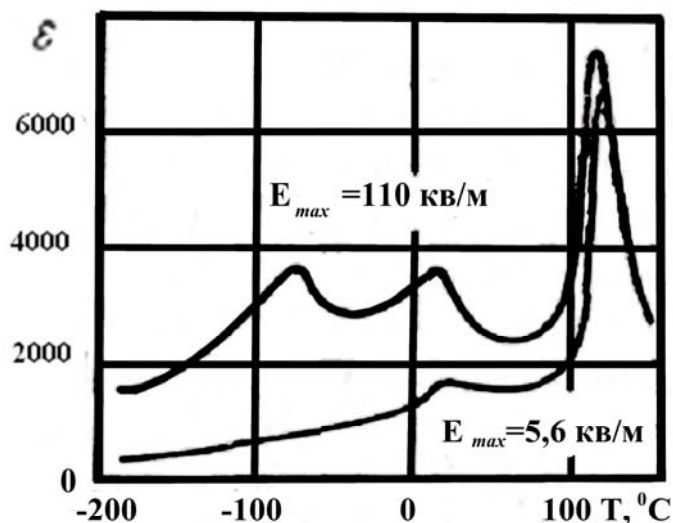


Рис.7.4. Діелектрична проникність титанату барію в залежності від температури при різній напруженості електричного поля.

Класифікація сегнетоелектриків

У наш час відомо кілька сотень сполук, що володіють властивостями сегнетоелектриків. Групу сегнетоелектричних матеріалів істотно доповнюють і розширюють тверді розчини на основі різних сполук. Таким чином, сегнетоелектрик є досить широко розповсюдженим явищем у діелектриках. При цьому сегнетоелектричні кристали характеризуються різноманітністю структурних типів, що свідчить про розходження молекулярних механізмів виникнення спонтанної поляризації. Температура переходу в спонтанно поляризований стан (точка Кюрі) у різних сегнетоелектриків становить від декількох Кельвінів (наприклад, в $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ $T_K = 15$ К) до півтори тисячі Кельвінів (наприклад у LiNbO_3 $T_K = 1483$ К), а спонтанна поляризованість – від 10^{-5} до 3 Кл/м²):

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

У сполук першої групи характерним структурним елементом кристалічної решітки є кисневий октаедр, завдяки чому ці матеріали одержали назву сегнетоелектриків кисневооктаедричного типу. До іонних сегнетоелектриків відносяться титанат барію (BaTiO_3), титанат свинцю (PbTiO_3), ніобіт калію (KNbO_3), ніобіт літію (LiNb_3), танталат

літій (LiTa₃), йодат калію (KI₃), барій-натрієвий ніобіт (Ba₂NaNb₅O₁₅) або скорочено - БАНАН та ін.

У кристалів сегнетоелектриків другої групи є готові полярні групи атомів, здатні займати різні положення рівноваги. До дипольних сегнетоелектриків відносяться сегнетова сіль (NaKC₄H₄O₆·4H₂O), тригліцинсульфат (NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄, дигідрофосфат калію (KH₂PO₄), нітрит натрію NaNO₂ і ін. Саме в кристалах сегнетової солі вперше були виявлені особливості в поведженні діелектриків, обумовлені спонтанною поляризацією. Звідси відбулася й назва всієї групи матеріалів зі специфічними властивостями – сегнетоелектрики.

Іонні й дипольні сегнетоелектрики істотно розрізняються за властивостями. Так, всі сполуки кислородно-октаєдричного типу нерозчинні у воді, мають значну механічну міцність, легко виходять у вигляді полікристалів за керамічною технологією. Навпаки, дипольні сегнетоелектрики мають високу розчинність у воді й малу механічну міцність. Наприклад, розчинність сегнетової солі у воді настільки велика, що її кристали можна розпиляти за допомогою вологої нитки. Завдяки високій розчинності у воді можна легко виростити великі монокристали цих сполук з водяних розчинів.

Переважає більшість сегнетоелектриків перших груп має значно більшу високу температуру Кюрі й більше значення спонтанної поляризованості, ніж сегнетоелектрики другої групи. У значній частини дипольних сегнетоелектриків точка Кюрі лежить набагато нижче кімнатної температури.

Мікроскопічний механізм спонтанної поляризації

Для розуміння причин і природи спонтанної поляризації необхідне знання атомної структури і її змін при фазових переходах. Як приклад розглянемо виникнення спонтанної поляризації в титанаті барію (BaTiO₃), що по своїй науковій значимості й технічному застосуванню займає провідне місце серед сегнетоелектриків. Саме вивчення нелінійних властивостей титанату барію, почато в СРСР Б.М.Вулом ще в 1944 р., послужило потужним імпульсом до розвитку теоретичних, експериментальних і пошукових робіт в сегнетоелектриках.

При температурі вище 120°C (точка Кюрі), титанат барію має кристалічну структуру типу перовскіт, що показано на рис. 7.5, а. До складу елементарного осередку, що має форму куба, входить одна

формульна одиниця типу ABO_3 - Основу структури становлять кисневі октаедри, у центрі яких розташовані іони титану. У свою чергу іони кисню центрують грані кубів, складених з іонів барію.

Розміри елементарного осередку більші подвоєної суми іонних радіусів титану й кисню. Тому іон титану має деяку вільність переміщення в межах кисневого октаедру. При високій температурі внаслідок інтенсивного теплового руху іон титану постійно перекидається від одного кисневого іона до іншого, так що середнє його положення в часі збігається із центром елементарного осередку. Завдяки центральній симетрії такий осередок не має електричного моменту (див. рис. 7.5, б, ліворуч).

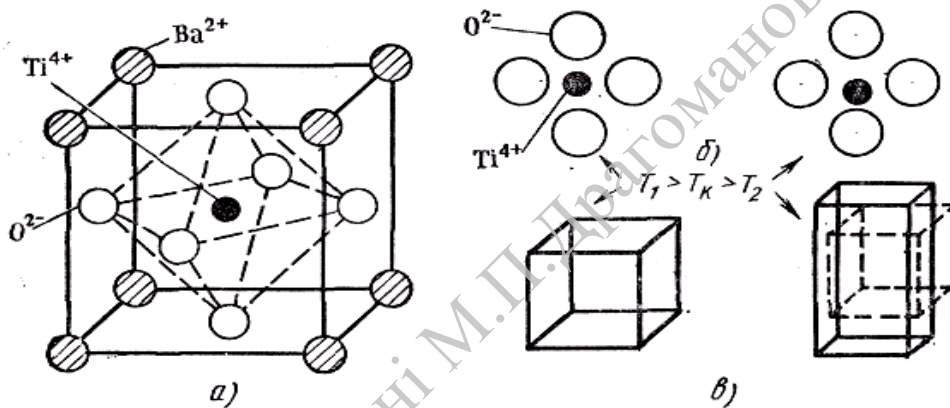


Рис. 7.5. Пояснення до механізму поляризації в титанаті барію

При температурі нижче $T_c - 120^\circ\text{C}$, як показує досвід, енергія теплового руху недостатня для перекидання іона титану з одного рівноважного положення в інше, і він локалізується поблизу одного з навколишніх його кисневих іонів. Внаслідок чого порушується кубічна симетрія в розташуванні заряджених часток і елементарний осередок здобуває електричний момент (рис. 7.5, б, праворуч).

Одночасно із цим спотворюється форма осередку – вона витягається за напрямком осі, що проходить через центри іонів кисню й титану, що зблизилися між собою, приймаючи тетрагональну симетрію.

Взаємодія між зарядженими частками сусідніх осередків приводить до того, що зсув іонів титану відбувається в них узгоджено, в одному напрямку, а це, у свою чергу, приводить до утворення домену.

Розглянута схема утворення спонтанної поляризації BaTiO_3 носить якісний характер. Ретельні дослідження, виконані за допомогою дифракції нейтронів, показують, що в дійсності фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу обумовлено зміщенням із симетричних положень не тільки іонів титану; значний вклад в електричний момент кожної комірки вносить зміщення кисневих іонів.

При зародженні нової (сегнетоелектричної) фази зсув іонів може відбуватися в напрямку кожного з ребер кубічного елементарного осередку. Тому в тетрагональній модифікації BaTi_3 можливі шість напрямків спонтанної поляризації. Подібного роду фазові переходи, що спостерігаються в іонних сегнетоелектриках, одержали назву переходів типу зсуву. Однак поява спонтанної поляризації може відбуватися не тільки при зсуві іонів, але й за рахунок упорядкування в розташуванні дипольних груп, що займаються у симетричній (параелектричній) фазі з рівною ймовірністю кількох різних положень рівноваги. Такий механізм утворення сегнетоелектричного стану більш характерний для дипольних кристалів. Як типові приклади можна показати кристали сегнетової солі, нітриту натрію, тригліцинсульфату, дигідрофосфату калію й ін. Фазові переходи, зв'язані зі спонтанним упорядкуванням дипольних моментів, називають переходами типу “порядок - хаос”.

У деяких кристалах електричні моменти сусідніх елементарних осередків за рахунок відповідного зсуву іонів або впорядкування дипольних моментів виявляються орієнтованими у взаємно протилежних напрямках. Такі речовини з антипаралельними електричними моментами називають антисегнетоелектриками. Вони також мають доменну будову, однак спонтанна поляризація кожного домена дорівнює нулю. У параелектричній фазі (тобто вище температури Кюрі) антисегнетоелектрики можуть мати високу діелектричну проникність. Прикладами антисегнетоелектриків є цирконат свинцю (PbZrO_3), ніобат натрію NaNbO_3 , дигідрофосфат амонію ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) і ін.

Застосування сегнетоелектриків

У технічному застосуванні сегнетоелектриків визначилося кілька напрямків, найважливішими з яких варто вважати:

1) виготовлення малогабаритних низькочастотних конденсаторів з великою питомою ємністю;

- 2) використання матеріалів з великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів і інших керованих пристроїв;
- 3) використання сегнетоелементів в обчислювальній техніці як осередки пам'яті;
- 4) використання кристалів сегнето- і антисегнетоелектриків для модуляції й перетворення лазерного випромінювання;
- 5) виготовлення п'єзоелектричних і піроелектричних перетворювачів.

Конденсаторна сегнетокераміка, як і будь-який діелектрик, для виробництва звичайних конденсаторів, повинна мати найбільшу величину діелектричної проникності з малою залежністю від температури, незначні втрати, найменшу залежність ϵ й $\text{tg}\delta$ від напруженості електричного поля (малу нелінійність), високі значення питомого об'ємного й поверхневого опорів і електричної міцності.

Одним з найважливіших методів одержання оптимальних властивостей у заданому температурному інтервалі є використання твердих розчинів. Зміною концентрації компонентів у твердому розчині можна регулювати значення діелектричної проникності, зміщати температуру Кюрі (рис. 7.6), змінювати нелінійність поляризації й т.д. У твердих розчинах, у порівнянні із простими речовинами, можна одержати більше згладжені температурні залежності ϵ , що має важливе значення для виробництва конденсаторів. Однак у більшості випадків використання однофазних матеріалів, що навіть є твердими розчинами, не може забезпечити досить слабку температурну залежність ϵ . Для ослаблення температурних залежностей параметрів конденсаторів до складу сегнетокераміки вводять різні добавки, які "розмивають" сегнетоелектричний фазовий перехід. У більшості випадків конденсаторні сегнетокерамічні матеріали містять кілька кристалічних фаз. При "розмитому" фазовому переході порівняно слабо виражені й нелінійні властивості діелектриків.

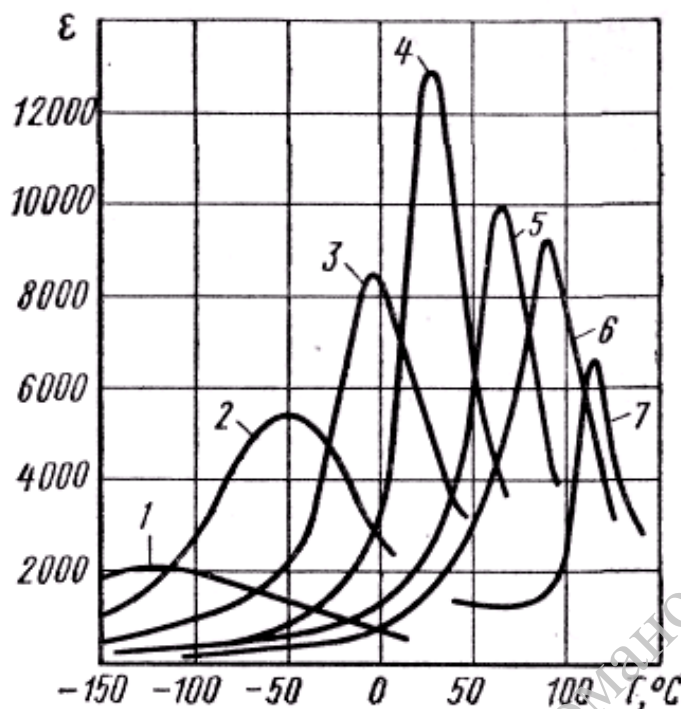


Рис. 7.6. Залежності твердих розчинів $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ від температури при частоті 1 кГц і напруженості поля біля 1 кВ/м :
 1 – 60% мол. BaTiO_3 ; 2 – 70%; 3 – 75%; 4 – 80%; 5 – 85%; 6 – 90%; 7 – 100%

У промисловості використовують небагато сегнетокерамічних матеріалів, кожний з яких застосовують для певних типів конденсаторів, тому що жоден матеріал не відповідає сукупності всіх перерахованих вимог.

Серед існуючої конденсаторної сегнетокераміки можна виділити:

- 1) матеріали із слабо вираженою температурною залежністю діелектричної проникності, наприклад, $T = 900$;
- 2) матеріали із згладженою залежністю діелектричної проникності від температури, наприклад СМ-1;
- 3) матеріали з максимальним значенням діелектричної проникності в певному інтервалі температур, наприклад $T = 8000$ (рис. 7.7).

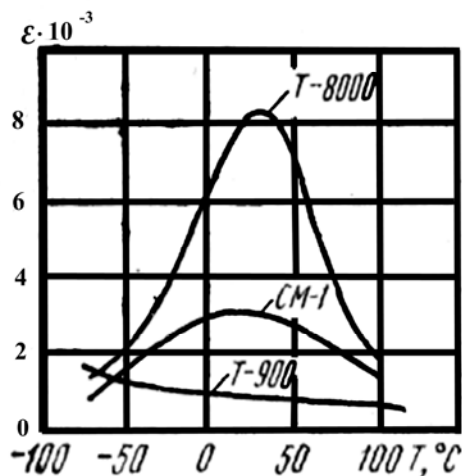


Рис.7.7. Залежність ϵ конденсаторних сегнетокерамічних матеріалів від температури

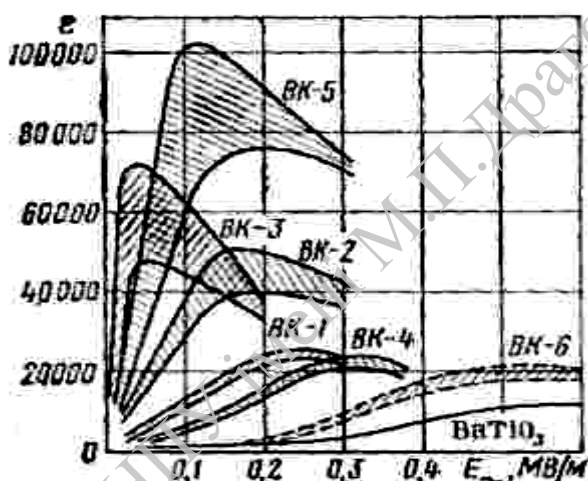


Рис.7.8. Залежність ϵ матеріалів для варікондів від напруження електричного поля (для порівняння наведена відповідна залежність для BaTiO_3)

У матеріалі Т-900 кристалічна фаза є твердим розчином титанатів стронцію (SrTiO_3) і вісмуту ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Максимум ϵ відповідає точці Кюрі $T_k = -140^\circ\text{C}$ Робочий діапазон температур розташований значно правіше T_k ; тому температурна залежність ϵ незпадаюча.

Матеріал СМ-1 виготовляють на основі титанату барії з добавкою оксидів цирконію і вісмуту. Його застосовують для виробництва малогабаритних конденсаторів на низьку напругу.

Матеріал Т- 8000 має кристалічну фазу, що є твердим розчином BaTiO_3 , – BaZrO_3 . Точка Кюрі цього матеріалу знаходиться в області

кімнатної температури, тому поблизу неї діелектрична проникність має максимальне значення. Даний матеріал використовують для виготовлення конденсаторів, що працюють при кімнатній температурі (у неширокому інтервалі температур), у тому числі і високовольтних.

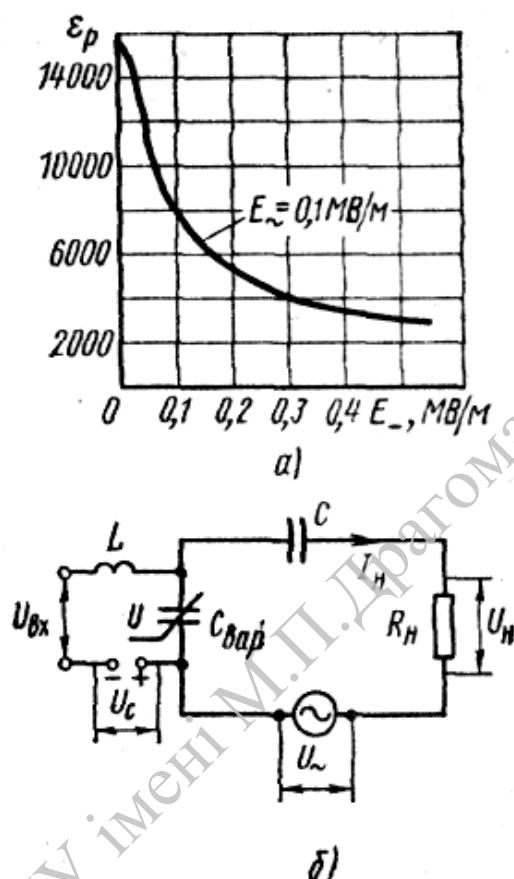


Рис. 7.9. Залежність реверсивної діелектричної проникності від напруженості постійного електричного поля (а) і діелектричного підсилювача(б):

$C_{вар}$ – нелінійний конденсатор з сегнетоелектриком; U_c – постійне зміщення; C – роздільний конденсатор; L – індуктивна котушка; R_n – опір навантаження; U_{\sim} – джерело живлення змінного струму; $U_{вх}$ – управляючий (вхідний) сигнал

Поширені і інші сегнето-керамічні матеріали для конденсаторів, що відрізняються більшою діелектричною проникністю і більш згладженою залежністю її від температури.

Матеріали для варікондів мають різко виражені нелінійні властивості; застосовуються для виготовлення нелінійних конденсаторів – варікондів.

Одна з основних характеристик варікондів – *коефіцієнт нелінійності* K , що визначається як відношення максимального

значення діелектричної проникності (рис. 7.8) при деякій, максимальній для даного матеріалу, напруженості електричного поля до початкового значення діелектричної проникності. Чисельне значення коефіцієнта нелінійності для різних марок варікондів може змінюватися від 4 до 50 (у змінному полі). Основною кристалічною фазою в таких матеріалах є тверді розчини системи $Ba(Ti,Sn)O_3$ або $Pb(Ti, Zr, Sn)O_3$.

Варіконди призначені для управління параметрами електричних ланцюгів за рахунок зміни їх ємкості при дії як постійної або змінної напруги, так і декількох напруги, прикладених одночасно, що розрізняються за значенням і частоті. У простому випадку їм доводиться працювати при одночасній дії змінного (синусоїдального) і постійного електричних полів, причому $E_{\sim} \gg E_{\dots}$. Як наголошувалося, зміна поляризації сегнетоелектрика в цих умовах визначається реверсивною діелектричною проникністю ϵ_r . Вона характеризує ступінь орієнтовності електричних моментів доменів змінним полем за наявності переважної спрямованості їх дією постійного поля. Чим сильніше прикладене до сегнетоелектрика постійне поле, тобто чим більше спрямованість електричних моментів доменів, тим менше вплив на сумарну електричну індукцію в сегнетоелектриці надає змінне поле. Отже, при заданій амплітуді змінного поля E_{\sim} реверсивна діелектрична проникність ϵ_r із зростанням E_{\dots} зменшується (рис. 7.9, а).

Нелінійні діелектричні елементи, зазвичай в тонкоплівкового виконання, є основою різноманітних радіотехнічних пристроїв – параметричних підсилювачів, низькочастотних підсилювачів потужності, фазозмінювачів, помножувачів частоти, модуляторів, стабілізаторів напруги, керованих фільтрів і ін.

Як приклад використання варікондів приведемо принципову схему діелектричного підсилювача, заснованого на зміні ємкості нелінійного конденсатора $C_{вар}$ під впливом поля вхідного сигналу $U_{вх}$, що обумовлює зміну струму в навантаженні $I_{н}$ (рис. 7.9, б).

Сегнетоелектрики з ППГ. Завдяки електричному гістерезису сегнетоелектрики можна застосовувати в запам'ятовувальних пристроях ЕОМ. Для цих цілей необхідний матеріал з можливо більшою прямокутною петлею гістерезису (ППГ), що характерно для монокристалів (наприклад, тригліцинсульфату). Під час відсутності зовнішнього поля сегнетоелектрик із ППГ має два стійких стани, що

відповідають різним напрямкам залишкової електричної індукції (рис. 7.10). Один із цих станів у запам'ятовувальному осередку означає зберігання одиниці, а інший зберігання нуля. Подаючи зовнішню напругу різної полярності, сегнетоелектрик можна переводити з одного стану в інший. На цьому засновані запис, зчитування й стирання інформації. Зчитування інформації можна здійснити без її руйнування, наприклад, оптичним методом або вимірюванням опору тонкої напівпровідникової плівки, нанесеної на поверхні сегнетоелектрика.

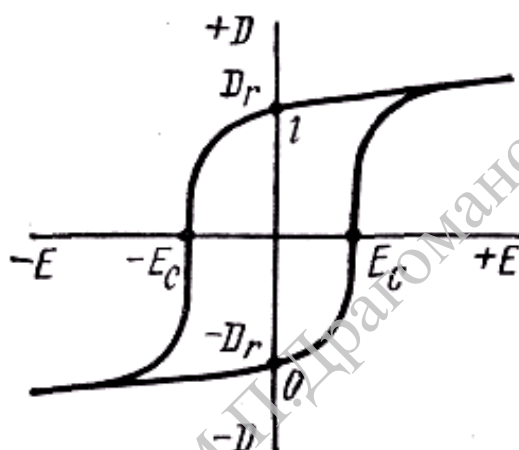


Рис. 7.10. Залежність ϵ конденсаторних сегнетокерамічних матеріалів від температури

Час перемикання осередку пропорційний товщині кристалу й при товщині у декілька десятих часток міліметра становить мікросекунди. У сегнетокераміці процес переполаризації в окремих зернах відбувається незалежно, і час формування доменів визначається розмірами зерен, які можна зменшити до декількох мікрометрів. У цьому випадку досягається більш висока швидкодія, чим у монокристалах, хоча погіршується прямокутність петлі гістерезису.

Електрооптичні кристали. Кристали ряду сегнето- і антисегнетоелектриків володіють сильно вираженим електрооптичним ефектом, під яким розуміють зміну показника переломлення середовища, що викликане зовнішнім статичним електричним полем. Якщо зміна показника переломлення пропорційна першому ступеню напруженості, то електрооптичний ефект називають лінійним (або ефектом Поккельса). Якщо ж спостерігається квадратична залежність

напруженості поля, то електрооптичний ефект називають квадратичним (або ефектом Керра).

Електрооптичні властивості сегнетоелектричних кристалів використовуються для модуляції лазерного випромінювання. Модуляція світлового потоку простіше всього здійснюється електричним полем, прикладеним до кристала, що перебуває між двома схрещеними поляроїдами. Дія такого модулятора засновано на залежності площини поляризації світлового променя, що проходить через кристал, від напруженості електричного поля.

Різноманітні конструкції електрооптичних модуляторів світла створені на базі кристалів ніобата літію (LiNb_3), дигідрофосфата калію (KH_2PO_4) і його дейтерованого аналогу KD_2PO_4 (дідейтеро-фосфат калію). Досить перспективне застосування в якості електрооптичного матеріалу прозорої сегнетокераміки системи ЦТСЛ тверді розчини цирконату-титанату свинцю з окисом лантану.

У сегнетоелектриках електрооптичний ефект підсилюється з наближенням до точки фазового переходу (точки Кюрі). Таким чином, є можливість одержання ефективної модуляції світла невеликими напругами, якщо підтримувати температуру кристалу поблизу точки Кюрі.

Матеріали нелінійної оптики. При впливі потужних світлових пучків, що створюються за допомогою лазерів, у багатьох сегнето- і анти- сегнетоелектриках проявляються нелінійні оптичні ефекти, в основі яких лежить нелінійна поляризація середовища, тобто залежність показника переломлення від напруженості поля самої світлової хвилі. Нелінійність оптичних властивостей сегнетоелектричних кристалів дозволяє здійснити генерацію гармонік лазерного випромінювання, змішування й перетворення частот оптичних сигналів. Великий практичний інтерес представляє перетворення ІЧ-випромінювання лазерів (звичайно з $\lambda = 1,06$ мкм) у видиме світло. Високу ефективність такого перетворення забезпечують кристали KH_2PO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 (йодат літію), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_6\text{O}_{15}$ і ін.

7.3. П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ

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

Прямим п'єзоелектричним ефектом називають явище поляризації діелектрика під дією механічних напруг. Це явище було відкрито братами Кюрі в 1880 р. Виникаючий на кожній з поверхонь діелектрика електричний заряд змінюється за лінійним законом залежно від механічних зусиль (рис. 7.11, а):

$$Q = dF \quad Q/S = dF/S = q_s = P = d\sigma, \quad (7.3)$$

де Q – заряд; d – п'єзомодуль; F – сила; S – площа; q_s – заряд, що доводиться на одиницю площі; P – поляризованість; σ – механічна напруга в перетині діелектрика.

Таким чином, п'єзомодуль d чисельно дорівнює заряду, що виникає на одиниці поверхні п'єзоелектрика при додаванні до нього одиниці тиску.

Значення п'єзомодуля використовуваних у практиці п'єзоелектриків становить близько 10^{10} Кл/Н.

При зворотному п'єзоелектричному ефекті відбувається зміна розмірів діелектрика $\Delta l / l$ в залежності від напруженості електричного поля E за лінійним законом (рис. 7.11, б):

$$\Delta l / l = \delta = dE, \quad (7.4)$$

де δ – відносна деформація.

У термодинаміці доведено, що п'єзомодулі прямого й зворотного п'єзоелектричних ефектів для одного і того ж матеріалу рівні між собою.

Деформація п'єзоелектрика залежить від напрямку електричного поля й змінює знак при зміні напрямку останнього. На рис. 7.11, показано, що прикладання до п'єзоелектрика синусоїдального електричного поля викликає синусоїдальні деформації тієї ж частоти. Розрізняють поздовжній і поперечний п'єзоелектричні ефекти. Прямий п'єзоелектричний ефект спостерігається коли виникнення зарядів на протилежних гранях пластинки визначають у тому ж напрямку, у якому були прикладені механічні зусилля, а при зворотному п'єзоелектричному ефекті деформацію вимірюють у напрямку

прикладеного електричного поля. При поперечному п'єзоелектричному ефекті виникаючі заряди або деформації вимірюють у напрямку, перпендикулярному напрямку механічних зусиль або електричного поля відповідно.

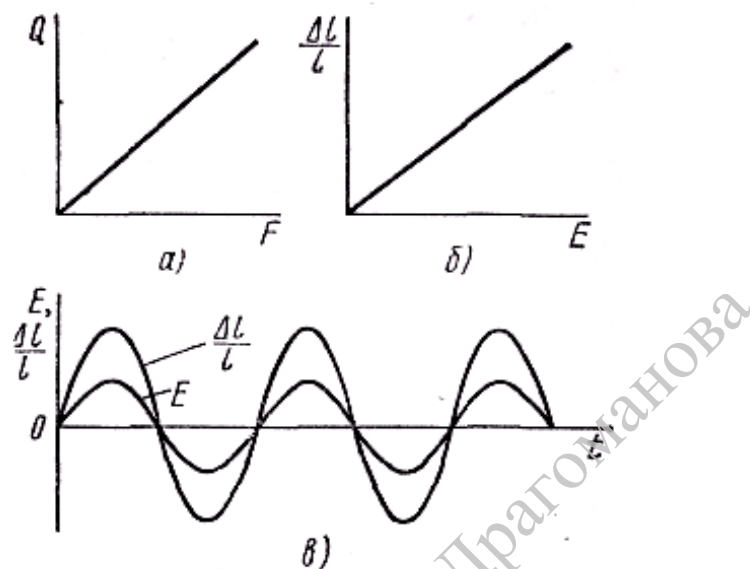


Рис. 7.11. Закономірності п'єзоелектричних ефектів в діелектриках

Варто мати на увазі, що рівняння (7.3) і (7.4) носять лише якісний характер. Реальний опис п'єзоелектричного ефекту виявляється набагато складнішим. Це обумовлено тим, що механічна напруга є тензорною величиною, що містить у загальному випадку шість незалежних компонентів. Принципова відмінність тензора напруг від векторних характеристик полягає в тому, що на протилежних гранях будь-якого елементарного об'єму компоненти тензора мають протилежний напрямок, що тоді як проєкції будь-якого вектора у всіх точках елементарного об'єму спрямовані однаково. П'єзомодуль, що встановлює зв'язок між вектором поляризації й механічною напругою, у порівнянні з останнім є тензором більш високого (третього) рангу. Він має 18-незалежних компонентів. Рівняння прямого й зворотного п'єзоефектів у тензорній формі приймають наступний вигляд:

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad \delta_i = d_{ij} E_j \quad (7.5)$$

де $i = 1, 2, 3$ – компоненти вектора поляризації; $j = 1, 2 \dots 6$ – компоненти тензора механічної напруги або деформації.

Симетрія кристала накладає істотні обмеження на кількість компонентів тензора п'єзомодуля d_{ij} , які відмінні від нуля.

П'єзоефект спостерігається лише в речовинах з гетерополярним хімічним зв'язком, тобто п'єзоелектриками можуть бути або іонні, або сильнополярні діелектрики. Другою необхідною умовою існування п'єзоефекту є відсутність центра симетрії в структурі діелектрика. У протилежному випадку деформація викликає симетричний зсув позитивних і негативних зарядів, електричний момент не виникає. П'єзоелектриками можуть бути лише речовини з високим питомим опором. У багатьох провідних середовищах п'єзоелектрична поляризація швидко компенсується вільними носіями заряду. Оскільки будь-який діелектрик має деякий струм витіку, всі застосування п'єзоефекту пов'язані зі швидкопротікаючими процесами.

Відомо більше тисячі речовин, що володіють п'єзоелектричними властивостями, у тому числі – всі сегнетоелектрики. Однак практичне застосування в п'єзотехніці знаходить обмежене коло матеріалів. Серед них одне з важливих місць займає монокристалічний кварц. Це одна з модифікацій двоокису кремнію. П'єзовластивості існують лише в β -кварці, стійкого до температури 573°C . Вище цієї температури змінюється тип структури, і п'єзовластивості зникають.

Великі природні прозорі кристали кварцу одержали назву гірського кришталю. Звичайно природні кристали мають форму шестигранної призми (рис. 7.12), що відбиває симетрію внутрішньої будови.

У структурі кварцу атоми кремнію розташовуються по гвинтовій лінії, паралельній осі симетрії третього порядку (вісь Z). Гвинтова будова приводить до існування лівих і правих форм, які відрізняються й по зовнішньому огранюванню кристалів (рис. 7.12, а). У кристалах кварцу прийнято розрізняти три головні осі, що утворюють прямокутну систему координат (рис. 7.12, б): X - електричну вісь, що проходить через вершини шестикутника поперечного переріза (таких осей є три); Y - механічну вісь, перпендикулярну сторонам шестикутника поперечного переріза кристала (таких осей теж три); Z - оптичну вісь, що проходить через вершини кристала.

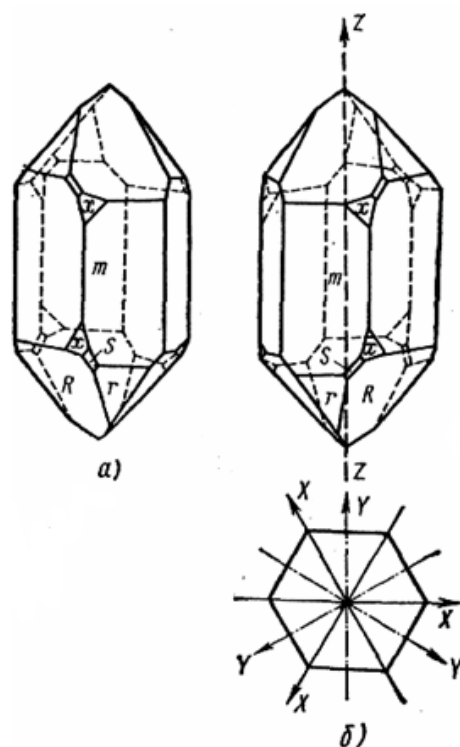


Рис. 7.12. Ідеальна форма кристалу кварцу і його головні осі:
а) лівий кварц, б) правий кварц

Пластинки, вирізані перпендикулярно оптичної осі Z , не володіють п'єзоефектом. Найбільший заряд створюється в тому випадку коли пластинка вирізана перпендикулярно електричній осі X . Якщо заряди на більших гранях пластинки утворюються при дії сили по осі X , то п'єзоефект називають поздовжнім; при цьому п'єзо-модуль кварцу $d_{11} = 2,3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Якщо заряди на тих же гранях з'являються в результаті прикладеного зусилля до бокових граней пластинки, то п'єзоефект називають поперечним. При зміні діючих сил (здавлюючих або розтягуючих) знаки електричних зарядів на гранях змінюються.

Плоскопаралельна полірована кварцова пластинка з електродами й придержувачем являє собою п'єзоелектричний резонатор, тобто є коливальним контуром з певною резонансною частотою коливань. Остання залежить від товщини пластини й напрямку кристалографічного зрізу. Перевагами кварцових резонаторів являються мала $\text{tg} \delta$ і висока механічна добротність (тобто дуже слабкі механічні втрати). У кращих кристалах кварцу механічна добротність може становити $10^6 - 10^7$. Це забезпечує високу частотну вибірковість кварцових резонаторів. Якщо в такому резонаторі збудити коливання на

резонансній частоті, то їхнє загасання буде відбуватися протягом тривалого часу. Кварцовий пьезоелемент, поставлений у вхідний ланцюг електричного генератора, нав'язує йому власну резонансну частоту.

Дякуючи високій добротності кварцові резонатори використовуються як фільтри з високою виборчою здатністю, а також для стабілізації й еталонування частоти генераторів (наприклад, у радіолокаційних станціях, в електронних годинниках і т.п.). Одна з головних вимог до таких п'єзоелементів полягає в мінімальному відході резонансної частоти при зміні температури. Цій вимозі найкраще задовольняють пластинки спеціальних косих зрізів стосовно головних осей.

Через обмежені запаси природного кварцу основні потреби п'єзотехніки задовольняються штучно вирощуваними кристалами. Їх одержують гідротерміальним методом. Кристалізація походить із водно-лужних розчинів у сталевих автоклавах великої ємності при температурі 350–400°C и тисках порядку 10^8 Па. Через малу розчинність кремнезему у водяних розчинах тривалість одного циклу вирощування становить кілька місяців.

Крім кварцу в різних п'єзоперетворювачах застосовують кристали сульфату літію $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, сегнетової солі, дигідрофосфату амонію, а також ніобат і танталат літію. Останні складають значну конкуренцію кварцу переважаючи його по добротності в діапазоні високих і надвисоких частот. Для додання п'єзоелектричних властивостей сегнетоелектричні кристали LiNbO_3 і LiTaO_3 переводять у монодомений стан шляхом відпалу в сильному електричному полі при температурі трохи нижче точки Кюрі.

Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал знаходить сегнетоелектрична кераміка. У звичайному стані сегнетокераміка не проявляє п'єзоактивності, оскільки є ізотропним середовищем внаслідок хаотичного розташування окремих кристалічних зерен і розподілу їх на домени різним напрямком спонтанної поляризованості. Однак, якщо піддати сегнетокераміку впливу сильного електричного поля, то поляризованість доменів одержить переважну орієнтацію в одному напрямку. Після зняття поля зберігається стійка залишкова поляризованість, матеріал стає текстурованим. За своїми властивостями поляризований

сегнетокерамічний зразок близький до однодоменного кристалу, тобто володіє високою п'єзоактивністю.

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

П'єзокераміка має перед монокристаллами ту перевагу що з неї можна виготовити активний елемент практично будь-якого розміру й будь-якої форми (наприклад, порожній циліндр, що є частиною гідролокатора). Застосування чистого титанату барію обмежується небажаним фазовим переходом при температурі, близькій до кімнатної (див. рис. 7.4). У точці фазового переходу відбувається часткова деполяризація кераміки, що істотно знижує п'єзочутливість елементів.

Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є тверді розчини $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (цирконат-титанат свинцю або скорочено ЦТС). Ця кераміка широко використовується для створення потужних ультразвукових випромінювачів у широкому діапазоні частот для цілей гідроакустики, дефектоскопії, механічної обробки матеріалів. Такі ультразвукові генератори застосовуються також у хімічній промисловості для прискорення різних процесів (емульсифікатори, полімеризатори, стерилізатори й т.п.) і в напівпровідниковій технології для ефективного відмивання й знежирення напівпровідникових пластин за допомогою ультразвукової ванни. З п'єзокераміки роблять малогабаритні мікрофони, телефони, гучномовці (високочастотні), слухові апарати, детонатори (для зброї), різні пристрої підпалу в газових системах. П'єзокерамічні елементи можна використовувати як датчики тисків, деформацій, прискорень і вібрацій. Подвійне перетворення енергії (електричної в механічну й навпаки) покладено в основу роботи п'єзорезонансних фільтрів, ліній затримки й п'єзотрансформаторів.

П'єзотрансформатори призначені для одержання високої напруги. Їх звичайно виконують у вигляді пластини або бруска, одна половина якого (збудник коливань) поляризується за товщиною, а інша половина (генератор) – за довжиною бруска (рис. 7.13). Змінне електричне поле, що підводиться до затискувачів збудника, викликає резонансні механічні коливання по довжині бруска. У свою чергу, механічні коливання, що виникають у генераторній частині, призводять до появи вихідної електричної напруги. Трансформатори можуть бути сконструйовані для роботи в діапазоні частот 10-500 кгц. На більше

високих частотах їхні розміри виявляються мініатюрними, а на більше низьких – більшими. Коефіцієнт трансформації напруги, пропорційний відношенню $2l/h$, може досягати значень 50 і більше.

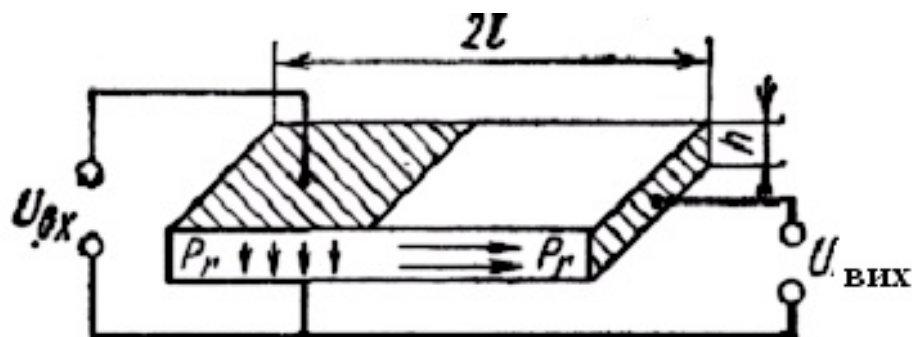


Рис. 7.13. Схема високочастотного п'єзоелектричного трансформатора (стрілки показують напрямки остаточної поляризації)

П'єзокерамічні трансформатори призначені для використання в схемах живлення електронно-променевих трубок, газорозрядних приладів, лічильників Гейгера та для генерування високочастотних імпульсів. Перевагами таких джерел живлення є відсутність магнітного поля, простота й надійність конструкції, мала маса й габаритні розміри.

Крім кераміки ЦТС для виготовлення різних п'єзоелектричних перетворювачів застосовують керамічні матеріали на основі твердих розчинів $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{--PbNb}_2\text{O}_6$ і $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$. Останні розроблені спеціально для високочастотних перетворювачів (10-40 МГц).

7.4. ПІРОЕЛЕКТРИКИ

До піроелектриків відносять діелектрики, які володіють сильно вираженим піроелектричним ефектом.

Піроелектричним ефектом називають зміну спонтанної поляризації діелектриків при зміні температури.

Рівняння піроелектричного ефекту записують у вигляді:

$$-dP_{cp} = p dT, \quad (7.6)$$

де P_{cn} – спонтанна поляризованість діелектрика; p - піроелектричний коефіцієнт.

При незмінній температурі спонтанний електричний момент діелектрика скомпенсований вільними зарядами протилежного знаку за рахунок процесів електропровідності або адсорбції заряджених часток з навколишньої атмосфери. Зміна спонтанної поляризації супроводжується звільненням деякого заряду на поверхні діелектрика, завдяки чому в замкнутому ланцюзі виникає електричний струм:

$$i = -S dP_{cn} / dt = S p dT / dt, \quad (7.7)$$

де S - поверхня піроелектрика; dT/dt - швидкість зміни температури.

Температурна зміна спонтанної поляризації обумовлена двома основними причинами. З одного боку, підвищення температури порушує впорядкованість у розташуванні елементарних дипольних моментів (первинний або істинний піроефект), а з іншої сторони, нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрика й п'єзоелектричну поляризацію обумовлену деформацією (вторинний піроефект). Піроелектричний коефіцієнт p враховує ці обидва фактори.

Якість піроелектричного матеріалу прийнято характеризувати наведеним фізичним параметром

$$R_n = p / (\varepsilon c), \quad (7.8)$$

де ε діелектрична проникність; c – питома об'ємна теплоємність.

Чим більше значення R_n , тим більшу різницю потенціалів можливо одержати на зразку за однієї й тієї потужності.

Піроелектричними властивостями володіють деякі лінійні діелектрики (наприклад, турмалін, сульфат літію) і всі сегнетоелектричні матеріали. Особливість лінійних піроелектриків полягає в тому, що в них, на відміну від сегнетоелектриків, напрямок спонтанної поляризації не може змінюватись за допомогою зовнішнього електричного поля.

Сегнетоелектрики проявляють п'єзоелектричні властивості тільки в монодомінізованому стані, для якого характерна однакова орієнтація спонтанної поляризації всіх доменів. В полідоменному зразку

сумарна поляризація дорівнює нулю, і тому піроелектр ефект відсутній. Монодомінізація сегнетоелектрика здійснюється шляхом витримки його в полярному електричному полі при температурі трохи нижче за точку Кюрі. Створення і закріплення монодомінізованого стану в сегнетоелектричних кристалах являється одною з найважливіших проблем при використанні їх в якості піроелектриків.

Із термодинамічної теорії сегнетоелектрики впливає наступна залежність спонтанної поляризації від температури

$$P_{cn} = A\sqrt{T_K - T}, \quad (7.9)$$

де A – деяка константа для даного матеріалу.

Звідси впливає, що піроелектричний коефіцієнт зростає по мірі наближення до температури фазового переходу (T_K):

$$p = \frac{dP_{cn}}{dT} = \frac{A}{2\sqrt{T_K - T}}, \quad (7.10)$$

Відмічені закономірності в зміні піроелектричних властивостей ілюструє рис. 7.14. При кімнатній температурі піроелектричний коефіцієнт в кристалах тригліцинсульфату (ТГС) складає $360 \text{ мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Наочне представлення про цю температуру можна отримати із наступного прикладу. Пластинка ТГС, вирізана перпендикулярно до напрямку спонтанної поляризації, яка має товщину 1 мм , при рівномірному нагріванні на 1°C набуває електричного заряду $360 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2}$, що відповідає різниці потенціалів між її поверхнями порядку 1600 В ($U = P \Delta T_n / (\epsilon_0 \epsilon); \epsilon = 25$).

Значний піроелектр ефект в сегнетоелектрика використовується для створення теплових датчиків і приймачів променевої енергії, призначених, зокрема для реєстрації інфрачервоного і НВЧ-випромінювання. Принцип дії піроелектричних фотоприймачів дуже простий: промениста енергія, потрапляючи на чорну (поглинаючу) поверхню сегнетоелектричного кристала, нагріває його. У результаті нагрівання змінюється спонтанна поляризація кристалу й виникає імпульс струму (див. формулу (7.4)), що реєструється електронною схемою. Специфічною властивістю таких теплових фотоприймачів є відсутність вибіркості за спектром випромінювання. Істотна перевага їх полягає в тому, що вони не вимагають охолодження при детектуванні випромінювання навіть у далекій ІЧ-області спектра. Поряд із цим вони

володіють досить високою швидкістю (здатні працювати в частотному інтервалі до 10 МГц), однак за чутливістю поступаються напівпровідниковим фотоприймачам.

Максимальними значеннями піроелектричних коефіцієнтів володіють сегнетоелектрики з точкою Кюрі, близькою до кімнатної температури. До їхнього числа відносяться кристали ніобата барію-стронцію ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), у яких $\rho = (4 \div 28)10^{-4}$ Кл/(м²·К). Однак через високу діелектричну проникність чутливість до напруги R_V являється незначною.

Найбільш високим значенням R_V ($8,5 \cdot 10^{-12}$ м/В) володіють кристали тригліцинсульфату. Завдяки гарному поєднанню властивостей, а також порівняно простій технології одержання крупних кристалів, цей матеріал широко використовується в низькочастотних детекторах випромінювання. Деякі незручності представляє гігроскопічність ТГС, що обумовлює необхідність його спеціальної герметизації в практичних пристроях.

Підвищеною чутливістю на високих частотах характеризуються кристали LiNbO_3 і LiTaO_3 , що відрізняються стабільністю піроелектричних властивостей. Завдяки високій температурі Кюрі вони не вимагають спеціальних прийомів закріплення монодоменованого стану й можуть стійко працювати до температур порядку 500°C.

Піроелектричний ефект проявляється й у поляризованій сегнетокераміці, хоча піроелектричні властивості, полікристалічних зразків помітно гірше монокристалів. Для виготовлення фотоприймачів можна використовувати всі види п'єзокераміки, однак найбільш підходящим матеріалом для цих цілей є кераміка ЦТСЛ. Введення добавки окису лантану дозволяє наблизити температуру Кюрі до кімнатної та одержати більш високі значення піроелектричних коефіцієнтів.

Відзначимо, що піро- і п'єзоелектричні властивості виявлені в деяких полімерів, зокрема, у поляризованих плівок полівінілденфторида й полівінілденхлорида. Цікавість до них викликана простотою технологією, невисокою вартістю, можливістю виготовлення зразків практично будь-якої геометрії. До того ж вони характеризуються малою інерційністю піроєфекту на високих частотах.

7.5. ЕЛЕКТРЕТИ

Електретом називають тіло з діелектрика, що довгостроково зберігає поляризацію й електричне поле, що створюється в оточуючому його середовищі, тобто електрет є формальним аналогом постійного магніту.

Термін “електрет” був запропонований англійським фізиком Хевісайдом в 1896 р., а зразки електретів були вперше виготовлені японським дослідником Єгучі в 1922 р. з охолодженого в сильному електричному полі розплаву полярних діелектриків: пальмового воску й каніфолі. Для уточнення технології одержання такі електрети називають термоелектретами. Термоелектрети здатні створювати електричне поле в навколишньому просторі протягом багатьох місяців і навіть років. Великий інтерес представляють фотоелектрети, виготовлені з матеріалів, що володіють фотоелектропровідністю (сірка, сульфід кадмію й ін.), при одночасному впливі світла й електричного поля. Фотоелектрети можуть довгостроково зберігати заряди в темряві й швидко розряджаються при освітленні.

Існують і інші способи одержання електретного стану в діелектриках. Наприклад, електроелектрети утворюються при впливі на діелектрик тільки електричного поля без нагрівання або опромінення. Поле вибирають настільки великим, що над поверхнею діелектрика виникає газовий розряд (електрична міцність газу нижча, ніж у твердого діелектрика). Іони, прискорені полем, бомбардують поверхню діелектрика, створюючи структурні дефекти й утворюючи поверхневий заряд. Електризація діелектрика полегшується при зниженому тиску газу в коронному розряді. Такі електрети називають короноелектретами.

Утворення електретного стану в діелектрику пояснює рис. 7.14. З рис. 7.14, а видно, що на кожній з поверхні електрета, що перебуває під поляризуючими електродами, утворюються електричні заряди обох знаків.

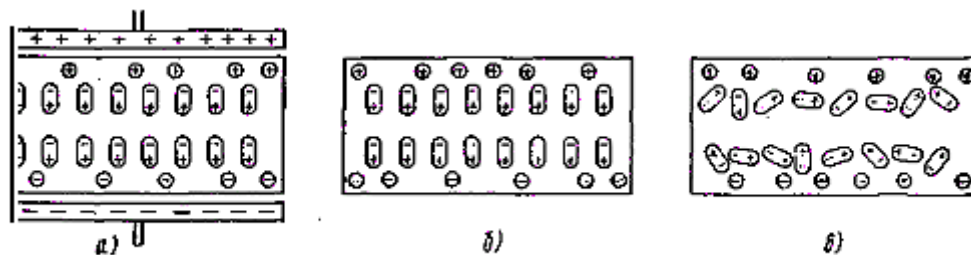


Рис. 7.14. Стан зарядів електрету протягом часу

Заряди, що перейшли з поляризуючого електрода або з повітряного зазору на поверхневі пастки твердого діелектрика й мають той же знак заряду, що й на електроді, називають гомозарядами. Заряди із протилежним знаком полярності електродів, що виникають в електреті за рахунок різних релаксаційних механізмів поляризації, називають гетерозарядами.

Різниця гетеро- і гомозарядів визначає результуючий заряд поверхні електрета. Перевагою того або іншого заряду пояснюється інверсія його знаку на поверхні електрета із часом. З рис. 7.14, б видно, що відразу після закінчення поляризації переважає гетерозаряд, а через деякий час, коли тепловий рух дезорієнтує диполі (рис. 7.14, в), переважаючим виявляється гомозаряд. Це явище характеризується кривими (рис. 7.15).

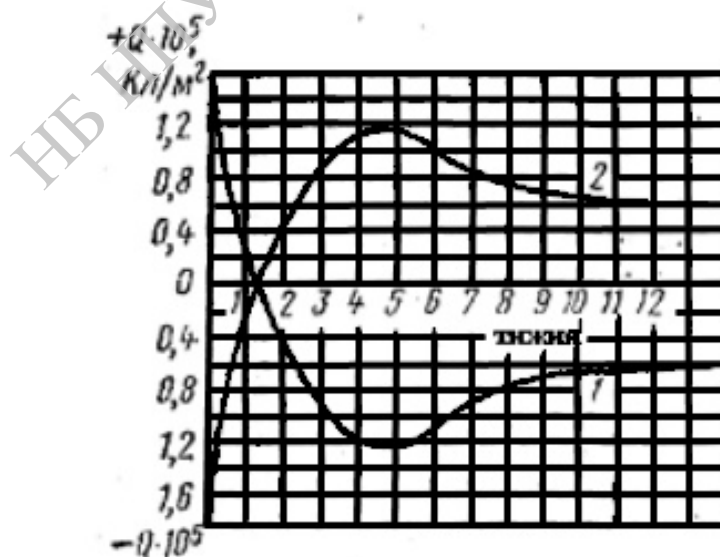


Рис. 7.15. Криві залежності заряду електрета від часу: 1 – сторона електрета, обернена до мінуса поляризуючої напруги; 2 – те ж – до плюса

Досвіди показують, що гомозаряди зберігаються протягом більш тривалого часу в порівнянні з гетерозарядами. Поверхнева щільність зарядів, що спостерігається в різних електретів, може становити 10^{-6} – 10^{-4} Кл/м². При напруженості поляризуючого поля $E_n < 0,5$ МВ/м, як правило, виявляється тільки гетерозаряд, при $E_n > 1$ МВ/м – гомозаряд.

У органічних полярних електретів переважають гетерозаряди, у неорганічних (керамічних) матеріалів і органічних неполярних діелектриків – гомозаряди. У такого відомого неполярного діелектрика, як плівковий фторопласт, існує дуже міцно утримуваний і значний за величиною гомозаряд. Гомозаряд локалізований тільки в поверхневих шарах електрета, тоді як гетерозаряд розподілений по всьому об'ємі електрета, що й підтверджує фізичну природу цих зарядів.

Час життя електретів у нормальних умовах може досягати десятків років. Він швидко зменшується з підвищенням температури й вологості навколишнього середовища. При нагріванні відбувається звільнення носіїв заряду, захоплених пастками, а також нейтралізація об'ємних зарядів за рахунок електропровідності діелектрика. У матеріалах з дуже високим питомим опором релаксація заряду, локалізованого на глибоких пастках, відбувається дуже повільно.

У цей час найбільше практичне застосування знаходять електрети на основі полімерних плівок (політетрафторетилен, поліетилентерефталат, полікарбонат, поліметилметакрилат і ін.). В умовах підвищеної вологості найбільш стабільні електрети з політетрафторетилену.

Звичайно електрет має вигляд тонкої пластинки або плівки з різнойменними зарядами однакової поверхневої щільності на протилежних сторонах.

Якщо електрет помістити між металевими обкладками (рис. 7.16), то індукований заряд на них:

$$Q_{\text{ind}} = \frac{Q}{\varepsilon h_1 / h_2 + 1}, \quad (7.11)$$

де Q – заряд на поверхні електрета; h_1 – зазор між однією з поверхонь електрета й електродом (приймаємо, що зазор між іншою поверхнею й електродом нескінченно малим); h_2 – товщина електрета; ε - діелектрична проникність матеріалу електрета.

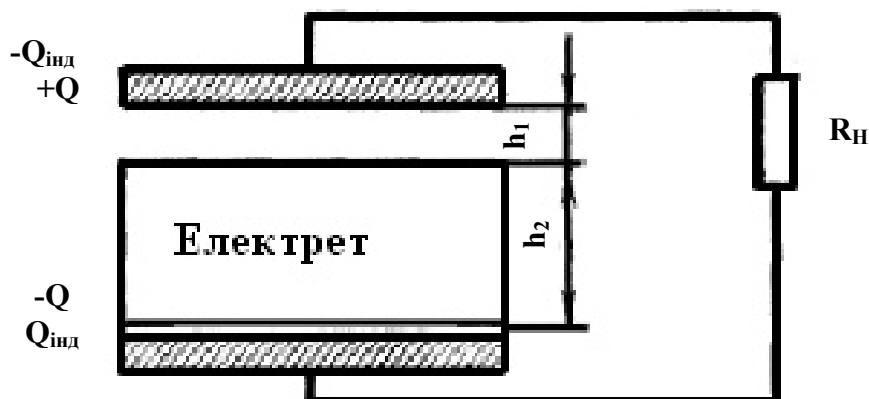


Рис. 7.16. Електрет в електричному ланцюзі

При зміні зазору h_1 індукований заряд також змінюється. При періодичній зміні зазору в ланцюзі між електродами проходить змінний струм, частота якого дорівнює частоті зміни зазору. Тому що внутрішній опір системи електрет – електроди при цьому великий (10^7 – 10^8 Ом), струм не залежить від зовнішнього навантаження, і виходить своєрідний генератор змінного струму.

У перетворювачах звичайно застосовують полімерні плівки товщиною 3–20 мкм, металізовані з однієї сторони.

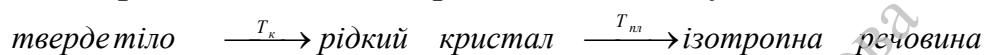
Електрети можуть бути використані для виготовлення мікрофонів і телефонів, вимірювання механічних вібрацій, як пиловловлювачі, як дозиметри радіації, як вимірювачі атмосферного тиску й вологості, електрометри, у клавішних обчислювальних машинах, в електрофотографії й у багатьох інших випадках.

7.6. РІДКІ КРИСТАЛИ

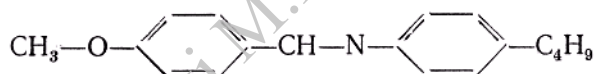
Рідкими кристалами називають такі речовини, які перебувають в проміжному (мезоморфному) стані між ізотропною речовиною й твердим кристалічним тілом. З одного боку, вони мають текучість, здатність перебувати в каплевидному стані, а з іншого боку – для них характерна анізотропія властивостей і, насамперед, оптична анізотропія.

Малі міжмолекулярні сили, що забезпечують упорядковану структуру рідкого кристала, є принциповою основою сильної залежності властивостей від зовнішніх факторів (температури, тиску, електричного поля й ін.). Ця залежність, у свою чергу, відкриває великі можливості при розробці індикаторних пристроїв різного призначення.

Рідкі кристали були відкриті в 1888 р. австрійським ботаніком Ф. Рейнітцером. Однак широке практичне застосування ці речовини знайшли порівняно недавно. Специфіка рідких кристалів полягає в обмеженому температурному інтервалі існування мезофази (тобто рідкокристалевого стані). Послідовність фазових перетворень при нагріванні речовини можна представити наступною схемою:



Рідкокристалічний стан утворюють в основному органічні сполуки з подовженою паличкоподібною формою молекул. Значну частину рідких кристалів становлять сполуки ароматичного ряду, тобто сполуки, молекули яких містять бензольні кільця. Прикладом такої речовини служить *p*-метоксибензиліден – *p* – *n* – бутиланілін (МББА):



У цей час відомо більш 3000 органічних сполук, здатних існувати в мезоморфному стані. Серед них є й такі речовини, у яких температурний інтервал існування мезофази включає кімнатну температуру (у їхньому числі МББА).

За ознакою загальної симетрії всі рідкі кристали підрозділяються на три види: смектичні, нематичні й холестеричні.

Смектична фаза характеризується шаруватою будовою (рис. 7.17, а). Центри ваги подовжених молекул перебувають у площинах, рівновіддалених одна від одної. У кожному шарі молекули орієнтовані паралельно за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Плинність забезпечується лише взаємним ковзанням шарів, тому в'язкість середовища досить велика. Через високу в'язкість смектичні рідкі кристали не одержали широкого застосування в техніці. У нематичній фазі довгі осі молекул орієнтовані вздовж одного загального напрямку, що називається нематичним директором. Однак центри ваги

молекул розташовані хаотично, так що виникає симетрія більш низького порядку, чим у смектичних кристалів (рис. 7.17, б). При такій будові речовини можливе взаємне ковзання молекул уздовж нематичного директора. Холестерична фаза на молекулярному рівні схожа на нематичну. Однак вся її структура додатково закручена навколо осі Вітта, перпендикулярно молекулярним осям. У результаті отримується шарувата гвинтова структура із кроком спіралі L порядку 300 нм (рис. 7.17, в). Така фаза стосовно падаючого випромінювання поводить себе подібно інтерференційному фільтру, тобто світлові промені зазнають селективного відбиття. Це явище багато в чому аналогічно дифракції рентгенівських променів на кристалічних решітках твердих тіл. Однак масштаби тут зовсім інші: оскільки періоди холестеричної спіралі становлять сотні нанометрів, довжини хвиль, що задовольняють умові Вульфа - Брегга, відповідають видимій області спектра:

$$2L \sin \theta = m \lambda_0, \quad (7.12)$$

де θ - кут падіння променів; m - порядок дифракційного максимуму.

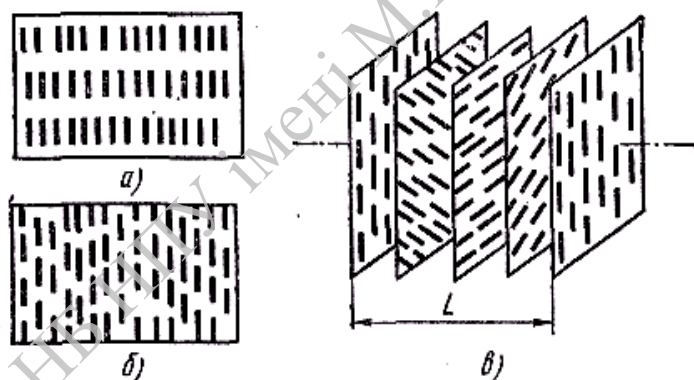


Рис. 7.17. Схематичне зображення будови рідких кристалів
а) смектичні; б) нематичні; в) холестеричні

Якщо плоску кулю холестеричного рідкого кристалу висвітлювати білим світлом, то у відбитому світлі він буде здаватися пофарбованим, причому фарбування може змінюватися залежно від кута спостереження. Крок гвинтової спіралі сильно залежить від зовнішніх впливів. При зміні температури змінюється відстань між молекулярними шарами, відповідно змінюється довжина хвилі λ_0 максимального розсіювання при заданому куті спостереження. У

результаті виходить колірний термометр, що знайшов у техніці різне застосування. Зміна кольорів текстури при зміні температури називають термохромним ефектом.

Якщо холестерична структура висвітлюється монохроматичним світлом, то при постійному куті спостереження змінюється інтенсивність розсіяного світла. На цьому принципі можливе створення дуже чутливих датчиків температури. Підбираючи різні за сполукою речовини, можна здійснити виміри температури в межах від - 40 до 250°C. Температурний діапазон зміни кольоровості обмежений інтервалом існування мезофази, яким можна регулювати, використовуючи багатокомпонентні суміші холестеричних рідких кристалів, у межах від декількох десятків градусів до 0,01°C. Таким чином, за допомогою рідкокристалічних індикаторів можна зареєструвати зміни температури в тисячних частках градуса. Колірні термоіндикатори з успіхом застосовуються для цілей технічної й медичної діагностики. Вони дозволяють одержати картину теплового поля у вигляді колірної діаграми. Цей же принцип використовується для візуалізації інфрачервоного випромінювання й полів НВЧ.

Для керування світловим променем і для візуального відображення інформації найбільший практичний інтерес представляють електрооптичні ефекти в нематичних рідких кристалах. Як і в сегнетоелектриках, весь об'єм нематичного рідкого кристала розбивається на невеликі області – домени, що розрізняються напрямком переважної орієнтації, внаслідок чого виникає оптична неоднорідність середовища й спостерігається сильне розсіювання світла. Такий рідкий кристал у відбитому й змінному світлі представляється каламутним. Для практичного використання потрібні тонкі однотоновані шари. При цьому розрізняють гомогенну (горизонтальну) і гомеотропну (вертикальну) орієнтації молекул щодо підкладок, які виготовляють зі скла. Необхідна орієнтація досягається спеціальною обробкою поверхні скляних підкладок (травлення, натирання, скрабування, осадження органічних і неорганічних покриттів і ін.) або введенням поверхнево-активних речовин у мезофазу.

За електричними властивостями нематичні рідкі кристали відносяться до групи полярних діелектриків з невисоким питомим опором ($\rho = 10^6 - 10^{10}$ Ом·м), значення якого можна легко регулювати

розчиненням дисоціюючих іонних сполук. Важливими характеристиками нематичних рідких кристалів є оптична й діелектрична анізотропія. Мірою оптичної анізотропії служить різниця $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ де n_{\parallel} і n_{\perp} – показники переломлення для світлової хвилі, електричний вектор якої або паралельний, або перпендикулярний напрямку переважної орієнтації молекул (відповідно, незвичайний і звичайний промінь).

У типових випадках $\Delta n \approx 0,3$, тобто однорідно орієнтовані нематичні структури поведуться подібно оптично позитивним одноосьовим кристалам.

Мірою діелектричної анізотропії служить величина

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}, \quad (7.13)$$

де ε_{\parallel} і ε_{\perp} - діелектричні проникності, що обмірюються уздовж і поперек напрямку переважної орієнтації молекул.

У відповідності зі знаком $\Delta \varepsilon$ розрізняють позитивну й негативну діелектричну анізотропію. Позитивна анізотропія проявляється в речовинах, молекули яких мають дипольні моменти, спрямовані уздовж молекулярних осей. Якщо ж дипольні моменти молекул перпендикулярні їхнім молекулярним осям, то рідкий кристал має негативну діелектричну анізотропію. У сильних електричних полях молекули нематиків з позитивною діелектричною анізотропією приймають гомеотропну орієнтацію, тобто в напрямку поля. У цих же умовах для нематиків з негативною анізотропією характерна гомогенна орієнтація, тобто молекули своїми довгими осями розташовуються перпендикулярно напрямку поля.

Розглянуті властивості нематичних рідких кристалів використовуються в електрооптичних осередках для керування світловим потоком. Конструкція такого осередку схематично показана на рис. 7.18. Між двома скляними пластинами, розділеними діелектричними прокладками, перебуває шар рідкого кристалу товщиною 5-30мкм. На внутрішні поверхні підкладок наносяться керуючі електроди. Осередок може працювати як на провіт (рис. 7.18, а), так і в відбиваючому режимі. В останньому випадку один з електродів одержують непрозорим.

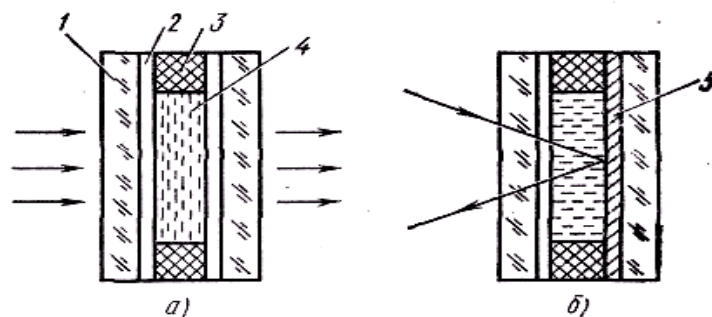


Рис. 7.18. Електрооптична комірка на рідких кристалах: а) робота на провіт (гомогенна орієнтація молекул; б) робота на відбиття (гомеотропна орієнтація молекул; 1 – скляні підкладки; 2 – прозорі електроди (SnO_2); 3 – діелектричні прокладки; 4 – рідкий кристал; 5 – непрозорий (відбиваючий) електрод

При створенні пристроїв відображення інформації на рідких кристалах найбільш широко застосування знаходять ефект динамічного розсіювання світла й польовий “твіст” – ефект (розкручування нематичної фази). Динамічне розсіювання світла спостерігається в рідких кристалах з негативною діелектричною анізотропією й невисоким питомим опором (порядку 10^6 Ом·м). Вихідному стану відповідає гомеотропна орієнтація молекул мезофази. Завдяки внутрішній упорядкованості осередок прозорий для падаючого світла. Під дією зовнішньої напруги відбувається поворот диполів (їхній електричний момент перпендикулярний довгим осям молекул) і орієнтація змінюється на гомогенну. Одночасно сильне електричне поле ініціює потік іонів, що порушує впорядковане статичне розташування молекул. При вирівнюванні молекулярних осей по напрямку руху іонів виникають турбулентності в мезофазі, які приводять до локальних змін показника заломлення, тобто виникають центри, що розсіюють світло.

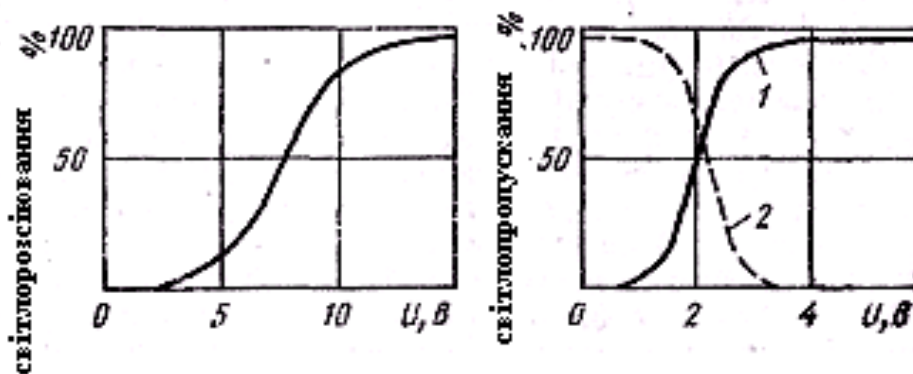


Рис. 7.19. Вольт-контрасні характеристики ефекту динамічного розсіювання (а) і польового ефекту (б): 1 – поляроїди паралельні; 2 – поляроїди схрещені (товщина осередку 10 мкм)

Зовні це проявляється як помутніння осередку. Інтенсивність світлорозсіювання, а відповідно й контрастність оптичного відгуку, підсилюються зі збільшенням керуючої напруги (рис. 7.20, а). Геометрія знаку, що висвічується, задається формою електрода. При відключенні поля осередок вертається у вихідний прозорий стан.

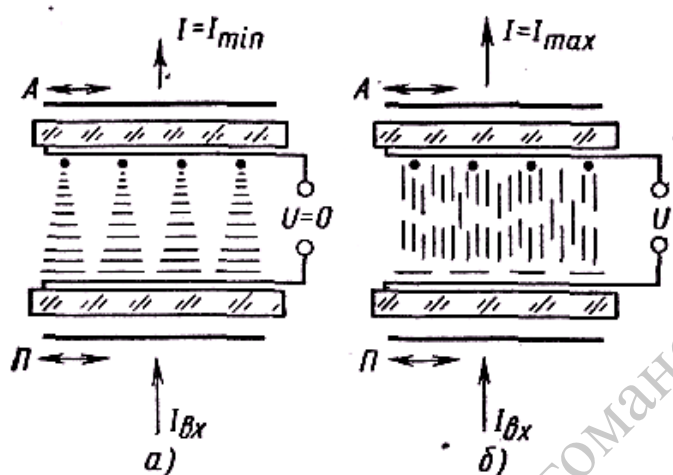


Рис. 7.20. Схема "твіст"- ефекту в нематичних рідких кристалах:
 а) початковий стан осередку ($U=0$); б) збуджений стан ($U > U_{пор}$) (двонаправлені стрілки показують напрямлення поляризації світла в поляроїдних пластинах)

Ефект динамічного розсіювання світла проявляється як на постійній, так і на змінній напрузі низької частоти (до $10^2 - 10^4$ Гц залежно від матеріалу). Електрохімічні реакції між рідкокристалічною речовиною й матеріалом електродів є причиною поступової деградації осередків (втрати контрасту).

Однак при використанні змінної напруги процеси електролізу вдається значною мірою послабити й довести термін служби індикаторів до десятків тисяч годин.

Для спостереження польових (орієнтаційних) електрооптичних ефектів необхідно використати нематичні рідкі кристали з підвищеним питомим опором (не менш 10^9 Ом·м). Тільки в цьому випадку можна придушити вихрові потоки рідини, індукційовані іонною електропровідністю. Польовий "твіст" ефект проявляється в рідких кристалах з позитивною діелектричною анізотропією. Відповідною обробкою підкладок домагаються гомогенної орієнтації молекул із закручуванням текстури по азимуту на 90° . У результаті шар рідкого кристалу стає оптично активним, тобто здатним повертати площину

поляризації вхідного світла на чверть обороту. На рис. 7.20 гомогенна гвинтова структура зображена у вигляді клинів, кожний з яких являє собою сукупність проєкцій подовжених молекул на площину креслення. При накладенні зовнішнього поля з напругою, більшою деякого граничного значення, за рахунок позитивної діелектричної анізотропії відбувається розкручування спіральної структури й орієнтація молекулярних осей по напрямку поля (рис. 7.20, а). При гомеотропній орієнтації молекул оптична активність текстури зникає, оскільки світло поширюється уздовж оптичної осі. Якщо розмістити на вході й виході осередку поляроїдні пластини (поляризатор П і аналізатор А), то вони перетворять модуляцію поляризації світла в амплітудну. Зміною напруги на електродах можна регулювати світлопропускання оптичного осередку, тобто інтенсивність вихідного світла (рис. 7.20, б). При паралельному розташуванні поляроїдів, області, збуджені полем, володіють максимальним світлопропусканням. У випадку схрещених поляроїдів контраст змінюється на протилежний, тобто спостерігач бачить темні (збуджені області) на світлому полі.

Для одержання кольорових зображень у рідкі кристали вводять молекули барвника, які також мають подовжену паличкоподібну форму, і орієнтуються паралельно молекулам мезофази за рахунок пружної дисперсійної взаємодії. Спектр поглинання таких молекул є функцією їхньої орієнтації щодо напрямку поляризації падаючого світла. Поглинання буде максимальним, якщо довгі осі молекул паралельні коливанням електричного вектора світлової хвилі. Зовнішнє поле змінює статичну орієнтацію молекул, відповідно змінюється спектр поглинання лінійно поляризованого світла й обумовлений їм колірний контраст електрооптичного осередку.

Рідкі кристали, що використовуються в індикаторних пристроях, звичайно являють собою суміш двох або декількох сполук. У змішаних системах вдається одержати більш широкий температурний інтервал існування мезофази. На рис. 7.21 показаний вплив сполуки бінарної суміші зі сполук МББА й ЕББА на зсув температур фазових переходів. Як видно з рисунка, евтектична суміш, що складається з 60% МББА й 40% ЕББА, характеризується найбільш широким температурним діапазоном існування нематичної фази.

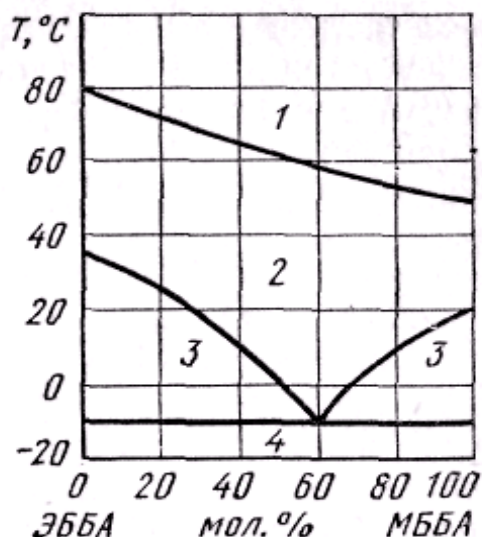


Рис. 7.21. Фазова діаграма бінарної суміші нематичних з'єднань МББА ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$) та ЕББА ($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$) 1 – ізотропна рідина; 2 – нематична фаза; 3 – двохфазна область РК + тверда фаза; 4 – тверда кристалічна фаза

Область застосування нематичних рідких кристалів пристрої відображення інформації. До таких пристроїв відносяться дисплеї, великоформатні табло, цифрові індикатори для мікрокомп'ютерів, циферблати електронних годинників і цифрових вимірювальних приладів. Основними перевагами таких індикаторів є: а) гарний контраст при яскравому освітленні; б) низька споживана потужність; в) сумісність із інтегральними схемами за робочими параметрами і конструктивному виконанні; г) простота виготовлення й низька вартість.

Відзначимо, що в рідких кристалах для індикації використовується навколишнє світло, завдяки чому їхня споживана потужність значно менша, ніж в інших індикаторних пристроях і становить 10^{-4} – 10^{-6} Вт/см². Це на кілька порядків нижче, ніж у світлодіодах, порошкових і плівкових електролюмінофорах, а також у газорозрядних індикаторах. Принциповими недоліками пристроїв на рідких кристалах є невисока швидкодія, а також схильність до електро- і фотохімічного старіння.

7.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛАЗЕРІВ

Лазер являє собою джерело оптичного когерентного випромінювання, що характеризується високою спрямованістю й великою щільністю енергії.

В основі принципу дії лазерів лежить відкрите А. Ейнштейном явище змушеного (стимульованого) випромінювання. Воно полягає в практично одночасному випускненні погоджених за частотою й напрямком електромагнітних хвиль (фотонів) величезною кількістю атомів (або молекул) під дією зовнішнього електромагнітного поля. Перші прилади на основі змушеного випромінювання минулого створені в 50-х роках незалежно й майже одночасно в СРСР академіками Н. Г. Басовим і А. М. Прохоровим і в США групою вчених на чолі із Ч. Таунсом.

Основними елементами лазерів на твердих діелектриках є активне середовище (робоче тіло), оптичний резонатор і система оптичного накачування. Активним середовищем служить кристалічна або склоподібна матриця, у якій рівномірно розподілені активні іони (активатори люмінесценції). Всі процеси поглинання й випромінювання світла пов'язані з переходами електронів між рівнями активного іона; при цьому матриця відіграє пасивну роль. Тип активного іона в основному визначає спектр випромінювання лазера.

Робоче тіло лазера виготовляють, як правило, у вигляді циліндричного стрижня, торцеві поверхні якого обробляються з високим ступенем точності. Паралельність торців видержується в межах декількох кутових секунд. Для зрушення активних іонів використовується оптичне накачування за допомогою потужних газорозрядних ламп.

З радіотехніки відомо, що необхідною умовою роботи будь-якого генератора є наявність позитивного зворотного зв'язку, тобто частина енергії коливань повинна надходити з виходу генератора на його вхід. В оптичних квантових генераторах (лазерах) позитивний зворотний зв'язок здійснюється резонатором, що звичайно виконують у вигляді двох плоскопаралельних дзеркал. Одне з них напівпрозоре для виводу

випромінювання з активного елемента. Відбиваючу поверхню, резонатора що, іноді сполучають із торцями робочого стрижня.

Незважаючи на те, що матриця не бере участь у процесах генерації коливань, багато фізичних властивостей активного середовища визначаються саме матрицею. Тому речовина кристалічної або склоподібної основи повинна задовольняти ряд вимог;

1) неактивована матриця повинна бути оптично прозорою як для випромінювання накачування, так і випромінювання активних іонів, що вводять у матрицю;

2) речовина основи повинна мати високу теплопровідність, щоб ефективно розсіювати енергію, що виділяється при безвипромінюваних переходах;

3) матриця повинна бути оптично однорідною. Механічна напруга, різні мікровключення, пухирці, границі зерен збільшують граничну потужність генерації, викликають паразитне поглинання й розсіювання енергії. Внаслідок цього збільшується розсіювання лазерного променя, послабляється його інтенсивність;

4) матеріал основи повинен володіти високою нагрівостійкістю й механічною міцністю, щоб витримувати теплові перевантаження при високій щільності випромінювання накачування й генерації; матриця повинна бути стійка до впливу ультрафіолетового випромінювання ламп накачування;

5) матеріал повинен бути технологічний, тобто доступний для масового виробництва циліндричних стрижнів необхідних розмірів. Збільшення розмірів робочого тіла дозволяє підвищити потужність випромінювання лазера;

б) структура кристалічної решітки матриці повинна допускати введення активатора в заданій концентрації.

Перерахованим вимогам тією чи іншою мірою задовольняють високотемпературні кисневі сполуки (окисли, гранати, вольфрамати, молібдати, ніобати, алюмінати, цирконати й ін, фториди різних металів, а також оксидні й фторберилатні стекла. Основу останніх становить BeF_2 . Найпоширеніші кристалічні матриці зазначені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1.

**Властивості деяких матеріалів,
що використовуються у твердотільних лазерах**

Активний матеріал	Матриця	Активатор	Концентрація активатора, мол. %	Довжина хвилі генерації λ , мкм	Показник переломлення	К.п.д. %
Рубін	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cr^{3+}	0,03-0,05	0,694	1,76	1
Ітрій – алюмінієвий гранат з неодимом	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1-3	1,06	1,83	5-7
Алюмінат ітрію з неодимом	YAlO_3	Nd^{3+}	3	1,06	1,95	1
Натрійлантанмолібдат з неодимом	$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$	Nd^{3+}	2	1,06	1,82	2,5
Флюорит з диспрозієм	CaF_2	Dy^{2+}	0,02	2,36	1,42	2
Шеєліт з неодимом	CaWO_4	Nd^{3+}	2	1,06	1,92	1,7
Скло з неодимом	Скло	Nd^{3+}	2-6	1,06	1,55	5-6

Основні вимоги до активатора зводяться до наступного:

1. Іони активатора повинні мати широкі смуги поглинання й вузькі сильні лінії люмінесценції. Чим ширша смуга оптичного поглинання, тим більша частина випромінювання накачування використовується для порушення активних іонів. Однак, чим менша ширина ліній ілюмінесценції, тим вища характеристика лазерного випромінювання й тим менша потужність, необхідна для накачування. Бажано також, щоб частота збуджуючого (тобто поглинаючого) випромінювання не дуже сильно перевищувала частоту лазерного випромінювання. У іншому випадку значна частина поглинаючої енергії, буде витрачатися на нагрівання кристалічної решітки.

2. Активатор повинен створювати збуджені метастабільні рівні (тобто рівні з більшим часом життя), на яких можна накопичити значну кількість електронів. При цьому час життя електронів на метастабільних рівнях повинен визначатися в основному випромінювальними оптичними переходами.

3. Іони активатора повинні вводитися в матрицю без порушення її оптичної однорідності, механічній міцності й термостійкості.

Як активні іони використовуються винятково елементи перехідної групи й рідкоземельні елементи, що містять внутрішні незабудовані 3d- і 4f-електронні оболонки. Глибоко розташовані електрони внутрішніх орбіт екрануються зовнішніми оболонками від електростатичної взаємодії із сусідніми іонами кристалічної решітки. Це приводить до слабого розщеплення внутрішніх рівнів і забезпечує високу монохроматичність випромінювання лазера.

У переважній більшості випадків активування здійснюють тривалентними іонами Nd^{3+} , при цьому в різних матрицях генерація випромінювання спостерігається приблизно в однаковому спектральному діапазоні поблизу $\lambda - 1,06$ мкм (табл. 7.1).

Одним з найбільш освоєних матеріалів лазерної техніки є рубін. Саме на рубіні в 1960 р. був створений перший твердотілий лазер. Рубінами називають кристали α -корунду (Al_2O_3), у яких частина іонів алюмінію замінена іонами хрому. Кількістю хрому визначаються кольори рубіна. У лазерній техніці використовують рожеві рубіни зі вмістом Cr_2O_3 близько 0,05 мас. %, що відповідає концентрації $1,6 \cdot 10^{25}$ іонів хрому в одному кубічному метрі. При вмісті окису хрому більш 0,5 мас. % рубін набуває червоного забарвлення. Чисті кристали α -корунда оптично прозорі в діапазоні 0,17–6,5 мкм.

Кристал рубіна має оптичну анізотропію й майже кубічну симетрію, трохи перекручену уздовж однієї із просторових діагоналей, у результаті чого істинна симетрія кристалу – ромбоєдрична. Цінними якостями рубіну є високі механічна міцність і теплопровідність.

Іони хрому створюють у широкій забороненій зоні корунду систему енергетичних рівнів (рис. 7.22), які істотно відрізняються від рівнів енергії у вільних атомах хрому через вплив електростатичного внутрікристалічного поля.

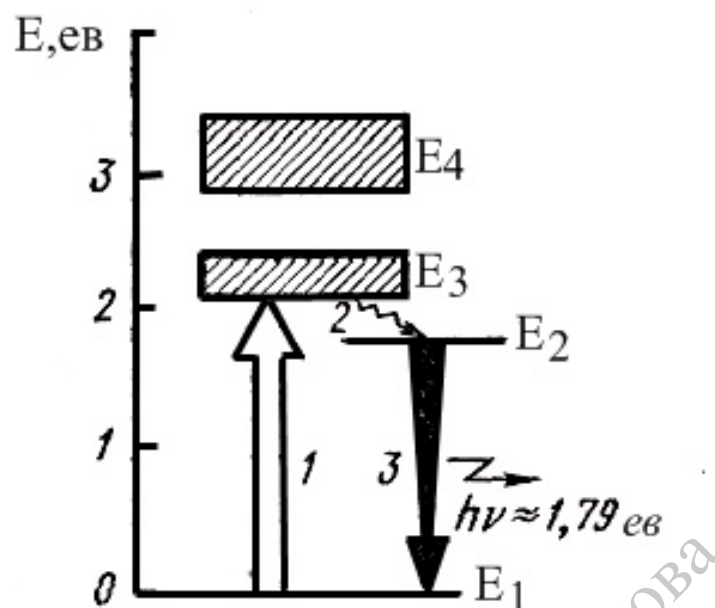


Рис. 7.22. Діаграма енергетичних рівнів іонів хрому в рубіні:
 1 – оптичне накачування; 2 – безвипромінюючий перехід (релаксація);
 3 – змушене випускання (випромінювання)

Рівень E_1 на рис. 7.22 відповідає основному, тобто незбудженому стану хрому. Рівні, розташовані вище, характеризують збуджені стани іонів активатора. Широка смуга E_3 використовується для поглинання випромінювання накачування. Переходи електронів між рівнями E_1 і E_2 відповідальні за генерацію випромінювання в кристалі.

При зрушенні зовнішнім світлом електрони з основного стану E_1 переходять у смугу E_3 , а потім за дуже короткий час ($\sim 10^{-8}$ с) безвипромінюючим шляхом переходять на рівень E_2 . Надлишкова енергія йде на нагрівання кристалічної решітки. Рівень E_2 є метастабільним, тобто характеризує збуджений стан з досить великим часом життя ($\sim 10^{-3}$ с). Це приводить до накопичення електронів на рівні E_2 і створенню інверсної населеності, що необхідно для генерації змуженого випромінювання.

Якщо повернення електрона в основний стан відбувається спонтанно, то різні активні іони випромінюють неодноразодно й незалежно. Тому випромінювані електромагнітні хвилі не погоджені по фазі. Випадковий характер має не тільки момент випускання фотона, але й напрямок його поширення. У результаті спонтанне випромінювання виявляється некогерентним і несфокусованим у просторі.

Однак активний іон може перейти в основний стан не спонтанно, а вимушено, під дією електромагнітної хвилі, якщо тільки частота цієї хвилі відповідає частоті переходу ($E_3 - E_1$). Така резонансна хвиля “розгойдує” електрон на метастабільному рівні й прискорює його перехід у стан з меншою енергією. Імовірність змушеного переходу пропорційна інтенсивності “вимушеного” випромінювання. Особливість змушеного випромінювання полягає в тому, що випромінюваний при електронному переході “новонароджений” фотон за своїми параметрами зовсім не відрізняється від первинних фотонів, що викликали перехід: він має ті ж частоту й фазу, той же напрямок поширення.

Наочне подання про процес генерації когерентного спрямованого випромінювання в активному середовищі дає рис. 7.23. Вихідний незбуджений стан іонів активатора показано чорними точками (рис. 7.23, а). Під дією випромінювання накачування (суцільні стрілки на рис. 7.23, б) більша частина іонів хрому переходить у збуджений стан (білі кружки). Повернення іонів активатора в незбуджений стан супроводжуються випускненням фотонів (пунктирні стрілки на рис. 7.23, в). Плоскопаралельні дзеркала резонатора виділяють тільки ті типи електромагнітних хвиль, напрямок поширення яких збігається з віссю резонатора (рис. 7.23, г). Хвилі, що поширюються під кутом до осі резонатора, швидко залишають кристал, не одержавши достатнього посилення. Навпаки, фотони, що рухаються уздовж оптичної осі резонатора, відбиваючись на дзеркалах, можуть багаторазово проходити через активне середовище (рис. 7.23, д). Досить одному (первинному) фотону спуститися уздовж осі резонатора, щоб виникла ціла лавина аналогічних (вторинних) фотонів за рахунок змушеного переходу збуджених іонів активатора в нормальний стан. Коли посилення стає досить великим, а накопичена енергія значною, стимульоване когерентне випромінювання виходить із кристала через напівпрозоре дзеркало резонатора у вигляді гостронаправленого світлового імпульсу (рис. 7.23, е).

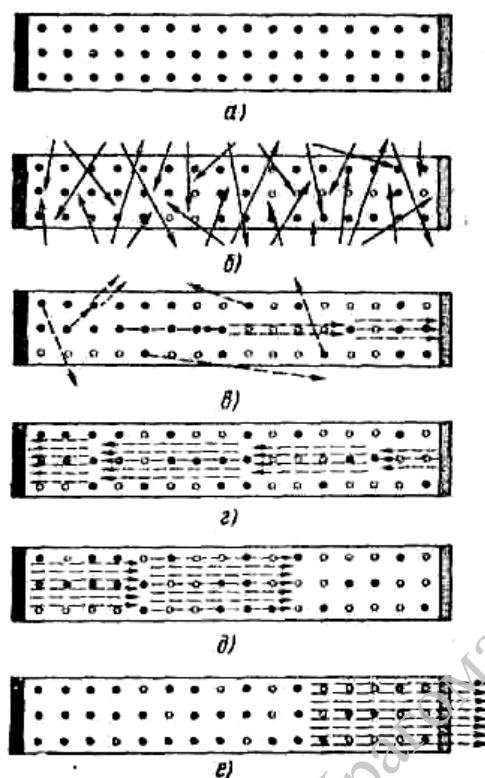


Рис. 7.23. Стадії дії рубінового стержня в лазері

Подвійне перетворення енергії (електрика - світло - когерентне випромінювання) практично виключає досягнення високого коефіцієнта корисної дії твердотільних лазерів. Положення ускладнюється тим, що джерела накачування мають розмитий спектр і зрушення активних іонів відбувається лише в невеликій частині цього спектра.

Штучні кристали рубіна звичайно вирощують у печах за методом Вернейля. За цим методом ретельно роздрібнений порошок окису алюмінію з добавкою Cr_2O_3 повільно падає в полум'я воднево-кисневого запальника. Окремі часточки порошку, проходячи через полум'я, розплавляються й потім кристалізуються на затравному кристалі, розміщеному поза полум'ям. Отриману заготовку відпалюють, а потім обробляють, надаючи їй необхідні форму й розміри. Високоякісні кристали рубіну можуть бути отримані й методом витягування з розплаву.

Поряд з рубіном найважливішим матеріалом лазерної техніки є ітрій-алюмінієвий гранат, у кристалічній решітці якого частина іонів ітрію заміщена іонами неодиму (скорочений запис ІАГ: Nd^{3+}). Низька

гранична енергія зрушення при кімнатній температурі, висока механічна міцність і гарна теплопровідність дають можливість застосовувати цей матеріал у лазерах, що працюють у неперервному й високочастотному режимах. Досить важливі високі експлуатаційні характеристики ІАГ Nd-лазерів: температурна й радіаційна стійкість. Кристали ІАГ оптично ізотропні й прозорі в спектральному діапазоні 0,2- 4 мкм.

Оскільки в спектрі ІАГ: Nd³⁺ відсутні широкі смуги поглинання, то для збільшення ефективності оптичного накачування звичайно використовують ефект сенсibilізації. Як сенсibilізатор вводять іони Cr³⁺. У гранатовій матриці спостерігається досить висока розчинність як рідкоземельних елементів, так і елементів перехідної групи. Енергія накачування, що поглинається в широких смугах сенсibilізуючого іона Cr³⁺, резонансним безвипромінювальним шляхом передається активним іонам Nd³⁺. Сенсibilізація дозволяє підвищити коефіцієнт корисної дії до 5–7% (див. табл. 7.1) і довести потужність у неперервному режимі генерації до сотень Вт. По потужності випромінювання й значенню коефіцієнта корисної дії лазеру (ІАГ: Nd³⁺ + Cr³⁺) конкурують із потужними лазерами на вуглекислому газі, відрізняючись від останніх значно меншими габаритами й більше зручною для практичного застосування довжиною хвилі випромінювання.

Лазери знаходять застосування в системах оптичної локації, у телебаченні, голографії інформаційно-вимірювальній техніці, у медицині. З їхньою допомогою здійснюється далекий космічний зв'язок. Широке застосування одержала лазерна обробка оптично непрозорих матеріалів: імпульсне зварювання, плавлення, пайка, відпал, свердлення отворів, різання й ін.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які діелектрики називають активними? У чому розходження вимог до активних і пасивних діелектриків?
2. Яка електрична впорядкованість властива сегнетоелектрикам?
3. Як пояснити діелектричний гістерезис і нелінійність залежності заряду від напруги сегнетоелектриків?

4. Що таке початкова, реверсивна й ефективна діелектрична проникності?
5. Що називають сегнетоелектричною точкою Кюрі?
6. Який мікроскопічний механізм спонтанної поляризації титанату барію?
7. Назвіть найбільш важливі галузі застосування сегнетоелектриків. На яких властивостях матеріалів засновані ці застосування?
8. Що таке прямий і зворотний п'єзоефект? У яких діелектриках можна спостерігати ці явища?
9. Від яких факторів залежать п'єзоелектричні властивості сегнетоелектричної кераміки? У чому переваги п'єзокераміки перед монокристалічними п'єзоелектриками?
10. Що таке піроелектричний ефект? Які галузі застосування піроелектриків вам відомі?
11. Яка природа електретного стану в діелектриках? Що таке гомо- і гетерозаряд?
12. У чому розходження між рідким станом речовини й рідким кристалом?
13. Як класифікуються рідкі кристали за видом симетрії? Які з них знаходять найбільш широке застосування в електронній техніці й для яких цілей?
14. Які основні вимоги пред'являються до діелектрика як лазерного матеріалу?
15. Які елементи й чому найбільш часто використовуються як активатори люмінесценції у твердотільних лазерах?

РОЗДІЛ 8

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФОТОЛІТОГРАФІЇ

Фотолітографія – найважливіший технологічний процес виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем, що дозволяє створювати прилади з високими електричними характеристиками, одержувати мікрозображення будь-якої складної форми й легко змінювати конфігурацію приладу, а також витравлювати меза- та інші структури в об'ємі германію, кремнію та ін.

8.1. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ З ФОТОЛІТОГРАФІЇ

Процес фотолітографії полягає в тому, що на поверхні пластини напівпровідникового матеріалу вирощують шар окислу (рис. 8.1. *a*), на який наносять тонкий шар особливого світлочутливого фоторезисту (рис. 8.1. *б*), потім світлочутливий шар експонують через спеціальний трафарет (фотошаблон) з безліччю зображень робочих ділянок майбутнього приладу (рис. 8.1. *в і г*). Під дією світла фоторезист змінює свої властивості, і в результаті проявлення (рис. 8.1. *д*) на поверхні пластини одержують захисний рельєфний шар, що повторює малюнок фотошаблону. При подальшому травленні хімічному впливу піддаються тільки незахищені ділянки напівпровідникової пластини (рис. 8.1. *е*); фоторезист, що залишився, видаляють (рис. 8.1. *ж з*).

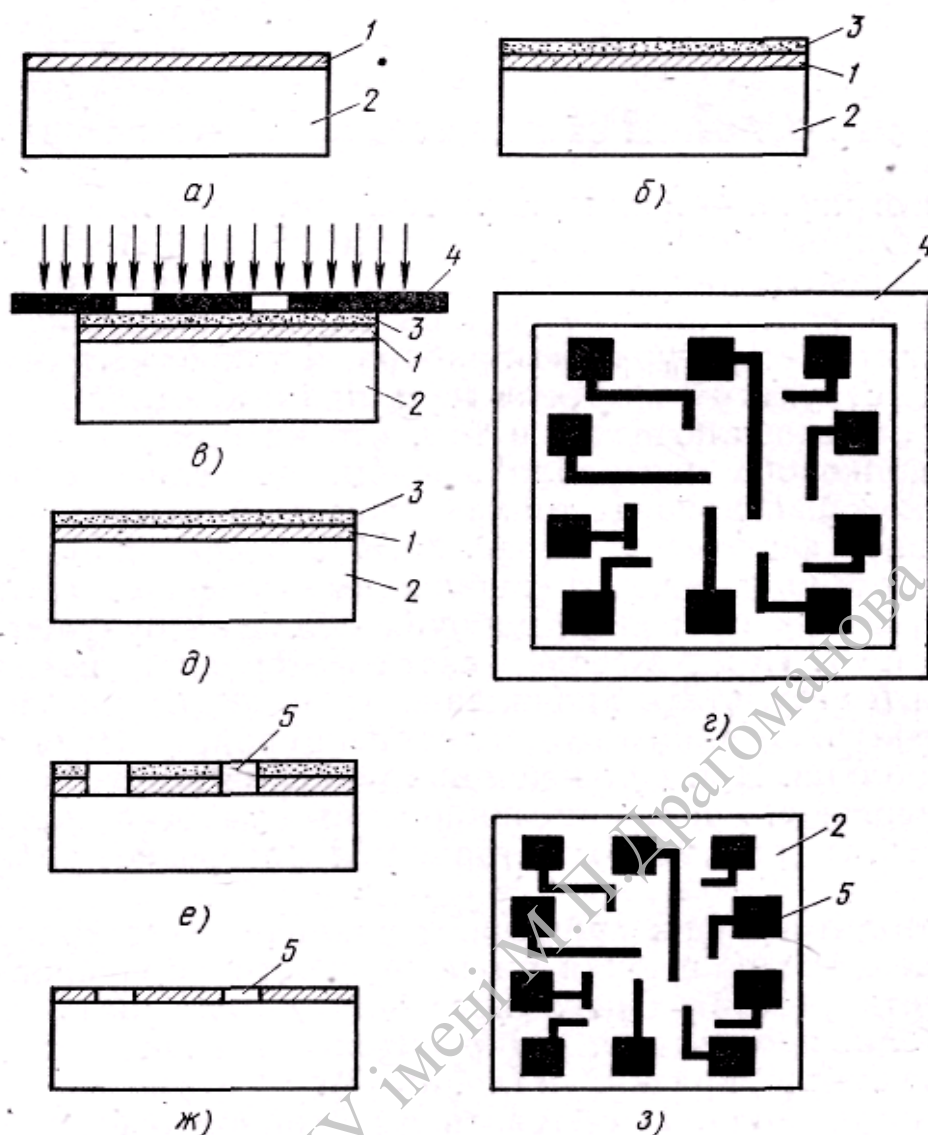


Рис. 8.1. Технологічний процес фотолітографії: а – окислювання кремнію, б – нанесення фоторезисту, в і г – експонування фоторезисту через фотошаблон, д – прояв, е – травлення, ж і з – видалення фоторезисту; 1 – окисел, 2 – вихідний напівпровідник, 3 – фоторезист, 4 – фотошаблон, 5 – витравлений рельєф

При фотолітографії застосовують різні матеріали: фотографічні (для одержання на поверхні напівпровідникових пластин світлочутливих шарів - фотоемulsії); хімічні (розчинники, проявники, закріплювачі) і електроізоляційні (оптичне скло, фарби, емалі, лаки).

Фоторезисти повинні мати високу роздільну здатність до 2000 ліній/мм при товщині плівки 0,3–0,5 мкм, спектральною чутливістю близько 500 нм, стійкістю до кислот, їх сумішів та лугів, термостійкістю до 700° С, а також високої адгезійною здатністю до напівпровідникових, провідникових, металевих та ізоляційних

матеріалів. Крім того, вони повинні мати плівкоутворювальні властивості й забезпечувати відсутність пор і дефектів при товщині від 0,2 до 5 мкм. Висушені плівки фоторезисту повинні мати високий питомий електричний опір (10^{14} Ом·см) при температурі від -60 до $+125^{\circ}\text{C}$ та зберігати свої властивості протягом десятків років.

Для обробки фоторезистів, а також матеріалів, на які їх наносять, застосовують різні хімічні препарати: метол, гідрохінон, желатин, сухий колодіон, азотнокисле срібло, квасці, йодистий калій, толуол, амідол, пірокатехін та ін., які повинні мати підвищену чистоту продукту, відсутністю сторонніх механічних часток і хімічних елементів.

Фотошаблони виготовляють зі скла, до якого висувають підвищені вимоги при механічній обробці (чистота обробки, площинність та плоскопаралельність).

До фарб, емалей і лаків висувають підвищені вимоги з термостійкості, адгезії й механічних властивостей. Особливі вимоги висувають до емульсійних, лакових та інших матеріалів по зносостійкості. В більшості випадків фотошаблони застосовують у технологічних процесах з використанням контактних методів печаті й переносу зображень, тому матеріали повинні мати високу стійкість до стирання.

8.2. КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ФОТОРЕЗИСТІВ

Основними критеріями використання фоторезистів у технології виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем є чутливість, роздільна здатність і кислотостійкість.

Чутливість фоторезисту визначається у випадку негативних фоторезистів наявністю задублених або полімеризованих локальних ділянок після експонування й прояву, а у випадку позитивних фоторезистів, навпаки, повнотою зруйнованої локальної ділянки плівки. Таким чином, чутливість фоторезисту визначає чіткість зображення, отриманого в плівці фоторезисту після експонування й прояву. Для одержання чіткого зображення необхідно, щоб плівка фоторезисту мала

різко обкреслену границю між ділянками вимитого й фоторезисту, що залишився на поверхні пластини. Існує залежність між товщиною плівки фоторезисту й експозицією. При малих експозиціях (недотримках) плівка фоторезисту жолобиться і її властивості погіршуються; при більших експозиціях (перетримуваннях) якість краю зображення погіршується за рахунок розсіювання світла на границях непрозорих ділянок фотошаблону.

Чутливість фоторезисту можна розрахувати за формулою

$$S = \frac{1}{Et}, \quad (8.1)$$

де E – величина опромінення, t – час витримки.

Роздільна здатність фоторезисту визначається числом ліній рівної товщини, що доводяться на 1 мм поверхні пластини. Чим більшу кількість ліній вдається одержати на 1 мм поверхні пластини, тим вище роздільна здатність фоторезисту. Тому особливу роль цей критерій грає при виборі фоторезистів для одержання мікрозображень із розмірами елементів меншим 1 мкм. Для одержання зображень із розміром елементів 5-10 мкм необхідно вибирати фоторезисти з роздільною здатністю не менше 500-1000 ліній на 1 мм. На величину роздільної здатності може впливати товщина вихідної плівки фоторезисту. Звичайно використовують плівку товщиною 0,5-1 мкм.

Для визначення роздільної здатності фоторезистів застосовуються штрихові міри, що представляють собою скляну пластину з нанесеними на неї штрихами, ширина яких змінюється від 1 мкм до декількох десятків. Визначають роздільну здатність фоторезисту експонуванням його через світло й підрахунком числа отриманих ліній, що приходяться на 1 мм поверхні пластини.

Кислотостійкість є основним критерієм оцінки фоторезистів, тому що наступні технологічні операції пов'язані з використанням сильних травників, складених з азотної, плавикової, соляної та інших кислот. Кислотостійкість визначається за такими ознаками: частковому руйнуванню плівки фоторезисту, відшаровуванню її від підкладки, локальному роз'ятрюванню плівки окису кремнію й протравлюванню плівки фоторезисту на границі мікрозображення. Перші два види порушень плівки фоторезисту при хімічній обробці свідчать про повну його непристосовність для процесів виготовлення напівпровідникових

приладів і можуть служити критеріями бракування всієї партії приготованого фоторезисту. Два інших види нестійкості плівки припустимі в певних межах і для конкретних приладів. Критерієм кислотостійкості фоторезисту в цьому випадку може служити абсолютна величина крайового й локального роз'їдання.

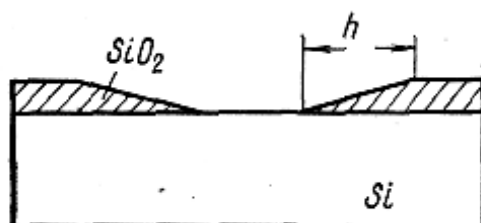


Рис. 8.2. Вимір клина в плівці SiO_2 після травлення і зняття фоторезисту

Для визначення кислотостійкості фоторезистів використовують способи, які ґрунтуються на вимірі величини підйому краю зображення. Звичайно вимірюють ширину клина, що утвориться в плівці SiO_2 після травлення й зняття фоторезисту (рис. 8.3). Ступінь локального роз'їдання плівки SiO_2 і пористості шару фоторезисту виявляють мікроскопічним аналізом поверхні пластини після травлення.

8.3. ФОТОРЕЗИСТИ

Основним призначенням фоторезистів є утворення на поверхні напівпровідникової пластини тонкої захисної плівки потрібної конфігурації, що виходить у результаті світлового впливу. Після проявлення частина плівки (потрібний малюнок) фоторезисту залишається на поверхні напівпровідникової пластини і є маскою для подальших технологічних операцій (травлення, вакуумного й гальванічного осадження металів і ін.). В основі створення рельєфу на поверхні напівпровідникової пластини за допомогою фоторезистів лежать фотохімічні реакції фотоприєднання й фоторозщеплення.

Світло, що падає на плівку фоторезисту, створює в ній активні центри, які активізувалися в результаті поглинання енергії світла молекулою. Активація молекул може бути прямою і сенсibiliзованою. У першому випадку молекули, що поглинули світлове випромінювання, безпосередньо вступають у реакцію, наприклад дисоціюють на атоми або поєднуються з іншими молекулами, а в другому випадку ці молекули в реакції не беруть участь, але передають свою енергію іншим молекулам, у звичайному стані не здатними до реакції. Коли молекула поглинає світло, вона виходить зі стану термодинамічної рівноваги з навколишнім середовищем і втрачає енергію при зіткненнях з іншими молекулами, викликаючи хімічні реакції.

До фотохімічних реакцій здатні такі речовини: вуглець-азот з нестійким зв'язком (діаз'єднання - діазокетони, діазосульфонати й хінондіазиди);

- Кисень-азот з нестійким зв'язком (нітронафталінові, сульфокислоти й ароматичні нітроальдегіди);
- полімеризуючі (ненасичені альдегіди й кетони – похідні коричної кислоти);
- четвертинні основи і солі (наприклад, солі тетразолію);
- з нестійкими галогенами;
- речовини, у яких під дією світла протікають окислювально-відновлювані реакції, що приводять до утворення нерозчинних з'єднань (наприклад, полімери з добавкою солей хромової кислоти).

У напівпровідниковому виробництві найбільш широко застосовують синтетичні полімери: полівініловий спирт, поліефіри, поліаміди, фенолформалібденгідні й епоксидні смоли, полістироли, полівінілацетати, полівінілбутирالی, каучуки, деякі дані яких наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Світлочутливі полімерні матеріали

<i>Полімерна основа</i>	<i>Зчутливлювач</i>	<i>Розчинник</i>	<i>Проявник</i>
Фенолформальдегідні смоли (новолак)	Ефіри сульфокислот нафтохінондіазидів	Діоксан, етилцелозольв	Водний розчин тринатрійфосфату

<i>Полімерна основа</i>	<i>Зчутливлювач</i>	<i>Розчинник</i>	<i>Проявник</i>
Полівініловий спирт	Солі хромової кислоти. азідостиральні кетони	Вода	Вода
Поліаміди	Солі хромової кислоти, ароматичні азиди	Вода, суміш води з етиловим спиртом	Етиловий спирт з добавкою гліцерину
Бутил-каучук	Дифурфурилциклопентанон, динітроанілін	Толуол	Трихлоретилен
Кремнійорганічні полімери	Політетраоксисилан, динітроанілін	//--//	Толуол
Синтетичні каучуки	4 – 4 - діазідостильбен	Трихлоретиле н	Трихлоретилен
Епоксидні смоли	//--//	Діоксан	Тринатрійфосфат

Крім того, до групи світлочутливих з'єднань, ще використовуються у напівпровідниковому виробництві, відносяться речовини, які під дією світлового випромінювання розривають свої зв'язки й переходять у нерозчинний стан. До цих речовин відносяться кетони, альдегіди, сульфони, діазосполучення, нафтохінондіазиди. За способом утворення малюнка на поверхні напівпровідникової пластини фоторезисти діляться на негативні й позитивні. Негативні фоторезисти під дією світла утворюють нерозчинні ділянки, після прояву залишаються на її поверхні, а малюнок на поверхні пластини представляє негативне зображення оригіналу (рис. 8.3. а). Позитивні фоторезисти, навпаки, під дією світла утворюють розчинні ділянки, а малюнок на поверхні пластини в точності повторює оригінал (рис. 8.3. б).

Як негативний фоторезист у напівпровідниковій технології використовують суміш на основі складного ефіру полівінілового спирту й коричної кислоти – полівінілцінамат (ПВЦ). Синтез ПВЦ звичайно здійснюють, перемішуючи суспензію полівінілового спирту й хлорангідриду коричної кислоти в піридині. Готовий полімер ретельно відмивають від слідів піридину.

Інший спосіб одержання ПВЦ виключає використання піридину. Одномолярний розчин полівінілового спирту й чотирьохмолярний розчин їдкою натру змішують із метилетилкетонам, а потім отриманий розчин змішують із іншим розчином, що складається з метилетилкетона, толуолу й хлорангідрату коричної кислоти, узятих у співвідношенні 1,6:0, 24:1. Суміш охолоджують до температури – 5° С,

перемішують у темряві протягом 1,5 год, а потім відстоюють. У результаті відстою суміш розділяється на два шари, з яких нижній видаляють, а у верхній вводять сенсibiliзуючі добавки в етиленгліколі.

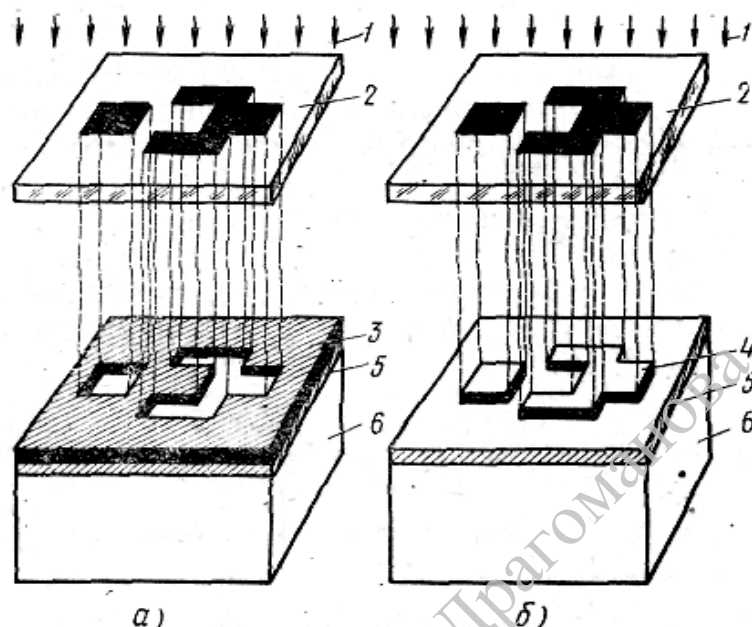


Рис. 8.3. Фотолітографія фоторезистів: а) негативного, б) позитивного, 1 – світло, 2 – фотошаблон, 3 – негативний фоторезист, 4 – позитивний фоторезист, 5 – окисна плівка, 6 – підкладка

Ступінь етерифікації одержуваного ПВЦ залежить від молярного співвідношення полівінілового спирту й хлорангідриду коричної кислоти. Чим більше хлорангідриду вводиться в реакцію, тим вище ступінь етерифікації й вихід готового продукту. При молярних співвідношеннях хлорангідриду й полівінілового спирту, рівних 1,2:1 і 1,3:1, забезпечується максимальна етерифікація й найбільший вихід готового продукту.

Для інших співвідношень продукт має ступінь етерифікації близько 60% і погано розчиняється в органічних розчинниках. Ступінь етерифікації багато в чому визначає властивості ПВЦ, особливо світлочутливість і кислотостійкість.

Фоторезист ПВЦ характеризується кислотним числом у межах від 45 до 55. Границя поглинання дорівнює 280–400 нм (рис. 8.4. а) і лінійно залежить від товщини нанесеної плівки фоторезисту. Тангенс кута, діелектричних втрат при частоті 5 кгц дорівнює 0,0064–0,082, а

діелектрична постійна – 2–4. Питомий опір 10^{13} – 10^{14} Ом·см. Максимальна світлочутливість фоторезисту ПВЦ лежить в ультрафіолетовій границі спектра, а роздільна здатність залежить від товщини шару (рис 8.4. б). Готовий фоторезист ПВЦ являє собою порошок білого або жовтуватого кольору, що розчиняється в органічних сумішах (розчинах толуолу із хлорбензолом і ацетату метиленгліколя з метаксіолом).

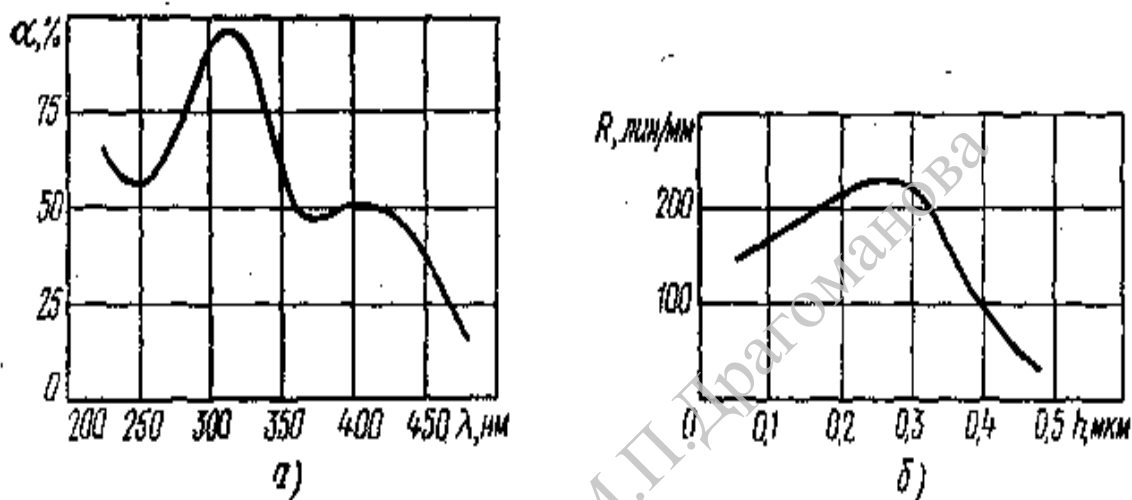


Рис. 8.4. Негативний фоторезист ПВЦ: а – спектр поглинання, б – залежність роздільної здатності від товщини шару

Кислотостійкість шарів фоторезисту ПВЦ стосовно вживаного в напівпровідниковій технології травника на основі плавикової й азотної кислот не дуже висока. Так, на кремнії із захисним шаром фоторезисту товщиною 0,5 мкм вдається витравити рельєф на глибину не більше 10 мкм, а на германії - 40 мкм. Найбільше часто фоторезист ПВЦ застосовують у планарній технології для захисту двоокису кремнію від травника, що складається із плавикової кислоти, фтористого амонію й води.

Для проведення процесів фотолітографії на пластинах, покритих металами, у напівпровідниковій технології широко використовують два типи негативних фоторезистів: ФН-11 і ФН-103.

Фоторезист ФН-11 – прозора рідина світлокоричневого кольору, що представляє собою розчин циклокаучуку, фотозшиваючого агента й суміші ксилолу з толуолом і застосовується в процесах фотолітографії

металів: міді, сталі, хрому, анодованого алюмінію. Як фотозшиваючий агент використовується 2,6-біс-(4-азідобензол)-4 метилциклогексанона. В'язкість 7–9 сст. Роздільна здатність при товщині плівки фоторезисту 2,5 мкм дорівнює 100 лін/мм. Світлочутливість на рівні 0,5 мкм дорівнює 10 Дж/см². Величина сухого залишку не перевищує 15%, а вміст азоту в сухому залишку - 1,1%.

Фоторезист ФН-103 – в'язка прозора рідина від червоно-жовтого до темнувато-червоних кольорів, являє собою розчин циклокаучуку в суміші толуолу та п-ксилолу й містить як світлочутливу добавку 2,6-ди-(4-азідобензол)-4 метилциклогексанона (ДЦГ). Застосовується при фотолітографічних процесах виготовлення плівкових мікросхем, твердих монолітних інтегральних схем, друкованих плат, масок, а також у якості захисного електроізоляційного шару мікросхем. До складу фоторезисту входить 15% циклокаучуку, 0,4% 2,6-ди-(4-азідобензол)-4 метилциклогексанона, 56,4% толуолу та 28,2% п-ксилолу. В'язкість фоторезисту від 11 до 15 сст. Показник заломлення 1,5. Густина 0,85–0,89 г/см³. Роздільна здатність при товщині плівки фоторезисту 1,5 мкм дорівнює 50 лін/мм.

Як позитивні фоторезисти в напівпровідниковій техніці використовують суміші на основі хінондіазидів і діазосполук (НХДА), принцип дії яких полягає в легко протікаючій заміні діазогрупи на інші функціональні групи, у результаті чого змінюються фізико-хімічні властивості плівки фоторезисту. При опроміненні світлом похідні хінондіазидів розщеплюються з видаленням молекули азоту. При цій реакції утворюються інденкетони, які поглинають присутню в плівці воду з утворенням інденкарбонової кислоти. Карбоксильна група, що виходить при розкладанні кислоти, взаємодіє з розчинником при прояві плівки з утворенням легко розчинних у воді солей. Таким чином, експоновані ділянки плівки фоторезисту вимиваються, а неекспоновані залишаються на поверхні напівпровідникової пластини.

Широке застосування в напівпровідниковій фотолітографії має суміш фоторезисту на основі 1,2-нафтохінондіазиду (2)-5-сульфоефіру новолаку. Для підвищення кислотостійкості та запобігання випадання з фоторезисту кристалічного осаду до складу 1,2-нафтохінондіазиду (2)-5-сульфоефіру новолаку вводять різні полімери. Розчинниками служать спирти, кетони, ароматичні вуглеводні, діоксан, ксилол.

Рекомендується використовувати суміші з декількох розчинників з різними значеннями пружності пари, що значно поліпшує процес плівкоутворення, знижує кількість пор і механічну напруженість у плівці. Ультрафіолетове поглинання фоторезисту НХДА трохи зміщено в бік довгих хвиль у порівнянні з фоторезистом ПВЦ (рис. 8.5).

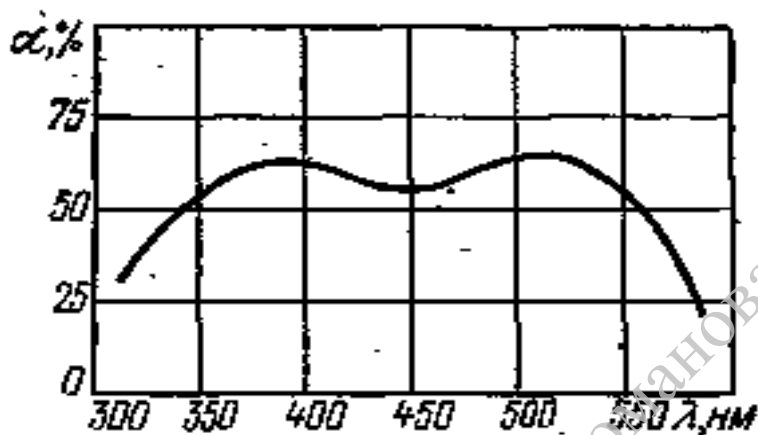


Рис. 8.5. Спектр поглинання фоторезисту НХДА

Для готування фоторезистів використовуються три види світлочутливих хінондіазидів: № 11, № 27 і № 30.

Світлочутливий хінондіазид № 11 – порошок від яскраво-жовтого до зеленувато-жовтих кольорів, що представляє собою продукт конденсації 1,2-нафтохінондіазид-(2)-5-сульфохлорида з 4,4-діоксидифенілпропаном. Продукт містить 70% світлочутливих діазоз'єднань і до 1% вологи.

Світлочутливий хінондіазид № 27 – продукт взаємодії 1,2-нафтохінондіазид-2-(5)-сульфохлорида зі смолою, отриманою поліконденсацією бісфенола А формальдегідом. Продукт містить 80% світлочутливих діазоз'єднань і до 1% вологи.

Світлочутливий хінондіазид № 30 – порошок від жовтого до зеленувато-жовтих кольорів, що представляє собою продукт конденсації 1,2-нафтохінондіазид-5-сульфохлорида з новолаковою смолою. Продукт містить 52% світлочутливих діазоз'єднань, 1% вологи й 4% нерозчинних у суміші діоксину і етилцелози (1:1) домішок.

До складу готового позитивного фоторезисту рекомендується вводити такі компоненти: від 3 до 5 г 1,2-нафтохінондіазид-(2)-5-сульфоефір новолаку, 6-8 г новолачної смоли № 18, 70-80 мл ксилолу й

20-30 мл монометилового ефіру ацетатгліколя. Як діазоз'єднання, так і готовий фоторезист необхідно зберігати в захищеному від світла посуді.

Для збільшення кислотостійкості у фоторезист уводять кислотостійкий компонент. Найбільш часто для цієї мети використовують лак на основі епоксидних смол (2-8 мл на 100 мл фоторезисту). При введенні більшої кількості лаку погіршується якість прояву фоторезисту. Гарні результати одержують при введенні у фоторезист бакелітового лаку (розчину термореактивної резольної смоли в спирті). Для поліпшення стійкості до лугів уводять 0,5 г полівінілбутираля на 100 мл фоторезисту.

Для глибокого травлення напівпровідникових матеріалів (наприклад, кремнію) при порівняно великих розмірах елементів (від 20 до 50 мкм) можуть бути використані фоторезисти на основі – каучуків: бутилкаучуку й циклокаучуку. Високий ступінь насиченості бутилкаучуку визначає його виняткову хімічну стійкість до впливу сірчаної, азотної, соляної кислот і лугів, а щільне впакування молекул – малу газопроникність. Фоторезисти на основі каучуків дозволяють витравлювати в кремнії меза-структури глибиною до 100 мкм із розміром елемента не менш 25 мкм.

У напівпровідниковій технології для проведення процесів фотолітографії найбільше поширення одержали такі позитивні фоторезисти: ФП-330, ФП-383, ФП-334, ФП-307, ФП-333 і ФП-РН-7.

Фоторезисти ФП-330 і ФП-383 – в'язкі прозорі рідини жовтогарячих кольорів, що являють собою розчини світлочутливих продуктів і новолакової смоли в діоксині. В'язкість при 20° С дорівнює 5,9±0,5 сст. Роздільна здатність 400 лін/мм. Кислотопроникність плівки фоторезисту товщиною 1 мкм характеризується щільністю дефектів двоокису кремнію й для ФП-330 дорівнює 0,75 мм⁻², а для ФП-383 – 0,5 мм⁻². Стійкість у проявнику (2%-ний водяний розчин тринатрійфосфату) неопроміненої плівки фоторезисту дорівнює 60 с.

В основу цих фоторезистів входять світлочутливі продукти № 330 і № 383, що представляють собою ефіри 1,2-нафтохінон-діазид-(2)-5-сульфо кислоти й різних поліфенолів. Світлочутливий продукт № 330 являє собою ефір 1,2-нафтохінон-діазид-(2)-5-сульфо кислоти й новолакової смоли № 18, розчинний у діоксині й діметілформаміді й не розчиненому у воді, етиловому спирті, толуолі й бензолі.

Світлочутливий продукт № 383 являє собою ефір 1,2-нафтохинондіазид-(2)-5-сульфоїкислоти й броньованої новолакової смоли № 18, розчинний в діоксані, діметілформаміді, погано розчинний в ацетоні, етилацетаті й не розчинний у воді, етиловому спирті, толуолі. Світлочутливі продукти – порошки жовтих кольорів, що містять до 5% азоту, 0,5% вологи й 1,5% нерозчинних домішок.

Фоторезист ФП-334 – прозора рідина від жовтогарячого до коричневих кольорів, що представляє собою 25%-ний розчин світлочутливого й плівкоутворювального компонентів у суміші розчинників. Застосовується як світлочутливий матеріал у технології виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем. В'язкість при 20° С дорівнює 4,5±0,5 сст. Роздільна здатність 400 лін/мм. Стійкість неопроміненої плівки фоторезисту в проявнику 10 хв. Кислотопроникність плівки фоторезисту товщиною 1 мкм характеризується щільністю дефектів двоокису кремнію й не перевищує 0,2 мм⁻².

Фоторезист ФП-307 – прозора рідина жовтогарячих кольорів, що представляє собою розчин світлочутливого продукту й новолакової смоли № 18 у діоксині. В'язкість 6±1,0 сст. Роздільна здатність 500 лін/мм. Кислотопроникність плівки фоторезисту товщиною 1 мкм характеризується щільністю дефектів двоокису кремнію й не перевищує 0,35 мм⁻². Стійкість неопроміненої плівки фоторезисту в проявнику (1,5%-ний водяний розчин тринатрійфосфату) дорівнює 90 с.

Фоторезист ФП-333 – в'язка прозора рідина жовтогарячих кольорів, що представляє собою 23%-ний розчин світлочутливого й плівкоутворювального компонентів у суміші розчинників. В'язкість при 20°С дорівнює 2,8 сст. Роздільна здатність при товщині плівки фоторезисту 0,8 мкм дорівнює 500 лін/мм. Кислотопроникність плівки фоторезисту товщиною 0,8 мкм дорівнює 0,2 мм⁻², а стійкість до 1%-ного водяного розчину тринатрійфосфату – 3 хв.

Фоторезист ФП-РН-7 – прозора рідина темно-жовтогарячих кольорів, що представляє собою розчин світлочутливого ортонафтохинондіазиду й фенолформальдегідних смол у суміші органічних розчинників. Вміст сухого осаду в продукті 20%. В'язкість при 20° С дорівнює 2,28–2,54 сст. Густина 0,9 г/см³. Роздільна здатність при товщині плівки фоторезисту 0,7– 0,8 мкм дорівнює 500 лін/мм, а

контраст прояву в 0,5%-ном розчині КОН – 30 відн. один. Маскуюча властивість фоторезисту в буферному травнику при товщині плівки 0,7 мкм, обумовлена щільністю проколів в плівці SiO₂, не перевищує 3%.

Для повного задоволення потреб планарної й епітаксіальної технології у напівпровідниковому виробництві використовують як негативні, так і позитивні фоторезисти. Тільки поєднання цих фоторезистів дозволяє виготовляти напівпровідникові прилади, і інтегральні схеми з високими електрофізичними параметрами. Так, на позитивному фоторезисті легше поєднувати зображення мезаділянок і металізованих площадок, а на негативному легше проводити технологічні операції поєднання площадок активних елементів. Таким чином, обидва типи фоторезистів доповнюють один одного у загальному циклі виготовлення приладів. Тип фоторезисту вибирають залежно від конкретних технологічних процесів виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем: глибини дифузії, мінімальних розмірів активних елементів структури, хімічної й механічної обробки та інше.

8.4. СВІТЛОЧУТЛИВІ ЕМУЛЬСІЇ

У технологічному процесі виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем для виготовлення фотошаблонів (оригіналів) і копій фотошаблонів широко застосовують світлочутливі емульсії на основі сухого колодіона, а для одержання малюнка друкованих плат і струмоведучих доріжок – світлочутливий лак 8Ф.

Емульсії на основі сухого колодіону готують із розчину колодія, а потім надають йому чутливості. Колодій – це розчин колоксиліну в суміші спирту й медичного ефіру в співвідношенні 1:1. Колоксилін – азотнокислий ефір целюлози, одержуваний впливом на клітковину концентрованої азотної кислоти (нітруванням). Вміст азоту не перевищує 12%. Розчинність в амілацетаті або спиртоєфірної суміші

99,5%. Вміст розчинних у спирті речовин не перевищує 4%, води – 5%, а золи – 0,1%. Спиртоводна вологість колоксиліну 25-35%.

Процес надання чутливості емульсії на основі сухого колодіона полягає в додаванні в розчин йодистих або бромистих солей типу CdI_2 , $CdBr_2$ або NH_4Br . На поверхню скляної підкладки (заготівлі) наносять 1,5%-ний розчин колоксиліну, а потім цей розчин роблять чутливим – сенсibilізують, занурюючи пластини в 10%-ний розчин нітрату срібла $AgNO_3$. На поверхні шару колоксиліну й у його об'ємі на невеликій глибині утвориться йодид або бромід срібла. Остаточну чутливість формують обробкою пластин в 0,3%-ном розчині азотнокислого срібла. Потім отриманий на пластині шар підкисляють у розчині азотної кислоти, задублюють у розчині таніну й висушують.

У напівпровідниковій техніці застосовують емульсію на основі сухого колодіона такого складу: 1,5 г колоксиліну, 50 мл – етилового спирту, 50 мл ефіру, 1 г бромистого кадмію. Роздільна здатність такої емульсії досягає 1300 лін/мм. Світлочутливість від 0,0014 до 0,04 одиниць. Коефіцієнт контрастності для різного часу прояву 4–8, а фотографічна широта 0,5–1,0. Максимальна чутливість відповідає довжині хвилі 3,6 мкм, тобто лежить в ультрафіолетовій частині спектра. Для одержання максимальної роздільної здатності обробку емульсії варто проводити джерелами світла в діапазоні ультрафіолетових довжин хвиль. Робоча температура емульсії не перевищує 20–22° С.

Лак фоточутливий 8Ф – в'язкий без механічних включень синіх кольорів розчин епоксидуючого каучуку з каталізатором, сенсibilізатором і наповнювачами в толуолі. В'язкість 25–40 сст. Роздільна здатність 25 лін/мм при товщині шару 15–20 мкм. Стійкість при 20°С до 20%-них розчинів хлорного заліза– 30 хв., їдкого натру – 60 хв., сірчаної кислоти – 60 хв, а до 10%-ного розчину соляної кислоти – 60 хв. Питомий об'ємний електричний опір при 20° С дорівнює $5 \cdot 10^{14}$ Ом·см. Фотостабільність лакового покриття товщиною 15 – 20 мкм при температурі 20° С дорівнює 360 годин.

У напівпровідниковій технології для сенсibilізації світлочутливих емульсій застосовують спеціальні матеріали.

Квасці хромокалієві $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ -темно-фіолетові кристали, розчинні у воді й вивітрюються на повітрі. Молекулярна вага 499,4.

Густина 3,21 г/см³. Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99 і 98%. Нерозчинні у воді речовини не перевищують 0,003 і 0,01%, а вміст солей амонію, алюмінію заліза, свинцю, кальцію й інших дорівнює не більше 0,005 і 0,01%.

Калій йодистий KJ – білі кристали розчинні у воді. Молекулярна вага 166,01. Густина 3,13 г/см³. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,5, 98 і 98%, нерозчинні у воді речовини не перевищують 0,005, 0,01 і 0,02%, а вміст сульфатів, фосфатів, хлоридів, азоту, барію, заліза, кальцію, магнію, свинцю не перевищує від 0,0002 до 0,01%. Використовується як складова частина розчину для набуття світлочутливості емульсійних матеріалів.

Срібло азотнокисле AgNO₃ – світлочутливі безбарвні кристали, легко розчинні у воді. Молекулярна вага 169,89. Густина 4,35 г/см³. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА, і Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,9, 99,8 і 99,75%, не розчинні у воді речовини не перевищують 0,003, 0,004 і 0,01%, а домішки сульфатів, заліза, міді, вісмуту й свинцю – 0,0005, 0,0003 і 0,001%. Використовується для готування сенсібілізаційних розчинів.

Тетраетилдіамінобензофенон (4,4-діетиламінобензофенон) C₂₁H₂₈N₂O – зеленувато-жовтий порошок, нерозчинний у воді й погано розчинний у спирті. Молекулярна вага 324,45. Температура плавлення 95–96,5° С. Випускається марка Ч, у якій вміст сульфатів не перевищує 0,02%, а залишок, після прожарювання – 0,05%. Використається в напівпровідниковій фотолітографії для готування негативного фоторезисту й сенсібілізації світлочутливого розчину.

Танин – аморфний ясно-жовтий порошок, розчинний у воді й гліцерині, що складається із суміші дубильних органічних речовин, які добувають з наростів дубового листа. Танин утворює з водою колоїдні розчини, що мають кислу реакцію й володіють сильною дубильною дією. Використовується в напівпровідниковій фотолітографії для готування розчинів для сухого колодіону, що надають йому світлочутливості.

Нижче наведені кілька таких розчинів для сухого колодіона.

Розчин 1 складається з 1000 мл води, 100 г азотнокислого срібла, 5 мл бромистого кадмію й 50 мл азотної кислоти.

Розчин 2 складається з 50 мл 2,5%-ного розчину йодистого калію й 450 мл дистильованої води.

Розчин 3 складається з 1000 мл дистильованої води, 5 г азотнокислого срібла й 50 мл азотної кислоти.

Розчин 4 складається з 30 г таніну й 1000 мл дистильованої води.

8.5. ПРОЯВНИКИ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ

У напівпровідниковій фотолітографії процес проявлення як негативних, так і позитивних фоторезистів полягає у видаленні непотрібних ділянок проекспонованого світлочутливого шару, нанесеного на поверхню скляної або напівпровідникової пластини (підкладки). У результаті такої обробки на поверхні підкладки залишається захисний рельєфний шар необхідного малюнка.

Для готування розчинів проявників використовують різні матеріали. Так, для прояву позитивних фоторезистів на основі хінондіазидів звичайно застосовують сильно розведені водяні розчини їдкою натру або тринатрійфосфату. Крім того, для готування проявників для позитивних фоторезистів використовують гліцерин, їдкий калій, фосфорнокислий натрій. Для прояву негативних фоторезистів на основі полівінілцинамату застосовують трихлоретилен, толуол, монометилловий ефір ацетатгліколя, хлорбензол, а для прояву світлочутливих шарів на основі сухого колодіона гідрохінон, метол, лимонну кислоту, вуглекислий і бромистий калій. Луги (KOH і NaOH) також широко використовують при виготовленні розчинів для прояву фоторезистів.

Натрій фосфорнокислий $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – білі кристали, легко розчинні у воді. Молекулярна вага 380,16. Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 97,5 і 95,0%, нерозчинні у воді речовини не перевищують 0,005 і 0,01%, а

домішки хлоридів, сульфатів, заліза й важких металів – 0,02%; вміст вільного лугу (NaOH) дорівнює 2,5%.

Гліцерин $C_3H_8O_3$ – густа безбарвна прозора гігроскопічна рідина. Молекулярна вага 92,1. Густина при 20° С дорівнює 1,257 г/см³. Показник заломлення 1,47. Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99 і 98%, залишок після прожарювання не перевищує 0,002%, а домішки сульфатів, хлоридів, солей амонію, заліза, миш'яку, важких металів становлять тисячні частки відсотка. Ефіри жирних кислот знаходяться у гліцерині в кількостях до 0,15%. Величина рН 10%-ного розчину гліцерину 6,0-7,0.

Трихлоретилен – C_2HCl_3 – безбарвна прозора важкогорюча рідина. При взаємодії з відкритим вогнем розпадається з виділенням **фосгену**. **Продукт токсичний, має наркотичну дію.** Гранично припустима концентрація в повітрі виробничих приміщень 10 мг/м³. Молекулярна вага 131,38. Густина при 20°С дорівнює 1,46 г/см³. Величина рН водної витяжки лежить у межах від 7 до 11. Вміст чистого трихлоретилену в продукті 99,8%. Містить до 10⁻⁴% хлору. Залишок після випарювання не перевищує 1,5·10⁻³%. Вміст води 0,02%.

Етиленгліколь $C_2H_6O_2$ – безбарвна прозора гігроскопічна рідина, що змішується з водою й спиртом у будь-яких відношеннях. Молекулярна вага 62,07. Густина при температурі 20°С дорівнює 1,11 г/см³. Показник заломлення 1,43. Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,5 і 98%, залишок після випарювання не перевищує 0,02%, а домішки хлоридів не перевищують 0,001% і заліза - 0,0005%.

Хлорбензол C_6H_5Cl – безбарвна рідина з характерним ароматичним запахом, нерозчинна у воді й змішується зі спиртом, ефіром, бензолом у всіх відношеннях. Застосовується як розчинник. Молекулярна вага 112,56. Густина 1,1 г/см³. Температура кипіння 132°С. Густина пари в повітрі 3,88. Температура спалаху 29°С. Температура samozапалювання 593°С. Температурні межі вибуховості насичених пари в повітрі: нижній 23°С, верхній 58°С. Концентраційні межі вибуховості пар у повітрі: нижній 60 мг/л, верхній 330 мг/л. Випускається марка ОП-2 ОСЧ 7-4, у якій вміст чистого продукту дорівнює 99,9%, нелетучий осад не перевищує 0,001%, волога –0,02%, а

домішки алюмінію, заліза, марганцю, міді, нікелю, свинцю, цинку – $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Гідрохінон $C_6H_6O_2$ – безбарвні або сірувато-білі кристали у вигляді порошку, добре розчинні у воді, спирті й ефірі й застосовується як складова частина проявника у фотографічних процесах. Молекулярна вага 110,11. Випускається двох марок: А і Б, які відрізняються фізико-хімічними властивостями й відповідно мають: величину оптичної щільності водяного розчину 0,17 і 0,3; температуру плавлення $171-175^\circ C$ і $170-175^\circ C$; величину втрат при висушуванні 0,1 і 0,25%; залишок після прожарювання 0,075 і 0,15%; домішки заліза й важких металів, наприклад свинцю (для обох марок), 0,002%.

Метол $C_{14}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$ – білий кристалічний порошок, добре розчинний у воді й застосовується для обробки фотоматеріалів. Молекулярна вага 344,4. Випускається двох марок: А і Б, які відрізняються фізико-механічними властивостями, відповідно містять чистого продукту від 99 і від 98 і мають величину оптичної густини водяного розчину 0,17 і 0,3, втрати при висушуванні 0,3 і 0,6%, залишок після прожарювання 0,13 і 0,17%. Вміст в обох марках сірчаної кислоти 28%, параамінофенолу сульфату 3%, домішок заліза й важких металів (свинцю) від 0,002 до 0,01 %.

Вуглекислий калій (поташ) K_2CO_3 – гігроскопічний тонкий або зернистий порошок білих кольорів, легко розчинний у воді й нерозчинний у спирті й ефірі. Молекулярна вага 138,21. Густина $2,43 \text{ г/см}^3$. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, при прожарюванні яких втрати відповідно не перевищують 0,8, 1,0 і 2%. Всі марки мають домішки: $10^{-2}-10^{-3}\%$ хлоридів, $10^{-2}-4 \cdot 10^{-3}\%$ сульфатів, 10^{-3} кремнекислоти, $2 \cdot 10^{-3}\%$ фосфатів, $2 \cdot 10^{-3}\%$ азоту, $13 \cdot 10^{-3}\%$ алюмінію, $5 \cdot 10^{-4}\%$ заліза, $5 \cdot 10^{-4}\%$ важких металів, $5 \cdot 10^{-1}\%$ – миш'яку.

Бромистий калій KBr – безбарвні кристали, розчинні у воді. Молекулярна вага 119,01. Густина $2,75 \text{ г/см}^3$. Випускається двох марок: ЧДА й Ч, у яких чистого продукту відповідно знаходиться 99,0 і 98,0, а домішки не перевищують: хлориди 0,8%, йодиди 0,05%, сульфати 0,01%, бромати 0,005%, азот 0,002%, залізо 0,001%, барій 0,008%, кальцій 0,005%, магній 0,005%, важкі метали 0,001%.

Лимонна кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – безбарвні прозорі кристали, легко розчинні у воді й вивітрюються в сухому повітрі. Молекулярна вага

210,14. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА й Ч, перші дві з яких містять чистого продукту 99,8%, а третя – 99%. Нерозчинні у воді речовини не перевищують відповідно для трьох марок 0,002, 0,005 і 0,01%. У лимонній кислоті може бути від 0,001 до 0,01% сульфатів, фосфатів, хлоридів, заліза, кальцію, міді, миш'яку й свинцю.

Пірокатехін $C_6H_6O_2$ – безбарвні й сіруваті кристали або кристалічний порошок, легко розчинні у воді, спирті, ефірі, бензолі. Молекулярна вага 110,11. Застосовується в напівпровідниковій фотолітографії як складова частина проявника фоторезисту. Випускається двох марок: Ч і ЧДА, у яких вміст чистого продукту становить 99 і 99,5%. Температура плавлення 104 – 106°C. Оптична густина водяного розчину 0,1 марки Ч і 0,08 марки ЧДА. Залишок після прожарювання не перевищує 0,05%. Вміст заліза й важких металів не перевищує 0,0004%.

Амідол $C_6H_8ON_2 \cdot 2HCl$ - білий, сіруватий або злегка рожевуватий кристалічний порошок, що темніє на повітрі, легко розчинний у воді. Застосовується у фотографічних процесах як проявляюча речовина. Амідол одержують із динітрохлорбензола омиленням у динітрофенолі з наступним відновленням у кислому середовищі залізними стружками в діамінофенол. Молекулярна вага 197,07. Випускається марки Ч.

Калій залізосинеродний $K_3Fe(CN)_6$ – рубіново-червоні кристали, розчинні у воді й застосовувані в напівпровідниковій фотолітографії для готування розчину, що послабляє фотозображення малюнка. Молекулярна вага 329,26. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА і Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,5, 99,0 і 99,0%. Нерозчинні у воді речовини не перевищують відповідно для трьох марок 0,005, 0,01 і 0,02%, а домішки хлоридів і сульфатів утримуються в кількостях не більше 0,005%.

Проявник для сухого колодіона складається із двох розчинів: перший включає 7,5 г гідрохінону, 4,5 г лимонної кислоти й 500 мл води, а другий – 1%-ний розчин азотнокислого срібла, які змішуються в співвідношенні 75 і 25 мл безпосередньо перед проявом. Для рівномірного проявлення шар емульсії на основі сухого колодіона попередньо розм'якшують у дистильованій воді протягом 3 хв. при температурі 20°C. Після проявлення пластини промивають у

дистильованій воді й фіксують протягом 5 хв. у водяному розчині гіпосульфїту (250 г гіпосульфїту на 1000 мл води).

Проявник для фоторезистів на основі хінондіазидів (НХДА) включає 75г гліцерину, 2 г тринатрійфосфату й 25 мл води. Час проявлення 2-3 хв.

Закріплювачем (фіксатором) для більшості фоторезистів служить тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – безбарвні кристали п'ятиводної натрієвої солі тіосірчаної кислоти. Залежно від вмісту чистого продукту й домішок тіосульфат випускається двох марок: фотографічний і технічний. Фотографічний при розчиненні у воді дає безбарвний розчин, а технічний злегка жовтуватого або рожевого відтінку. Вміст чистого продукту відповідно для двох марок дорівнює 99% і 98%, а нерозчинні у воді речовини не перевищують 0,05%.

8.6. РОЗЧИННИКИ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ

Діоксан $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ – безбарвна прозора рідина зі слабким приємним запахом. Отруйний. Легко запалюється. З водою й звичайними органічними розчинниками змішується у всіх пропорціях. Молекулярна вага 88. Випускається чотирьох марок: ХЧ, ЧДА, Ч і сцинтиляційний. Густина при 20°C дорівнює 1,03 г/см³. Температура затвердіння від 10,5 до 11,5° С. Температура кипіння 101,4°C. Густина пари в повітрі 3,0. Температура спалаху 11°C. Температура самозапалювання пари в повітрі 340°C. Температурні межі вибуховості насичених пар у повітрі: нижній 4°C, верхній 58°C. Концентраційні межі вибуховості парів у повітрі; нижній 66,4 мг/л, верхній 842,2 мг/л.

Етилцелозольв (моноетиловий ефір етиленгліколя) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ – безбарвна, прозора рідина, що одержується взаємодією окису етилену й етилового спирту з наступною ректифікацією. Густина при 20°C дорівнює 0,93 г/см³. Показник заломлення 1,4. Вміст чистого продукту 95%, сухий залишок не перевищує 0,005%, а волога 0,5%.

Толуол C_7H_8 – безбарвна рідина з характерним запахом, нерозчинна у воді, але розчинна в ацетоні та змішується в будь-яких пропорціях зі спиртом і ефіром. З повітрям толуол утворює вибухонебезпечні суміші. Викликає дратівну дію на нервову систему. Молекулярна вага 92,14. Температурний діапазон перегонки при тиску 760 мм рт. ст. від 109,5 до 111,0° С. Густина при 20° С дорівнює 0,866 г/см³. Показник заломлення 1,495. Нелетучий залишок не перевищує 0,001%, а вміст вологи - 0,03%.

Циклогексанон $C_6H_{10}O$ – прозора масляниста рідина з жовтуватим відтінком і ацетоновом'ятним запахом, добре розчинна в спирті, бензолі, дихлоретані. У воді розчиняється 8 – 9 вагових відсотків. Утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші, нижня межа 3,2, верхня 9%. Молекулярна вага 98,14. Густина при 20°С дорівнює 0,94 г/см³. Температура кипіння 153–156°С. Показник заломлення 1,45. Випускається марка Ч, у якій вміст чистого продукту дорівнює 98%. Застосовується як розчинник.

Хлорбензол C_6H_5Cl – безбарвна прозора рідина з характерним запахом. Змішується у всіх пропорціях зі спиртом, етиловим ефіром і бензолом і нерозчинна у воді. Молекулярна вага 112,56. Густина при 20°С дорівнює 1,1 г/см³. Показник заломлення 1,52. Температурна межа, при якому переганяється 95% при тиску 760 мм рт. ст., становить 130–133°С. Випускається двох марок: ЧДА і Ч, у яких нелетучий залишок відповідно не перевищує 0,005 і 0,01%, а вміст вологи дорівнює 0,02%.

Трихлоретилен C_2HCl_3 – безбарвна легкорухлива негорюча рідина із запахом хлороформу. Молекулярна вага 131,3. Густина при 20°С дорівнює 1,46 г/см³. Показник заломлення 1,47. Температурна межа, при якій переганяється 95% при тиску 760 мм рт. ст., становить 86,5–87,5°С. Нелетучий залишок не перевищує 0,001 % Застосовується як розчинник.

Моноетиловий ефір етиленгліколю $C_4H_{10}O_2$ – безбарвна прозора рідина, розчинна в спирті й воді. Молекулярна вага 90,12. Густина 0,92–0,98 г/см³. Показник заломлення 1,4. Температура кипіння при нормальному тиску 134–136°С. Кислотність не перевищує 0,01%. Випускається марка Ч.

Бутилацетат (бутиловий ефір оцтової кислоти) $C_6H_{12}O_2$ – безбарвна прозора рідина. Молекулярна вага 116,16. Густина при 20°С дорівнює 0,88 г/см³. Показник заломлення 1,39. Температурна межа, при

якій переганяється 95% при тиску 760 мм рт. ст., дорівнює 124–127°C. Кислотність не перевищує 0,005%, а вміст нелетучих речовин – 0,005%. Випускається марка Ч із вмістом чистого продукту 95%. Застосовується як розчинник.

Ізопропиловий спирт C_3H_8O – безбарвна прозора рідина, що змішується з водою у всіх пропорціях. Молекулярна вага 60,6. Температура кипіння. 80–82,5°C. Застосовується в якості розчинника.

Мексилол C_8H_{10} – безбарвна прозора рідина з характерним бензиновим запахом, що добре розчиняє смоли, каучук, масло та жири; розчиняється в спирті й ефірі; горюча. Молекулярна вага 106,17. Випускається марка ОП-2 ОСЧ-7-4, у якій вміст чистого продукту дорівнює 99,9%, а домішки міді, заліза, нікелю, алюмінію, цинку, свинцю не перевищують $1 \cdot 10^{-5}\%$. Вміст вологи дорівнює 0,02%, а нелетучого залишку 0,001%. Густина 0,86 г/см³. Температура кипіння 138°C: Густина пари в повітрі 3,66. Температура спалаху 30°C. Температура самозапалювання пари в повітрі 595°C. Температурні межі вибуховості насичених парів у повітрі: нижній 24°C, верхній 55°C. Концентраційні межі вибуховості парів у повітрі: нижній 49,7 мг/л, верхній 239,7 мг/л. Застосовується в технології виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем для приготування негативного фоторезисту.

8.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ

Натрій двохромовокислий $Na_2Cr_2O_7$ – гігроскопічні кристали або зерна темних жовто-червоних кольорів, розчинні у воді. Молекулярна вага 298. Випускається двох марок: ЧДА і Ч з вмістом чистого продукту відповідно 99,0 і 98%.

Амоній надсірчаноокислий $(NH_4)_2S_2O_8$ – білий кристалічний порошок, розчинний у воді. Молекулярна вага 228,21. Випускається трьох марок ХЧ, ЧДА і Ч зі вмістом чистого продукту відповідно 98, 97 і 95%.

Калій двохромовокислий $K_2Cr_2O_7$ – кристали жовто-червоних кольорів, розчинні у воді. Молекулярна вага 294,19. Випускається трьох марок, у яких вміст чистого продукту дорівнює 99,9% (ХЧ), 99,8% (ЧДА і Ч); нерозчинний у воді осад не перевищує 0,007, 0,003 і 0,01%, а домішки у вигляді хлоридів, сульфатів, кальцію, алюмінію, заліза й інших - 0,01 %.

Щавлева кислота ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) – безбарвні кристали розчинні у воді. Молекулярна вага 126,07. Випускається трьох марок: ХЧ, ЧДА і Ч, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,8, 99,0 і 98%, сухий залишок після прожарювання не перевищує 0,05%, а домішки – азот $1,5 \cdot 10^{-3}$, сульфати $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$, залізо $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$, хлориди 10^{-3} , кальцій $2 \cdot 10^{-3}$, магній $1,5 \cdot 10^{-4}$, важкі метали $3 \cdot 10^{-4}\%$.

8.8. ФОТОШАБЛОНИ

Фотошаблон – це скляна пластина з нанесеним непрозорим малюнком, певної форми, розмірів і розташування. Фотошаблони залежно від того, що повторює на ньому малюнок оригінал або його негативне зображення, можуть бути прямими й зворотними. Основу фотошаблонів найчастіше виготовляють із оптичного скла, а малюнок наносять фотографічним методом за допомогою фоторезистів.

До фотошаблонів ставляться вимоги механічної міцності, термо- і кислотостійкості, високій контрастності й числу елементів зображення, великої оптичної щільності непрозорих ділянок, точності всіх розмірів малюнка та розмірів кроку між ідентичними зображеннями, високій якості й однорідності поверхні малюнка, стабільності малюнка і його розмірів у часі, стійкості до стирання, площинності робочої сторони. Крім того, фотошаблони не повинні мати подряпин, проколів, плям і т.д. Кількість дефектів малюнка не повинне перевищувати 1 %.

Для групового методу виготовлення напівпровідникових приладів на робочій поверхні фотошаблону потрібно мати від 50 до 1000 ідентичних зображень, розташованих на певній відстані один від одного. Таку кількість окремих елементів можна розташувати на

робочій поверхні фотошаблону розміром 30×30 мм, що відповідає діаметру напівпровідникової пластини 35-40 мм.

Наявність прозорих і непрозорих ділянок на малих площах фотошаблону вимагає високої контрастності й великої оптичної щільності непрозорих ділянок і відсутності вуалі на прозорих ділянках. Звичайно оптична густина непрозорих ділянок повинна бути не менше 2.

Точність геометричних розмірів малюнка фотошаблону пов'язана з геометричними розмірами структури готового приладу: емітера, колектора, бази й омичних контактів.

Точність кроку між окремими елементами диктується необхідністю послідовного з'єднання декількох фотошаблонів, що входять в один комплект, і повинна бути не гірше 0,5 мкм. Для підвищення зносостійкості фотошаблони виготовляють на тонких металевих плівках, нанесених на скло вакуумним випаром (металізовані фотошаблони). Вимоги високої стійкості фотошаблонів до стирання обумовлені багаторазовим технологічним процесом експозиції фоторезисту, що проводиться контактним способом. Часте притиснення фотошаблону до напівпровідникової пластини приводить до його стирання. Емульсійні фотошаблони витримують близько 20 операцій контактної друку, а металізовані – до 200.

Площинність робочої поверхні фотошаблону повинна бути не гірше 0,5 мкм на довжині 25 мм, щоб виключити зазори між фоторезистом і шаблоном при контактному друці.

Високі вимоги висуваються до емульсійного шару, за допомогою якого на поверхні скляної пластини формують мікрозображення малюнка з елементами майбутнього приладу або інтегральної схеми. Різні дефекти в емульсійному шарі (наскрізні отвори, міхури, різнотовщинність, порошини, сторонні включення й ін.) приводять до серйозних утруднень при проведенні наступних після фотолітографії технологічних операцій виготовлення приладів. Так, наскрізні отвори в емульсійному шарі викликають зростання браку на операції формування *p-n*-переходів за допомогою дифузії, а міхури, різнотовщинність, порошини й інші сторонні включення не дозволяють домогтися високоякісних зображень при фотолітографії.

При виготовленні фотошаблонів-трафаретів, оригіналам для одержання зображень плоских конфігурацій елементів напівпровідникових приладів і інтегральних схем на фоточутливому шарі поверхні напівпровідникової пластини, велику увагу необхідно приділяти склу і його оптичним властивостям, а також таким матеріалам, як вазелін, емалі, желатин та інші.

Елементи напівпровідникових приладів і інтегральних схем мають розміри від десятків до одиниць мікронів, тому мікродефекти на поверхні і в об'ємі скла можуть значно погіршити якість готових фотошаблонів. При контактному друці поверхню фотошаблонів приводять у контакт з поверхнею кремнієвої пластини, на якій згодом одержують фотозображення. При нещільному притисненні фотошаблону до поверхні напівпровідникової пластини виникають небажані оптичні ефекти (засвічення), які викликають розмиття фотозображення, зміну геометричних форм елементів активних структур і браку готової продукції (рис. 8.6).

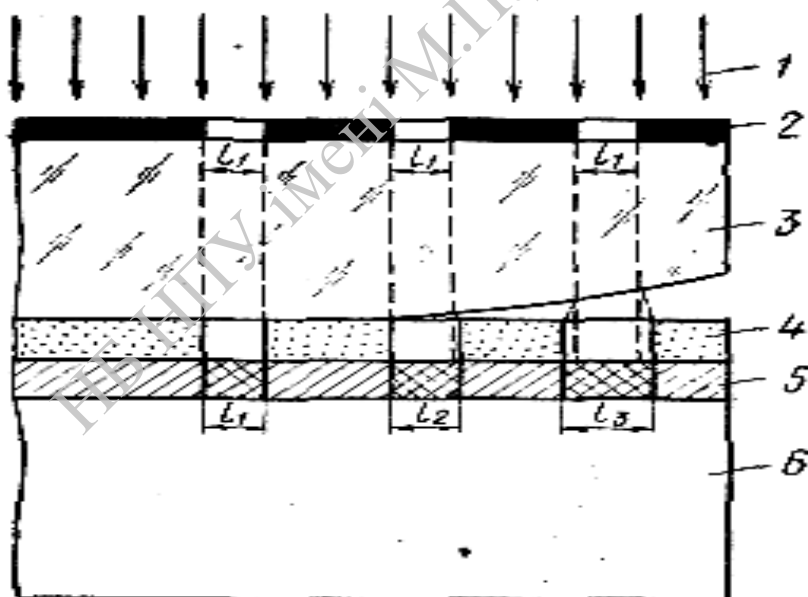


Рис. 8.6. Зміна геометричних розмірів ($l_1 - l_3$) елементів активних структур при викривленні площини фотошаблонів: 1 – світло; 2 – малюнок елементів; 3 – скляна підкладка фотошаблону; 4 – фоторезист; 5 – плівка окису кремнію; 6 – пластина кремнію

Основними вимогами, до оптичних стекел, є площинність і плоскопаралельність робочих частин заготівлі, точність її геометричних

розмірів, ступінь чистоти робочих поверхонь, якість і сорт скла. Крім того, оптичне скло повинне мати високі спектральні теплові й колірні характеристики. Оскільки розміри кремнієвих пластин за діаметром коливаються від 40 до 80 мм доцільно, щоб скляні заготівлі для фотошаблонів мали розміри 50×50, 70×70 і 120×120 мм, а товщину від 2 до 7 мм. Площинність повинна бути не гірше 0,005 мм, а плоскопаралельність 0,003 мм при максимальному розмірі вихідної заготівлі. При виготовленні скляних заготівель геометричні розміри (довжина, ширина й товщина) повинні витримуватися в межах $\pm 0,001$ мм.

Ступінь обробки поверхні скла визначається класом чистоти за ДСТ 1141-65, свідчить про можливість використання скляної заготівлі для виготовлення фотошаблонів і регламентується кількістю дефектів на поверхні заготівлі. У центральній частині скляної заготівлі не повинне бути подряпин і точок, у периферійній області скляної заготівлі допускаються подряпини шириною 2 мкм і довжиною 10 мм, а також точки розміром 4 мкм (не більше 3 шт.). Спектральні характеристики скла вибирають залежно від спектральних характеристик фоторезистів, а теплові визначаються максимальною температурою процесу фотолітографії.

Для виготовлення фотошаблонів використовується два види скла: поліроване для креслення на ньому збільшеного зображення оригіналу малюнка і формування проміжного фотошаблону та оптичне – для остаточного виготовлення фотошаблону-оригіналу.

Скло поліроване – безбарвне або зі слабким блакитнуватим або зеленуватим відтінком листове скло, призначене для виготовлення збільшених оригіналів фотошаблонів. Випускається : шириною від 250 до 1400 мм, довжиною від 300 до 2200 мм (з інтервалом між розмірами 50 мм) і товщиною від 2 до 8 мм (з інтервалом в 1 мм) залежно від зовнішнього вигляду трьох сортів.

Різновтовщинність листа не повинна перевищувати 0,4 мм на один погонний метр скла.

Допускається стріла прогину (кривизна) для скла 1-го сорту не більше 0,05%, а для 2-го й 3-го – не більше 0,2% від лінійних розмірів листа. Світлопропускання 84%.

Для виготовлення збільшених оригіналів зображення малюнка з листового скла вирізують заготовлі розмірами 600×600, 700×700, 750×750, 765×765 і 800×800 мм товщиною 4 і 5 мм, які, контролюють на відсутність дефектів: рисок, міхурів, подряпин і скривлень (рис. 8.6). Для виготовлення проміжних фотошаблонів з одиничним зображенням малюнка оригіналу з листового скла вирізують заготовлі розміром 10×10, 15×15, 20×20, 25×25 мм товщиною 2 мм.

Скло віконне – безбарвне або зі слабким блакитнуватим або зеленуватим відтінком. Листове скло може бути використане для виготовлення збільшених оригіналів фотошаблонів. Випускається шириною від 300 до 2000 мм, довжиною від 450 до 2500 мм (з інтервалом між розмірами 50 мм) і товщиною від 1,5 до 4,5 мм (з інтервалом 1,5 мм) залежно від кількості внутрішніх дефектів трьох сортів. Різновисинність не перевищує 0,5 мм на 1 м. Скло першого сорту може мати стрілу прогину до 0,1%, другого - 0,3%, а третього – 0,5%. Світлопропускання 85%.

Скло оптичне – безбарвне неорганічне скло у вигляді заготовель круглої або квадратної форми. Випускається залежно від показників заломлення й коефіцієнтів дисперсії декількох типів: Л ДО, ФК, ДО, Б ДО, ТК, СТК, КФ, БФ, ТБФ, ЛФ, Ф, ТФ, ОФ. Кожний з типів скла має дві серії з нумерацією від 1 до 100 (звичайне скло) і від 101 до 199 (скло, що мало темніє під впливом іонізуючого випромінювання).

Для виготовлення фотошаблонів найбільш широко застосовують оптичне скло ДС-8, що має показник заломлення 1,5163 і середню величину дисперсії 0,00806. За допустимими відхиленнями показника заломлення й середньої дисперсії від прийнятих для скла кожної марки значень установлюється п'ять категорій однорідності скла. Нульова категорія передбачає відхилення коефіцієнта заломлення в межах $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ і середньої дисперсії в межах $\pm 3 \cdot 10^{-5}$, а перша-четверта категорії відповідно $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ і $\pm 5 \cdot 10^{-5}$, $+7 \cdot 10^{-4}$ і $\pm 7 \cdot 10^{-5}$, $\pm 10^{-3}$ і $\pm 10^{-4}$, $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ і $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

При виготовленні фотошаблонів-оригіналів зі скла К-8 вирізаються заготовки розміром 60×60, 70×70 і 80×80 мм і товщиною 4 мм. Бічні грані скляних заготовок полірують у строго перпендикулярній площині відносно їхньої основної поверхні.

Вазелін - суміш рідких і твердих вуглеводнів, одержувана сплавкою церезину, парафіну, очищеного петролатума або їхніх сумішей з

очищеним нафтовим маслом. За зовнішнім виглядом вазелін – однорідна, мазевидна речовина без запаху, білого або жовтого кольору що тягнеться короткими нитками. При намазуванні на скляну пластину вазелін дає рівну, не сповзаючу плівку, що розтріскується, а при розплавлюванні утворює однорідну прозору флуоресціюючу рідину без запаху. Температура каплеутворення коливається від 37 до 50°C. В'язкість при 60°C не менш 16 сст. Зольність не перевищує 0,02%. Вазелін стійкий до кислот і лугів.

При виготовленні збільшеного оригіналу малюнка на плоскому склі вазелін наносять на скляну заготовку розміром 700×700 мм і ретельно розтирають по її поверхні до одержання рівномірного тонкого шару. Потім скляну заготовку прогривають освітлювальними лампами, щоб вазелін утворив нерозривну суцільну однорідну плівку, що служить підшаром для гравірованої емалі й сприяє процесу відшаровування окремих ділянок емалі при вирізанні малюнка оригіналу (рис. 8.7).

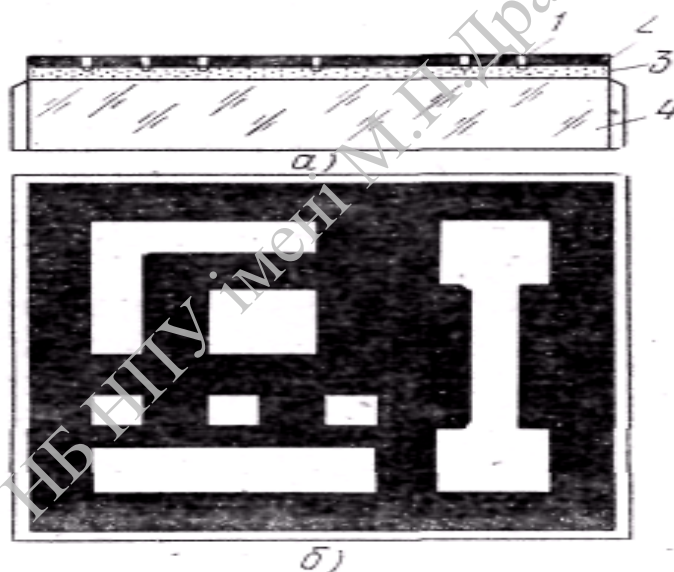


Рис. 8.7. Фотошаблон: а) поперечний розріз; б) план; 1 – малюнок; 2 – плівка; 3) плівка вазеліну; 4 – скляна підкладка

Після багаторазового використання фотошаблону з поверхні скла видаляють шар емалі й вазеліну, а скло використовують для виготовлення іншого фотошаблону. Емаль із поверхні скла знімають механічними пристосуваннями (пінцетами), а шар вазеліну – ватяним або марлевым тампоном, змоченим у розчиннику. Тому що вазелін в'язка речовина й у процесі роботи на ньому осідають сторонні частки у

вигляді пилу, металевих смітинок і піску, при повторному використанні скло необхідно ретельно відмити від старого вазеліну, просушити й після цього нанести новий шар чистого вазеліну.

Емалі гравірувальні ПП і СП призначені для виготовлення заготовок фотооригіналів. Емаль ПП використовують для плівкового покриття, а СП – для скрайбуючого. Колір цих емалей чорний. Густина емалі ПП дорівнює 0,87–0,88 г/см³, а СП – 1,25–1,26 г/см³, а в'язкість відповідно 45–65 і 189–191 сст. Сухий залишок становить 10–13 і 41–43%. Оптична густина емалей 3 одиниці. Товщина плівки емалі ПП повинна бути 40–60, а СП–10–45 мкм. Міцність при розтяганні плівки емалі ПП дорівнює 20 кгс/см², а зчеплення покриття з підкладкою – 0,02 кгс/см²; відносне подовження при розриві від 60 до 150%; нерівність краю ліній, награвірованих на поверхню скла, 20 мкм.

При виготовленні фотооригіналів на поверхню скляної заготовки розміром 700×700мм пульверизатором наносять тонкий рівномірний шар гравірувальної емалі. Потім піддають термічному сушінню при температурі 30–40° С протягом декількох годин. Товщина плівки емалі після висихання знаходиться в межах від 0,05 до 0,1 мм, а розкид її по товщині не повинен перевищувати ±0,02 мм. Після висихання поверхня плівки повинна бути рівною, без подряпин, проколів та інших дефектів. Контролюють її якість пропусканням світла на установці для креслення малюнку оригіналу.

Желатин фотографічний – порошок слабо-жовтих кольорів, виготовлений з обробленого лугом колагену тварин і призначений для виробництва кіноплівок, фотографічних плівок, фотоемульсій і фотопаперу. Випускається залежно від призначення трьох марок: А (високоактивна), Б (малоактивна), В (баратажна), з яких дві перші використовують для готування фотографічних емульсій, а третю – фотопаперу. Залежно від в'язкості фотографічний желатин підрозділений на високов'язкий та низьков'язкий, а від тривалості дозрівання на швидкий, середній, повільний та інертний (дуже повільний).

Ступінь здрібнювання визначається величиною залишку на ситі № 05 і дорівнює 97% за масою. Вміст вологи не перевищує 16%, а золи 1,5%. Тривалість розчинення 25–35 хв. Вміст таких домішок, як хлориди, залізо, сірчиста кислота та інших не перевищує 0,005–0,2%. Температура плавлення 10%-ного желатину 28–31°С. Максимальна світлочутливість 250 одиниць. Тривалість дозрівання швидкого

желатину 0,8, середнього 2, повільного 5 і інертного 8 годин. Густина вуалі при максимальній світлочутливості не перевищує 0,3.

Застосовується в напівпровідниковому виробництві як підшар при виготовленні фотошаблонів-оригіналів з використанням як емульсія сухого колодіона. Перед нанесенням на скляну підкладку желатин розчиняють у воді в кількості 15 мл желатину на 1000 мл води. Після нанесення на підкладку желатин холоне протягом 16-24 години у водяному розчині хромових квасців.

Колоксилін лаковий – азотнокислий ефір целюлози. Залежно від в'язкості 2%-них ацетонових розчинів колоксилін розподіляють на марки: ЛМ (лакомасткий), ВВ (лаковий високов'язкий), СВ (лаковий середньов'язкий), НВ (лаковий низьковязкий). Для виготовлення фотошаблонів (нанесення колоїдної емульсії на поверхню скла) використовують колоксилін ВВ, у якому вміст азоту дорівнює 190–196 мг/г, що становить 11,8–12,2%, зола не перевищує 0,3%, а спиртоводна вологість – 25–35%. Розчинність в етиловому спирті не перевищує 10%, а в комбінованих розчинниках – 99,8%. Міцність на розрив 5–7 кгс/мм². Подовження при розтяганні 3-5%.

Колоксилін целулоїдний – також азотнокислий ефір целюлози. Вміст азоту дорівнює 11%. Розчинність у спирто-камфорному розчиннику не менш 99,5%. Стійкість при температурі 107°С дорівнює 7 годин. Спиртоводна вологість не більше 40%. Прозорість 89%. Застосовується як світлочутливий матеріал при виготовленні фотоемульсій.

Полістирол – порошок білих кольорів. Випускається залежно від призначення чотирьох марок: А, Б, Д і Т. Питома ударна в'язкість полістиролу 16–22 кгс·см/см². Межа міцності при статичному вигині не менш 1000 кгс/см². Теплостійкість 80° С. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10⁶ Гц не перевищує 0,0004. Діелектрична проникність на частоті 10⁶ Гц дорівнює 2,6. Температура лиття залежно від вихідного продукту лежить у межах від 190 до 230° С. Час витримки в прес-формах полістиролу А і Б дорівнює 5-15 с, а Д і Т - 20-25 с.

В напівпровідниковій технології полістирол наносять на робочу поверхню готових фотошаблонів-дублікатів для захисту емульсійного шару від стирання. Робочим складом, що наносять на фотошаблон, є розчин полістиролу в толуолі. Наносять шар полістиролу на центрифугі й після термообробки при температурі 30–40° С у подовж 2–3 години на робочій поверхні фотошаблону-дублікату утвориться тонка прозора

плівка, яка захищає емульсійний шар від механічного стирання при контактній фотолітографії.

Готують розчин полістиролу в толуолі безпосередньо перед нанесенням на робочу поверхню фотошаблону-дублікату. Для цього полістирол подрібнюють до порошкоподібного стану й просівають через сито, щоб видалити великі частки. Порошок полістиролу насипають у скляну або кварцову баночку й додають невелику кількість толуолу. Отриману суміш ретельно розмішують. В'язкість розчину формують, додаючи толуол і розмішуючи розчин до рівномірного стану. В'язкість необхідно контролювати перед кожним новим процесом, тому що вона впливає на товщину й рівномірність захисної плівки, утвореної на поверхні фотошаблону-дублікату, від якості якої залежить якість фотошаблону.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке фотолітографія й для яких цілей її використовують у напівпровідниковій технології?
2. У чому відмінність позитивних фоторезистів від негативних?
3. Які світлочутливі матеріали використовують для готування фоторезистів?
4. Як готують світлочутливу емульсію на основі сухого колодіону?
5. Що таке фотошаблони і які висуваються до них вимоги?
6. Що розуміють під сенсibilізацією світлочутливих емульсій?
7. Які матеріали використовують для сенсibilізації світлочутливих емульсій?
8. Які матеріали використовуються для виготовлення фотошаблонів?

РОЗДІЛ 9

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ

9.1. ОСНОВНІ ВИМОГИ

Для герметизації напівпровідникових приладів і інтегральних схем використовують пластичні матеріали на основі епоксидних, кремнійорганічних і поліефірних смол (рис. 9.1). Вимоги до цих матеріалів диктуються надійністю експлуатації готових приладів у різних кліматичних умовах, а також при впливі на них електричного, механічного й теплого навантажень.

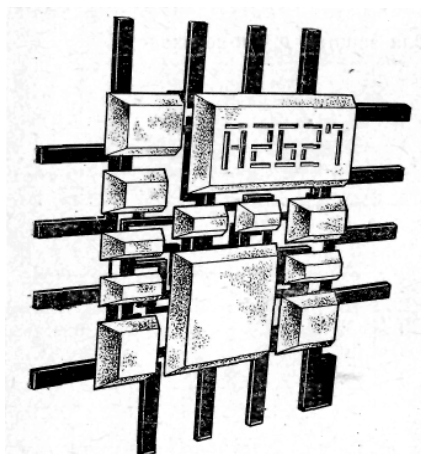


Рис. 9.1. Герметизація пластмасовими матеріалами інтегральної схеми

Пластмасові матеріали, використовувані для виготовлення елементів корпусів напівпровідникових приладів і заливки кристалів з *p-n*-переходами, повинні бути міцними, витримувати механічні навантаження (поодинокі й багаторазові удари, тряску, вібрацію, прискорення), а самі елементи корпусів і корпуси не повинні руйнуватися протягом гарантованого терміну служби напівпровідникових приладів. Пластмасові матеріали повинні також витримувати коливання температури в діапазоні від -60 до $+150^{\circ}\text{C}$ без зміни форми і електрофізичних параметрів. Діапазон температур вибирають з умов реальної експлуатації напівпровідникових приладів. Готові прилади експлуатують в різних кліматичних умовах, тому пластмасові матеріали, використовують для їх герметизації, повинні бути стійкими до довгострокового перебування на сонці, у вологій атмосфері та тумані.

Технологічний процес зборки напівпровідникових приладів у пластмасові корпуси пов'язаний із застосуванням різних хімічних реактивів: кислот, лугів, розчинників, що накладає на пластмасові матеріали додаткові вимоги по їхній хімічній стійкості.

Високі вимоги висуваються до електричних властивостей пластмасових матеріалів: їх питомий електричний опір (об'ємний і поверхневий) повинен бути в діапазоні від 10 до 10^{16} Ом \cdot см, тангенс кута діелектричних втрат – від $0,005$ до $0,03$, діелектрична проникність – від 3 до 5 , електрична міцність – від 10 до 70 кВ/мм.

Для одержання необхідних геометричних форм і розмірів деталей і елементів конструкцій корпусів пластмасові матеріали повинні мати малу усадку при відхилянні.

При заливанні *p-n*-переходів пластмасами відбувається взаємодія між поверхнею напівпровідникового кристалу й герметизуючим матеріалом. Якщо в складі пластмасового матеріалу будуть перебувати домішки, вони можуть привести до погіршення електричних параметрів готових приладів. Тому матеріали, які використовують для герметизації напівпровідникових приладів, не повинні містити шкідливих домішок і повинні мати високу хімічну чистоту. Слід зазначити, що шкідливі речовини можуть утворюватися в процесі герметизації приладів при термічній обробці пластмаси.

Крім того, пластмасові матеріали повинні бути недорогі, мати великий строк служби й мати товарний зовнішній вигляд.

9.2. ЕПОКСИДНІ СМОЛИ

Епоксидними смолами називаються олігомери й полімери, що містяться у мікромолекулі епоксидної групи



Епоксидні смоли являють собою групу штучних смол, які одержуються в результаті реакції хлорованих гліцеринів із двохатомними або багатоатомними фенолами в лужному середовищі. Звичайно для одержання епоксидних смол використовують епіхлоргідрид або дихлоргідрид гліцерину з резорцином або дифенілолпропаном. У першому випадку одержують резорцинові смоли, у другому – діанові, які як менш токсичні й більш дешеві одержали найбільше поширення. Молекулярна вага епоксидних смол може мінятися від декількох сотень до декількох тисяч залежно від співвідношення в них вихідних компонентів.

У табл. 9.1 наведені дані впливу співвідношення епіхлоргідрату гліцерину й дифенілолпропану на молекулярну вагу й температуру розм'якшення епоксидних смол.

Епоксидні смоли – це рідкі або низькоплавкі продукти, легко розчинні в багатьох органічних розчинниках (ацетоні, толуолі, хлорованих вуглеводнях та ін.), нерозчинні у воді й мало розчинні в спиртах. Зі збільшенням молекулярної ваги розчинність епоксидних смол зменшується. Відторгнені епоксидні смоли мають обмежене застосування.

Епоксидні смоли, отримані взаємодією епіхлоргідриду або дихлоргідриду з багатоатомними фенолами, резорцином, аніліном,

амінами, гліколями, можна розбити на три основні групи дієпоксидні, полієпоксидні й аліфатичні дієпоксидні.

Таблиця 9.1

Властивості епоксидних смол

Характеристика	Склад смоли			
	I	II	III	IV
Відношення молів епіхлоргідриту гліцерину до дифенілолпропану	2,6 : 1	2,0 : 1	1,5 : 1	1.2 : 1
Температура розм'якшення, °С	27	43	77	99
Молекулярна вага	483	650	903	1415

До дієпоксидних відносяться смоли на основі дифенілолпропану (ЕД-5, ЕД-6, Е-37) азотвміщуючі смоли на основі аніліну (ЕА), смоли на основі діамінодифенілметану (ЕМДА) і смоли на основі фенолфталеїну (ЕФФ) до полієпоксидних – смоли на основі епоксिनволаків (ЕН-5, ЕН-6), епоксидціануратні на основі ціанурової кислоти (ЕЦ), смоли на основі поліфенолів (ЕТФ), а до аліфатичних дієпоксидних – смол на основі аліфатичних амінів (Е-181, ДЕГ-1, ТЕГ-1, МЕГ-1 і ЕЕТ-1).

У напівпровідниковому виробництві для готування різних компаундів для герметизації напівпровідникових приладів і інтегральних схем широке застосування знаходять епоксидні смоли ЕД-5, ЕД-6, Е-37, ЕЦ і Т-10.

Смола ЕД-5 – в'язка ясно-коричнева рідина, продукт конденсації дифенілолпропану (температура плавлення 140–142°С, вміст вільного фенолу не більше 4%) з епіхлоргідином гліцерину. Молекулярна вага 360–470. Температура розм'якшення 0° С. Час відторгнення гексаметилендіміном при 120° С дорівнює 10 хв. Містить 20% епоксидних груп і 2,5% летучих сполук. Мольне співвідношення епіхлоргідрину й дифенілолпропану дорівнює 5:1.

Смола ЕД-6 – прозора в'язка від ясно-жовтого до ясно-коричневих кольорів, продукт конденсації дифенілолпропану й епіхлоргідрину в присутності луку. Молекулярна вага 480–600. Температура розм'якшення 10° С. Містить від 14 до 18% епоксидних груп і

1% летучих сполук. Мольне співвідношення епіхлоргідрату й дифенілолпропану дорівнює 2,5:1.

Смола Е-37 – сироповидна рідина від ясно-жовтого до темно-коричневих кольорів, продукт взаємодії дифенілолпропану й епіхлоргідратурину. Молекулярна вага 600–800. Температура розм'якшення 50–70° С. Містить від 11 до 17% епоксидних груп, 0,5% летучих сполук і 0,005% іонів хлору. Мольне співвідношення епіхлоргідрату й дифенілолпропану дорівнює 1,2:1.

Смола ЕЦ – густий в'язкий або твердий крихкий матеріал від жовтого до коричневих кольорів, продукт конденсації циклічного тримера ціанурової кислоти з епіхлоргідратом. Молекулярна вага 400–600. Температура розм'якшення 70–80° С. Містить 30% епоксидних груп, 1,5% летучих сполук, 5% хлору й 0,1% іонів хлору.

Смола Т-10 – прозорий в'язкий матеріал від жовтого до коричневих кольорів, продукт модифікації смоли ЕД-6 поліорганосілоксаном.

Молекулярна вага 300–700. Температура розм'якшення 60–70°С. Містить від 11,5 до 14,5% епоксидних груп і 97% сухого залишку. Застосовується для готування заливальних сполук для виробів електронної техніки, що працюють в інтервалі температур від –60 до +220° С. При кімнатній температурі смола не токсична, а при 220°С не вогнебезпечна. Повністю розчиняється в ацетоні.

Широке застосування епоксидних смол обумовлено винятково цінним комплексом переваг, властивій цій групі штучних сполук (рис. 9.2). Основні позитивні якості епоксидних смол полягають у тім, що на їхній основі одержують рідкі й тверді матеріали, які затверджуються, як при кімнатній, так і при підвищеній температурі без утворення міхурів.

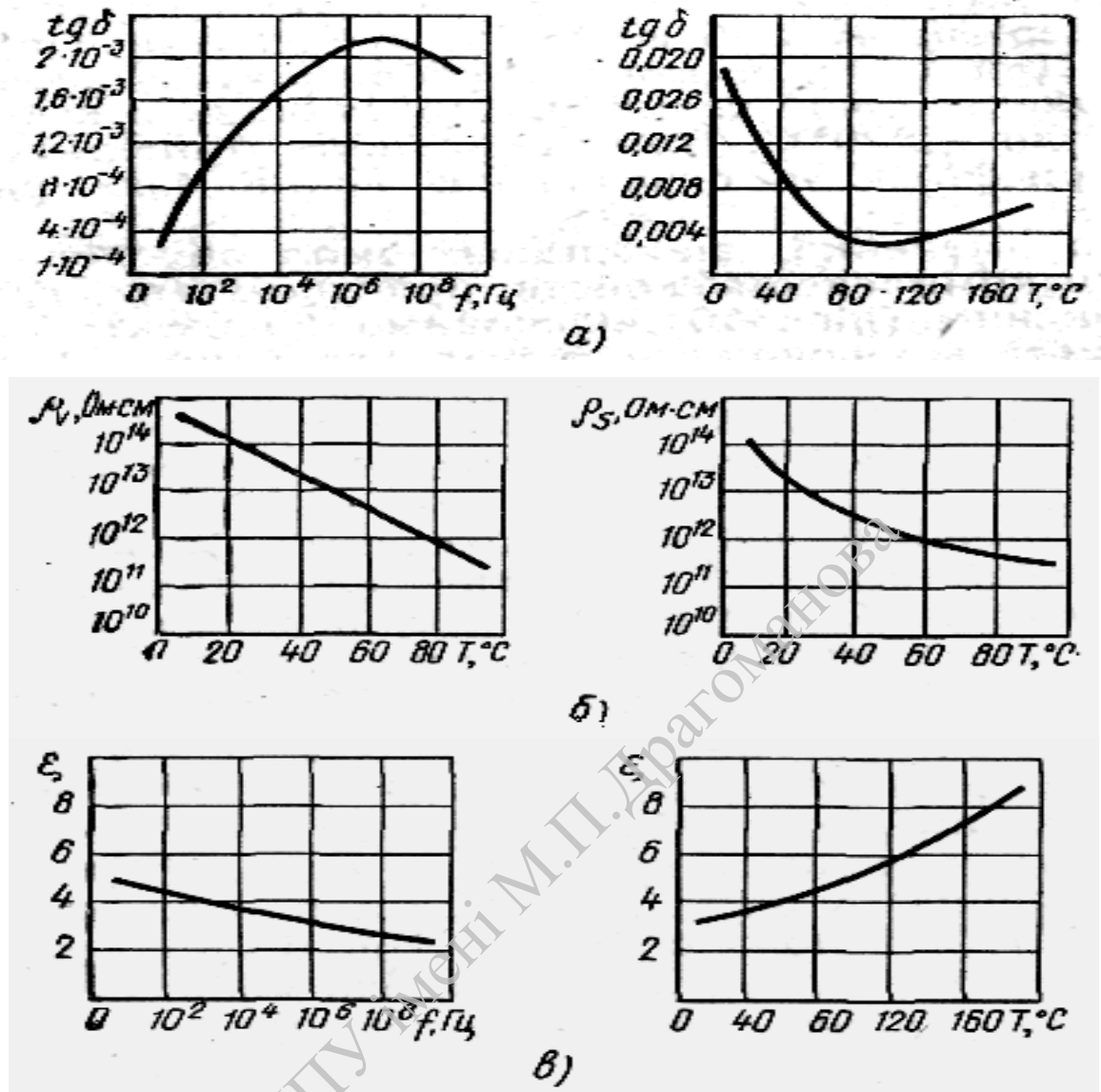


Рис. 9.2. Залежність властивостей епоксидних смол від частоти й температури: а – тангенса кута діелектричних втрат, б – об'ємного й поверхневого питомого опору, в – діелектричній проникності

У якості затверджувачів для епоксидних смол можуть бути використані аліфатичні й ароматичні аміни, піперидин і ангідриди кислот. Аліфатичні аміни – діетилентриамін і триетилтетраамін характеризуються тим, що при додаванні їх в епоксидну смолу відторгнення її відбувається при кімнатній температурі. Однак при підвищених температурах спостерігається погіршення електрофізичних властивостей пластмас. Додавання до епоксидних смол ароматичних амінів – метафенілендіаміну, метилендіаміну або діаміндіфенілу дозволяє одержувати пластмаси, відторгнення яких відбувається при

підвищеній температурі (40–60°C), і використовувати їх при більш високих робочих температурах, чим смоли з аліфатичними амінами. Введення в епоксидну смолу піперидину дає температуру відторгнення порядку 100 °С. Для одержання пластмас, стійких до підвищених температур, в епоксидну смолу додають ангідриди кислот (наприклад, ангідрид метилгексанової кислоти).

Стверджувачі надають епоксидній смолі певні специфічні властивості, необхідні для конкретних цілей застосування. Властивості епоксидних смол після введення в них стверджувачів залежать не тільки від роду стверджувача, але й від його кількості. Надлишок стверджувача (як і його брак) може відбитися на властивостях кінцевого продукту. Так, надлишок амінів, особливо з високою температурою кипіння, приводить до того, що отримані пластмаси здатні викликати корозію деяких металів (міді, латуні й ін.). Кількість стверджувача може відбитися також на фізико-механічних і електричних властивостях відторгнутої смоли. Таким чином, залежно від виду й кількості введеного в смолу стверджувача можна одержувати термореактивні продукти з високою хімічною стійкістю, механічною міцністю й стабільністю електричних параметрів. Для ствердження епоксидних смол широке застосування знаходять наступні матеріали (стверджувачі).

Диетилентріамін (ДЕТА) – рідина жовтих кольорів. Молекулярна вага 103. Температура кипіння 206°C. Містить 27,2% первинних амінів і 12,8% вторинних.

Температура сполучення лежить у межах від 20 до 40°C. Для 100 частин смоли необхідно від 8 до 12 частин продукту. Час стверджування при 100°C дорівнює 6 г.

Гексаметилендіамін (ГМДА) – рідина темно-жовтих кольорів. Молекулярна вага 116. Температура плавлення 42°C, а кипіння 200°C. Містить 24% азоту. Температура сполучення лежить у межах від 40 до 60°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 10 до 15 частин продукту. Час при 25° С дорівнює 5 діб, при 80°C – 10 г, а при 120°C – 3 г.

М-Фенілендіамін (М Ф Д А) – рідина жовтих кольорів. Молекулярна вага 108. Температура плавлення 60° С, а кипіння 280°C. Температура сполучення лежить у межах від 60 до 90°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 10 до 14 частин

продукту. Час стверджування при температурі 80°C – дорівнює 8 з, а при 120°C – 2 з.

Дициандіамід (ДЦДА) – безбарвна рідина. Молекулярна вага 84. Температура плавлення 200° С. При нагріванні розкладається. Містить 65% азоту. Температура сполучення лежить у межах від 150 до 170°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 15 до 20 частин продукту. Час стверджування при температурі 170°C дорівнює 40 хв.

Триетаноламін (ТЕА) – безбарвна рідина. Молекулярна вага 149. Температура кипіння лежить у діапазоні від 170 до 225° С, а температура сполучення – у діапазоні від 40 до 80° С. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 15 до 20 частин продукту. Час стверджування при температурі від 80 до 100°C дорівнює 6 з.

Диметиланілін (ДМА) – рідина коричневих кольорів. Молекулярна вага 121. Температура кипіння 192°C. Температура сполучення дорівнює 60° С. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 0,05 до 0,5 частин продукту. Час стверджування при температурі 20°C дорівнює 8 з.

Стверджувач Л 18 – прозора в'язка рідина від жовтого до темно-коричневих кольорів. Для стверджування 100 частин смоли використовують від 20 до 80 частин продукту.

Малеїновий ангідрид (МА) C₄H₂O₃ – безбарвні голчасті кристали або лусочки білих кольорів, розчинні у воді. Молекулярна вага 98,06. Випускається марки ЧДА. Температура плавлення 52–54°C. Температура сполучення лежить у межах від 55 до 60°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно 0,85–1 частин продукту. Час стверджування при 120°C дорівнює 2 з, а при 150° С – 1 з.

Фталевий ангідрид (ФА) C₈H₄O₃ – порошок білого кольору. Молекулярна вага 148,11, Температура початку плавлення 130°C. Температура сполучення лежить у межах від 135 до 145°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно 3 частини ангідриду. Час стверджування при 120–150°C дорівнює декільком годинам.

Метилтетрагідрофталевий ангідрид (МТГФА) C₉H₁₀O₃ – білий кристалічний порошок або білі із кремовим відтінком лускаті пластинки. Розчиняється в ефірі, ацетоні. Гірше розчиняється у спирті. Не розчиняється у воді. Молекулярна вага 166,179. Температура

плавлення 60–65°C. В'язкість при температурі 90°C дорівнює 30 сст. Температура сполучення лежить у межах від 60 до 80°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно, 4 частини продукту. Час стверджування при 120°C 3 з, а при 150°C–15 з. Використовується в якості стверджувача при гарячому ствердженні епоксидних смол або складу на їх основі. Випускається марки "Ч" з вмістом чистого продукту 99%.

Тетрагідрофталевий ангідрид (ТГФА) - кристалічний порошок білих кольорів. Молекулярна вага 152. Температура плавлення 98–101°C. Температура сполучення лежить у межах від 100–110°C. Для стверджування 100 частин смоли необхідно від 2 до 4 частини продукту. Час стверджування при 120°C дорівнює 2 з.

Стверджувач УП-575 – рідина від світло- до темно-коричневих кольорів, продукт конденсації гексаметилендіаміну із циклогексаном. Показник заломлення лежить у межах від 1,49 до 1,51. Застосовують для приготування пластмаси з температурою тужавіння вище 20°C. Збільшує довговічність композицій.

Стверджувач АФ-2 – рідина червоно-коричневих кольорів, продукт на основі фенолу, етилендіаміну й формаліну.

9.3. КОМПАУНДИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Епоксидні компаунди являють собою продукти модифікації епоксидних смол стверджувачами, пластифікаторами й наповнювачами. При введенні модифікуючих речовин, змінюються властивості епоксидних смол: знижується їхня в'язкість, змінюється життєздатність, змінюються фізико-механічні й електричні властивості. Таким чином, епоксидні компаунди являють собою двох-, трьох- і чотирьохкомпонентні системи, у яких перша й друга складові (смола й стверджувач є постійними, а третя і четверта (пластифікатор і наповнювач) вводяться для одержання певних властивостей пластмаси.

Як пластифікатори, що зменшують крихкість компаундів, використовують поліефіри, дибутилфталати, диоктилсебацінати,

трикрезилфосфати, трифенілфосфати й ін. Кількість пластифікаторів, що вводять, звичайно коливається в межах від 5 до 30% стосовно маси смоли.

Наповнювачі (пісок, кварц, тальк, слюда й ін.) поліпшують механічні й термічні властивості компаундів і вводяться в їхню сполуку звичайно в більших кількостях (до 3 частин стосовно маси смоли).

Епоксидні, компаунди мають гарну адгезію до багатьох матеріалів і мають малу усадку, колювання якої від 0,4 до 2,5% залежать від умов стверджування й сполуки компаунда. У виробництві напівпровідникових приладів і інтегральних схем для герметизації кристалів з *p - n* - переходами широко застосовують наступні епоксидні компаунди: епоксидно-поліефірні (К-115, К - 201, К-168, К-176, Д-2, Д-4, Д-19, ЕЗК-11, ЕЗК-12), епоксидно-тиоколові (К-153 і ін.), епоксидно-каучукові (К-139 і ін.), епоксидно-кремнійорганічні (ЕФП-60, ЕФП-61, ЕПФ-62, ЕПФ-63, ЕФП-64, ЕФП-65, ЕКБТ-103, БЕТА-1, КЖ-25, ЕКМ, ЕПД, ЕКП-200).

Компаунд К-115 – прозора рідина від ясно-жовтого до коричневих кольорів, продукт модифікації смоли ЕД-5 поліефіром МГФ-9. Містить 2,5% летучих домішок. Життєздатність при 20° С дорівнює 2 з. Ствердження проводять по одному з режимів: при кімнатній температурі – 24 г, при 60° С – 10–12 з, при 80° С – 8–10 з, при 100° С – 6 з, при 120° С – 3 з. Межа міцності ствердженого компаунда при стиску дорівнює 1100–1400 кгс/см², а при вигині – 900–1300 кгс/см². Питома ударна в'язкість 10 кгс·см/см². За 24 з поглинає 0,04% вологи й 0,4% ацетону. Питомий об'ємний електричний опір 10¹⁵ Ом·см, а поверхневий 5·10¹⁴ Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10⁶ Гц при температурі 20° С дорівнює 0,02, а діелектрична проникність за тих самих умов дорівнює 4. Електрична міцність 25 кВ/мм. Теплостійкість 100° С.

Компаунд К-20 за механічними і електричними властивостями аналогічний К-115, але має меншу теплостійкість. Застосовується з більшою кількістю (3 частин) наповнювача.

Компаунд К-168 – продукт модифікації смоли ЕД-6 поліефіром МГФ-9. Електрофізичні параметри такі ж, як у компаунда К-115. Володіє підвищеною в порівнянні з К-115 теплостійкістю. Застосовується з наповнювачем і без нього.

Компаунд К-176 – в'язка рідина від ясно-жовтого до ясно-коричневих кольорів, що містить у собі 100 ч. смоли ЕД-5 і 20 ч. діоктилфталату. Містить 3% летучих сполук. Має найвищу теплостійкість серед компаундів цієї групи.

Компаунди типу Д (Д-2, Д-4, Д-19) – в'язкі рідини. Застосовуються для заливання й обволікання конструкцій електронної техніки. Складаються з 100 ч. смоли ЕД-6, від 2 до 10 ч. стверджувача й від 5 до 200 ч. наповнювача. Робоча температура від -60 до $+80^{\circ}\text{C}$. Межа міцності при вигині $980\text{--}1600$ кгс/см², а при стиску $1060\text{--}1900$ кгс/см². Питома в'язкість у межах від 6 до 25 кгс·см/см². Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при температурі 20°C дорівнює 0,02, а діелектрична проникність дорівнює 4.

Компаунд ЕЗК-11 складається з 100 ч. смоли ЕД-6, 12 ч. стверджувача, 18 ч. касторового масла, 12 ч. бутилметакрилату, 150 ч. кварцу, 150 ч. тальку. Питомий об'ємний електричний опір при 20°C дорівнює 10^{14} Ом·см, а при 80°C – 10^{13} Ом/см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,001, а при 80°C – 0,03. Діелектрична проникність за тих самих умов відповідно дорівнює 4,1 і 4,6. Час ствердження при 80°C дорівнює 1 з, при 100°C – 2 з, а при 140°C – 3 з.

Компаунд ЕЗК-12 складається з 100 частин епоксидної смоли ЕД-5, 5 частин стверджувача, 10 частини стиролу й 100 частини двоокису титану. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює 10^{14} Ом·см, а при 100°C – 10^9 Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,02, а при 100°C – 0,05. Діелектрична проникність за тих самих умов відповідно дорівнює 9 і 12. Час ствердження при $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ дорівнює 8–12 з.

Компаунд К-153 (епоксидно-тіоколевий) – однорідна рідина від світло-бурого до темно-бурих кольорів, має підвищену еластичність і гарну морозостійкість. До складу компаунда входять епоксидна смола ЕД-5, тіокол і поліефір МГФ-9. В деяких випадках ствердження проводять при кімнатній температурі протягом 3 діб. Стверджений компаунд має границю міцності при згинанні $800\text{--}1000$ кгс/см², при розтягуванні $400\text{--}500$ кгс/см², а при зжиманні $1000\text{--}1200$ кгс/см². Питома ударна в'язкість $8\text{--}10$ кг·см/см². Відносне видовження при розриві складає від 3 до 5%. За 24 г вбирає 0,08% вологи, за 30 діб – 0,3%. Після перебування в ацетоні протягом 24 з збільшує масу на 2%.

Питомий об'ємний електричний опір дорівнює 10^{14} Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,03, а діелектрична проникність дорівнює 4. Електрична міцність при товщині зразка 2 мм дорівнює 20 кВ/мм.

Компаунд К-139 – продукт модифікації смоли ЕД-5 поліефіром МГФ-9 і парбоксилатним каучуком СКА-26. Застосовується для герметизації деталей і вузлів електронних апаратів і приладів. Життєздатність компаунда після приготування не перевищує 2 г. Швидкість полімеризації при температурі 140°C дорівнює 30–50 с. Ствердження можна проводити за одним з наступних режимів: 48 г при 20°C ; 6 г при 20°C ; 2 г при 80°C і 6 г при 100°C ; 6 г при 20°C і 8–10 г при 60 – 80°C . Межа міцності при вигині 500–600 кгс/см², при розтяганні 400–600 кгс/см². Відносне подовження при розриві 8%. Температура склування 75°C . Питомий електричний опір при 20°C дорівнює 10^{14} Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,04, а діелектрична проникність дорівнює 4,5.

Пресматеріал ЕКП-200 – епоксікремнийорганічний прес-порошок чорних кольорів з дисперсністю 0,5 мм на основі епоксидної смоли ЕД-6, стверджувачів і мінерального наповнювача. Застосовується для герметизації виробів електронної техніки, а також для виготовлення деталей і вузлів радіоелектронних апаратів, розрахованих на експлуатацію в діапазоні температур від -60 до $+200^\circ\text{C}$ протягом 1000 г. Час желатинізації при 160°C дорівнює 1–2 хв. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц дорівнює 0,03, а діелектрична проникність дорівнює 5. Питомий електричний опір при 20°C дорівнює 10^{14} Ом·см, а після перебування у вологій атмосфері при 98% вологості і температурі 40°C протягом 30 діб– 10^{13} Ом·см. Електрична міцність при нормальних умовах і після, перебування у вологій атмосфері 20 кВ/мм. Усадка не перевищує 0,5%. Густина 1,7–1,9 г/см³. Коефіцієнт лінійного розширення $30 \cdot 10^{-6}$ $1/^\circ\text{C}$. Водопоглинання 0,5%. Час ствердження при 160°C дорівнює 4–5 хв. на 1 мм товщини зразка.

Епоксидні формувальні порошки ЕФП – прес-порошки на основі епоксидної смоли ЕД-6, стверджувача й мінеральних наповнювачів, що випускаються п'яти марок: ЕФП-60, ЕФП-61, ЕФП-62, ЕФП-64 (чорні) і ЕФП-65 (червоно-жовтогарячий) і застосовувані для герметизації й виготовлення деталей і вузлів радіоелектронних апаратів. Дисперсність порошоків всіх марок 0,5 мм. Час желатинізації при температурі 150°C

від 40 до 120 с. Життєздатність при температурі зберігання 25°C дорівнює 1,5 з. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті $1 \cdot 10^6$ Гц дорівнює 0,03. Діелектрична проникність 6. Питомий об'ємний і поверхневий опір 10^{14} Ом·см. Електрична міцність 20 кВ/мм. Границя міцності при статичному згинанні складає: для ЕФП-60 – 600 кгс/см², для ЕФП-61–700 кгс/см², для ЕФП-62 – 900 кгс/см², а для ЕФП-64 і ЕФП-65 – 700 кгс/см², питома ударна в'язкість дорівнює для ЕФП-60 – 5 кг-см/см², а для ЕФП-61 и ЕФП-65 – 7 кг-см/см², для ЕФП-62 і ЕФП-64–10 кг-см/см². Коефіцієнт лінійного розширення для ЕФП-60, ЕФП-62 і ЕФП-65 дорівнює $(32-38) \cdot 10^{-6}$ 1/град, для ЕФП-61 – $(28-32) \cdot 10^{-6}$ 1/град, а для ЕФП-64 – $(22-25) \cdot 10^{-6}$ 1/град. Усадка матеріалу всіх марок не перевищує 0,5%. Текучість дорівнює 50 см. Щільність змінюється від 1,7 г/см³ для ЕФП-60 до 2,2 г/см³ для ЕФП-65. Коефіцієнт вологопроникності $1 \cdot 10^{-8}$ (г/см·ч·мм рт. ст.). Час стверджування всіх порошків 150°C дорівнює 3–4 хв. при товщині зразка 1 мм.

Компаунд ЕКБТ-103 – прозора однорідна рідина ясно-жовтих кольорів. Одержують змішуванням епоксидної смоли ЕД-5 з стверднувачем і прискорювачем полімеризації. Застосовується для захисту джерел випромінювання, що працюють в інфрачервоній і видимій частинах спектра, а також герметизації напівпровідникових приладів. Не втрачає своїх властивостей при використанні в умовах знижених (–60°C) і підвищених (+120°C) температур. Показник заломлення при 20°C дорівнює 1,55. Життєздатність 10–12 з. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,05. Діелектрична проникність 5. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює $1 \cdot 10^{14}$ Ом·см, електрична міцність 20 кВ/мм. Теплостійкість 90°C. Водопроникність За 24 з не перевищує 1 %.

Компаунд БЕТА-1–однорідна рідина ясно-жовтих кольорів; одержують змішуванням епоксидної смоли ЕД-5, стверднувача й прискорювача полімеризації. Застосовується для герметизації напівпровідникових джерел випромінювання в інфрачервоній і видимій частинах спектра, а також для виготовлення корпусів різних напівпровідникових приладів. Стійкий в інтервалі температур від –60 до +100°C. Показник заломлення 1,55. Життєздатність 24 з. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює 0,05. Діелектрична проникність 5. Питомий об'ємний електричний опір

дорівнює $2 \cdot 10^9$ Ом/см. Питома ударна в'язкість 15–27 кг·см/см². Водопоглинання протягом доби не перевищує 1%.

Компаунд КЖ-25 – в'язка однорідна рідина яскраво-червоних кольорів; одержують змішуванням епоксидної смоли ЕД-5, стверджувача, наповнювача й прискорювача полімеризації. Застосовується для герметизації германієвих напівпровідникових приладів, що працюють в інтервалі температур від – 60 до +70°C. Життєздатність 10–12 з. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20° С дорівнює 0,02. Діелектрична проникність 4. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює 10^{14} Ом·см. Електрична міцність 20 кВ/мм. Усадка при полімеризації не перевищує 1%.

Компаунд ЕКМ – в'язка рідина цегляно-червоних кольорів. Застосовується для герметизації напівпровідникових діодів і транзисторів. Діапазон робочих температур від – 60 до +120°C. Величина усадки після ствердження не перевищує 0,9%. Життєздатність 4 з. Межа міцності на розрив 745 кгс/см². Коефіцієнт лінійного розширення $47 \cdot 10^{-6}$ 1/° С. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює $2,5 \cdot 10^{-2}$. Діелектрична проникність 4,5. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює 10^{15} Ом·см. Електрична міцність 35 кВ/мм.

Компаунд ЕЦД – в'язка рідина чорного кольору. Діапазон робочих температур від – 60 до +150° С. Величина усадки після затвердіння 0,7%. Життєздатність 48 з. Границя міцності на розрив 730 кгс/см². Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^9 Гц при 20°C дорівнює $1,5 \cdot 10^{-2}$. Діелектрична проникність 2,5. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює 10^{15} Ом·см. Електрична міцність 20 кВ/мм.

9.4. КРЕМНІЙ ОРГАНІЧНІ СМОЛИ Й КОМПАУНДИ

Кремнійорганічні смоли представляють продукти гідролітичної поліконденсації органохлорсиланів. Найбільш часто використовують смоли на основі метил- і фенолхлорсиланів. Метилхлорсиланові смоли служать для одержання швидкотвердіючих пластмас. Смоли на основі

фенолхлорсиланів дозволяють одержувати пластмаси з гарною еластичністю.

Кремнійорганічні смоли володіють рядом властивостей, які дозволяють використовувати їх для герметизації різних виробів електронної техніки (рис. 9.3): Широким діапазоном робочих температур (від -60 до $+250^{\circ}\text{C}$), високою хімічною інертністю, здатністю твердіння при кімнатній температурі, можливістю змінювати свою в'язкість, високою стабільністю електричних характеристик, відсутністю під час полімеризації екзотермічних реакцій.

Застосовувані у виробництві напівпровідникових приладів і інтегральних схем сполуки на основі кремнійорганічних смол містять у собі стверджувачі, наповнювачі й пігменти. Для ствердження кремнійорганічних смол використовують органічні смоли лужних металів (калію, натрію й ін.), свинцю, заліза, кобальту, а також органотитанати, аміни, сполуки бору, цирконію, оловоорганічні сполуки, поліалюмоарганосілоксани. Наповнювачами служать кварцовий порошок, маршалит, двоокис титану, тальк, азбест, скляне волокно й ін.

Щоб додати кремнійорганічним пластмасам певні кольори, у них вводять мінеральні пігменти: червоні, коричневі й чорні тони дають пігменти на основі окислів заліза, жовтої й жовтогарячі – сполуки свинцю й кадмію, зелені – окис хрому.

Матеріали на основі кремнійорганічних смол можна розділити на наступні групи: гелі, масла, каучуки, прес-порошки й компаунди.

Кремнійорганічні гелі – легкотекучі рідини, що застосовуються для герметизації електронних схем, коли потрібно одержати пружне захисне покриття. Гелі зберігають термостійкість до діелектричні властивості в діапазоні температур від -60 до $+200^{\circ}\text{C}$. Найбільше часто їх використовують для заливання чутливих до тиску деталей і елементів приладів або вузлів схеми. При використанні гелів не виникають механічні напруги в результаті теплового розширення контактуючих між собою матеріалів.

Кремнійорганічні масла являють собою в'язкі рідини. Залежно від конкретного технологічного процесу герметизації й зборки приладів застосовують кремнійорганічні масла в'язкістю від 20 до 1000 стг. Обрана в'язкість масла не змінюється в широкому діапазоні температур,

що дозволяє використати його для заливання електронних приладів. Після термообробки воно твердіє.

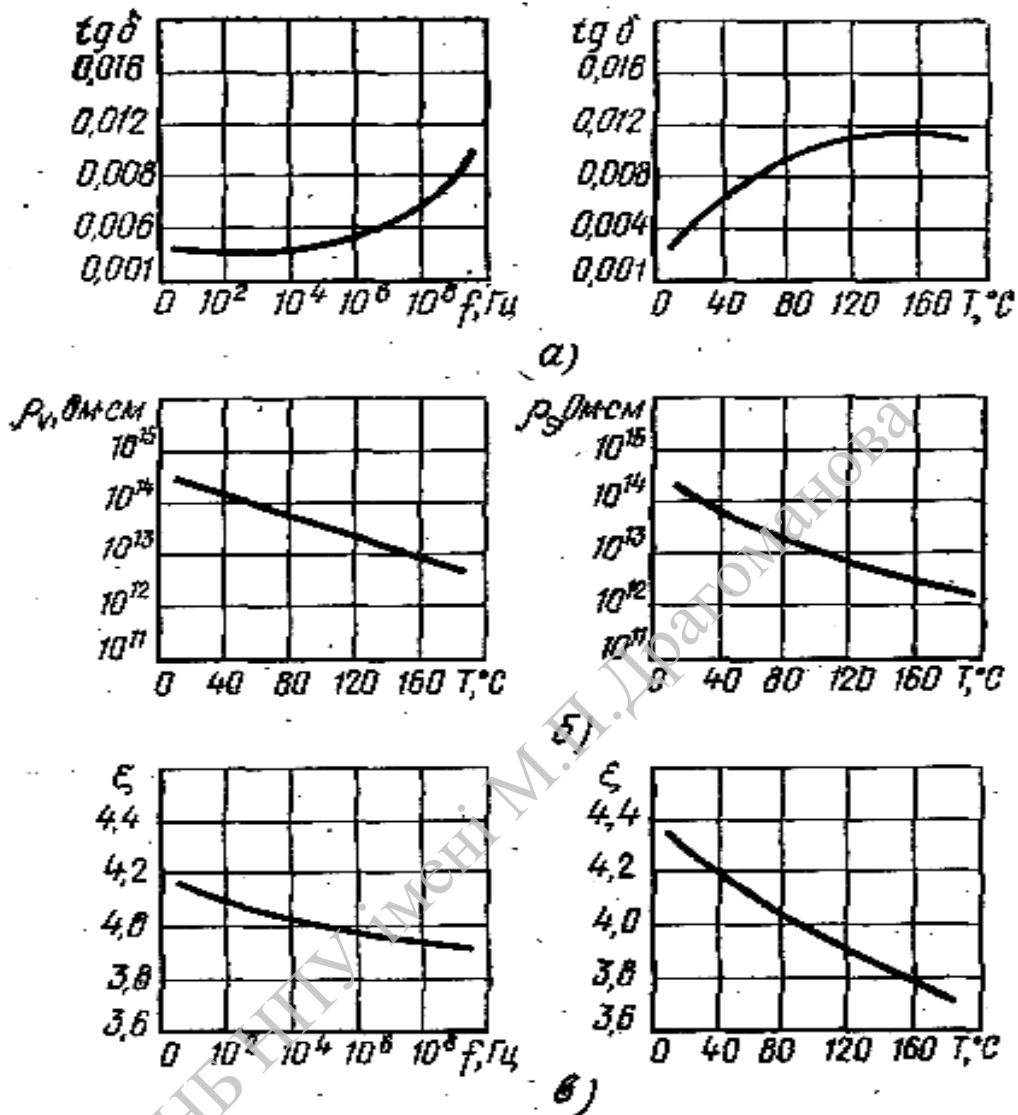


Рис. 9.3. Залежність властивостей кремнійорганічних смол від частоти й температури: а – тангенса кута діелектричних втрат, б – об'ємного і поверхневого питомого опору, в – діелектричної проникності

Кремнійорганічні каучуки – в'язкі рідини, що володіють високими діелектричними й механічними властивостями, після вулканізації перетворюються в пружні тверді речовини. Кремнійорганічні каучуки витримують підвищені температури (до $+ 250^\circ\text{C}$) і зберігають гнучкість при температурі до -70°C , розчиняються в ароматичних вуглеводнях і не стійкі до кислот і лугів,

мають стійкість до азоту, ультрафіолетовим променям, коронному розряду в повітрі, окислюванню.

Кремнійорганічні прес-порошки й компаунди знайшли широке застосування в електронній промисловості, тому що дозволяють герметизувати напівпровідникові прилади й інтегральні схеми методом трансферного пресування й заливання у форми. Отримані цим методом однорідні корпуси або кожухи зберігають форму й електрофізичні параметри в діапазоні температур від -60 до $+350^{\circ}\text{C}$.

Розглянемо деякі кремнійорганічні матеріали, що застосовуються для заливання, обпресування й обволікання електронних приладів.

Пресматеріал КМК-218 – пластинки сірих кольорів, композиція на основі кремнійорганічної смоли з мінеральним наповнювачем (азбест і мелений кварц). Призначається для виготовлення гарячим пресуванням деталей, що працюють при високій температурі. Щільність $1,8-2$ г/см³. Межа міцності при вигині 300 кгс/см². Питома ударна в'язкість дорівнює $4,5$ кгм/см². Містить 2% летучих сполук. Усадка від 0,3 до 0,9%. Питомий електричний опір 10^{10} Ом·см. Електрична міцність 5 кВ/мм. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц дорівнює 0,3. Діелектрична проникність від 4,5 до 6. Водопоглинання не перевищує 0,3%. Верхня межа робочих температур 350°C . Пресування проводять при 150°C , тиску – 400 кгс/см² і витримці – $1-1,5$ хв.

Пресматеріал КПЖ-9 – шматки жовтих кольорів з яскраво вираженою волокнистою структурою, композиція на основі кремнійорганічної смоли, азбесту й добавок. Після обпресування деталі мають гладку поверхню. Щільність $1,7-2$ г/см³. Межа міцності при вигині 400 кгс/см². Питома ударна в'язкість 15 кгс·см/см². Усадка 0,8%. Питомий електричний опір 10^{10} Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц дорівнює 0,3. Діелектрична проникність от 4,5 до 7. Електрична міцність $2,5$ кВ/мм. Верхня межа робочих температур 400°C . Для одержання готових виробів пресматеріал проходить слідуєча обробку: прогривають матеріал при $105-115^{\circ}\text{C}$ на протязі $5-10$ хв., проводять пресування при 150°C і тиску $300-500$ кг/см² на протязі $1-1,5$ хв., а потім термообробляють при 160°C на протязі 5 г. Усадка після пресування від 0,5 до 1,0%.

Компаунди КТЗ – в'язкі рідини червоно-коричневих кольорів, термостійкі еластичні матеріали на основі кремнійорганічного каучуку

СКТН-1 і мінеральних наповнювачів, що випускають трьох марок: КТЗ-1А, КТЗ-1 і КТЗ-1Б. Призначені для герметизації деталей і вузлів електронних апаратів. Життєздатність 3–10 г. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц дорівнює 0,01. Діелектрична проникність 3,5. Питомий об'ємний опір при 200°C дорівнює 10^{14} Ом·см. Електрична міцність 18 кВ/мм.

Полімер СКТН-1 – безбарвна каламутнувата в'язка рідина, що не має механічних включень, низькомолекулярний диметил-силоксановий полімер. Стверджується при кімнатній температурі в присутності одного з каталізаторів. Застосовується для виготовлення монолітних заливальних і обволікаючих компаундів, що володіють високими діелектричними властивостями й стійкими при температурах від -60 до $+250^\circ\text{C}$ у умовах підвищеної вологості. Час вулканізації, тобто повної втрати текучості після введення каталізатора, дорівнює 6 з. Вміст летучих речовин не перевищує 2,5%.

Компаунд НК-1 кремнійорганічний терморезистивний – в'язка безбарвна рідина із припустимою слабкою опалесценцією, суміш поліорганісілоксанів і каталізатора. Електроізоляційна сполука, застосовувана для захисту й герметизації напівпровідникових приладів. Активність після змішування компонентів не перевищує 20 хв. Питомий об'ємний опір після впливу води протягом 24 г дорівнює $1 \cdot 10^{12}$ Ом·см. Електрична міцність при товщині зразка від 1 до 3 мм дорівнює 15 кВ/мм. Тангенс Кута діелектричних втрат на частоті 1 мГц і температурі 20°C дорівнює 0,005. Діелектрична проникність 3,5. Строк придатності компонентів до змішування в умовах нормальної температури кілька місяців, а після змішування не більше 8 з.

Пресматеріал ТП-110 - шматки невизначеної форми сіро-зеленого або жовто-зеленого кольору, композиція на основі кремнійорганічної смоли наповнювача (кремнезему) і добавок. Щільність 1,6–1,7 г/см³. Питома ударна в'язкість 25 кгс/см². Водопоглинання 0,5%. Питомий електричний опір 10^{14} Ом·см. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц дорівнює 0,02. Діелектрична проникність 5. Електрична проникність 3 кВ/мм. Усадка від 0,3 до 0,5%. Пресування деталей проводять при 145 – 155°C і тиску 300 – 500 кгс/см² протягом 10 хв., а термообробку – при 135°C протягом 10 з.

Пресматеріал КФ-9 не містить волокнистих наповнювачів, має високу текучість і легко переробляється у виробі складної форми з

тонкими стінками. Робочий інтервал температур для виробів із цього матеріалу від -60 до $+250^{\circ}\text{C}$. Щільність матеріалу $1,5\text{--}1,7\text{ г/см}^3$. Межа міцності при згині 200 кгс/см^2 . Питома ударна в'язкість $6\text{--}7\text{ кгс}\cdot\text{см/см}^2$. Питомий електричний опір дорівнює $10^{16}\text{ Ом}\cdot\text{см}$. тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює $0,004$. Діелектрична проникність $3\text{--}3,5$. Електрична міцність $12\text{--}13\text{ кВ/мм}$. Усадка при пресуванні $1,2$ до $2,5\%$.

Компаунд КМ-9 термореактивний – прозора безбарвна або з жовтим відтінком рідина, продукт сополімеризації вищих ефірів метакрилової кислоти. Електроізоляційна заливальна й просочувальна сполука, що застосовується для герметизації мікромодульних конструкцій. Залежно від в'язкості випускається марок А і Б. В'язкість компаунда А при температурі 20°C дорівнює $40\text{--}60\text{ сст}$, а Б $15\text{--}20\text{ сст}$. Тангенс кута діелектричних втрат при частоті 1000 Гц при 20°C дорівнює $0,08$. Діелектрична проникність 4 . Питомий об'ємний опір після впливу води протягом 24 г дорівнює $10^{15}\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для приготування герметизуючої сполуки беруть 60 частин компаунда, $0,3$ частини перекису бензоїлу й 40 частин пилоподібного кварцу.

9.5. ПОЛІЕФІРНІ СМОЛИ Й КОМПАУНДИ

Поліефірні смоли являють собою розчини ненасичених поліефірів у мономерів або олігомерів і відносяться до числа термореактивних матеріалів, що володіють невеликою в'язкістю, здатністю до твердіння не тільки при підвищеній, але й при кімнатній температурі без виділення летучих продуктів, гарними механічними й електроізоляційними властивостями (рис. 9.4) в твердому стані, високою стійкістю до дії води, кислоти, бензину, масел та інших середовищ. Крім того, поліефірні смоли – порівняно дешевий продукт, служать, головним чином, в якості зв'язуючих для складних частин і гарячого стверджування при виготовленні різноманітних пластмасових матеріалів (лаків, заливних сумішей, компаундів). Одержують їх поліконденсацією гліколей з малеїновим і фталевим ангідритами, поряд з якими використовують адипінову і себацінову кислоти, а також

тетрахлорфталевий і хлорендіковий ангідриди. В якості гліколей використовують в основному етиленгліколь, пропіленгліколь, діетиленгліколь і триетиленгліколь.

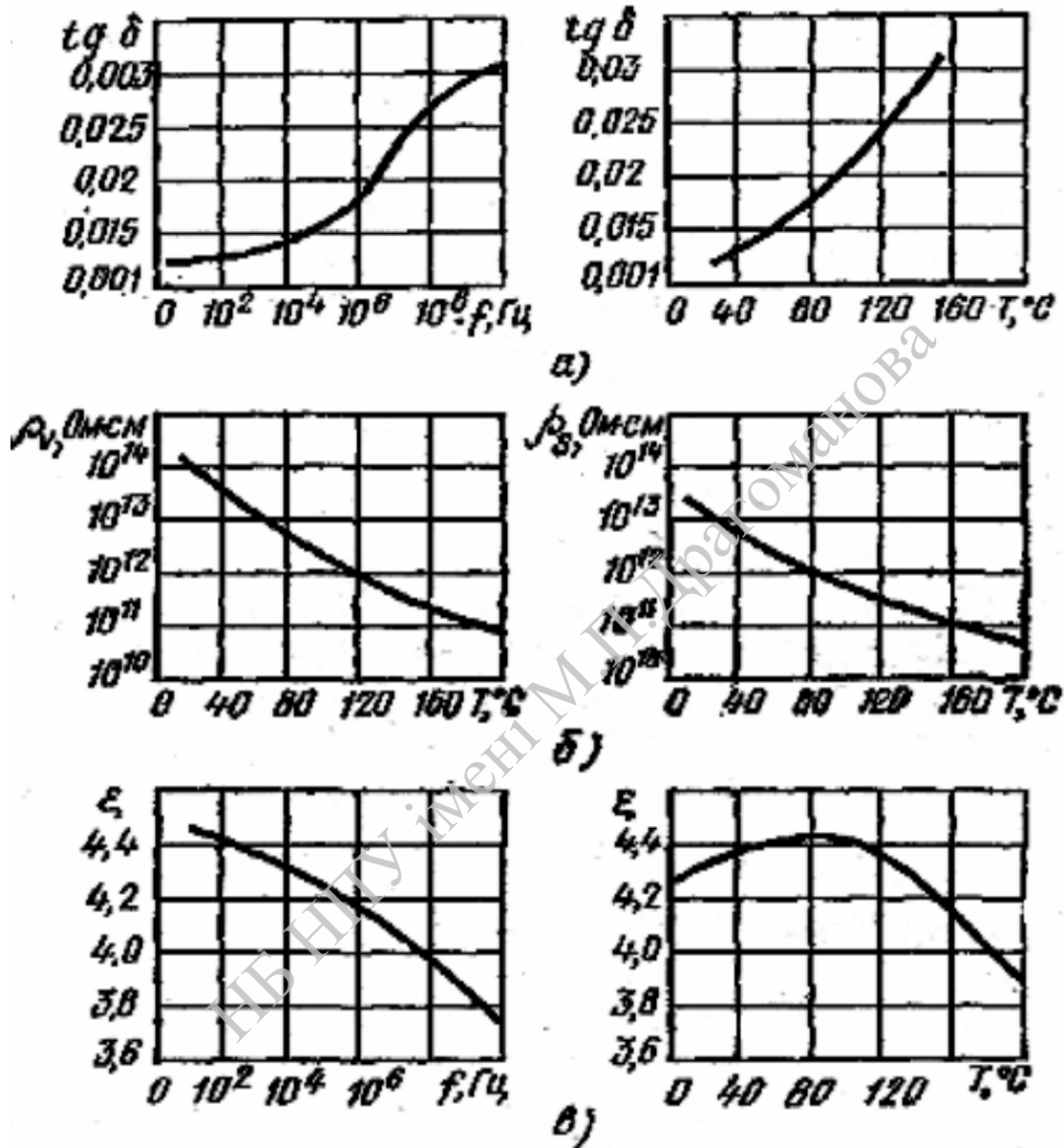


Рис. 9.4. Залежність властивостей поліефірних смол від частоти й температури:
 а – тангенса кута діелектричних втрат, б – об'ємного й поверхневого питомого опору,
 в – діелектричної проникності

у своїй сполуці як мономер-розчинник до мономерів, що застосовується для виробництва поліефірних смол відноситься також метилметакрилат.

Розглянемо найбільш уживані поліефірні смоли.

Смола ПН-1 – безбарвна рідина. Щільність $1,15 \text{ г/см}^3$. Містить 30% стиролу. Після стверджування має межу міцності при розтяганні $100\text{--}450 \text{ кгс/см}^2$, при стиску $800\text{--}1000 \text{ кгс/см}^2$, при вигинанні $800\text{--}1000 \text{ кгс/см}^2$. Питома ударна в'язкість $6\text{--}10 \text{ кгс}\cdot\text{см/см}^2$. Модуль пружності $2,2\cdot 10^4 \text{ кгс/см}^2$. Питомий електричний опір $5\text{--}10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. тангенс-кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює $0,022$. Діелектрична проникність дорівнює $4,5$. Електрична міцність $13\text{--}19 \text{ кВ/мм}$.

Смола ПН-4 відрізняється від ПН-1 підвищеною теплостійкістю. Щільність $1,17 \text{ г/см}^3$. Містить $29\text{--}33\%$ стиролу. Після стверджування має межу міцності при розтяганні $400\text{--}800 \text{ кгс/см}^2$ при стиску $1000\text{--}1200 \text{ кгс/см}^2$, при вигині $500\text{--}800 \text{ кгс/см}^2$. Питома ударна в'язкість $4\text{--}8 \text{ кгс}\cdot\text{Ом/см}^2$. Модуль пружності $2\cdot 10^4 \text{ кгс/см}^2$. Питомий електричний опір $7\cdot 10^{15}\text{--}4\cdot 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при -20°C дорівнює $0,027\text{--}0,034$. Діелектрична проникність $3,6\text{--}4,8$. Електрична міцність $10\text{--}15 \text{ кВ/мм}$.

Смола ПН-69 відрізняється підвищеною еластичністю й зниженою в'язкістю. В твердому стані має велике відносне подовження при розриві, високу стійкість до ударних навантажень і вібрацій і підвищену морозостійкість. Щільність $1,28 \text{ г/см}^3$. Межа міцності при розтяганні $60\text{--}120 \text{ кгс/см}^2$. Питома ударна в'язкість $3\text{--}7 \text{ кгс}\cdot\text{см/см}^2$. Питомий електричний опір $10^{14}\text{--}10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц при 20°C дорівнює $0,02\text{--}0,04$. Діелектрична проникність $3\text{--}5$. Електрична міцність $16\text{--}22 \text{ кВ/мм}$.

Поліефірні смоли застосовують найчастіше в сполученні з різними добавками: наповнювачами, розріджувачами, пігментами, барвниками й т.д. Як правило, поліефірні смоли є гарними електроізоляційними матеріалами, завдяки чому вони знаходять застосування в електронній промисловості. На основі поліефірних смол готують компаунди, які використовуються для герметизації напівпровідникових приладів і інтегральних схем.

Компаунд КГМС-1 – стирольний розчин поліетиленгліколю й малеїнатфталату, модифікованого касторовим маслом. Питомий об'ємний опір при 20°C дорівнює $10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а при 120°C – $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Тангенс кута діелектричних втрат на частоті 50 Гц при 20°C дорівнює $0,015\text{--}0,02$. Діелектрична проникність $3,7\text{--}4,3$. Електрична міцність $20\text{--}30 \text{ кВ/мм}$.

9.6. МЕТОДИ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ ПЛАСТМАСОЮ

Пластмасова герметизація викликана загальною тенденцією до мікромініатюризації електронних апаратів і дискретних напівпровідникових приладів. Пластмасові корпуси успішно заміняють дорогі скляні, металоскляні й металокерамічні, надійно ізолюють прилад від впливу зовнішніх впливів і забезпечують необхідну механічну й електричну міцність. Крім того, підвищується надійність приладів, тому що усувається контакт $p - n$ - переходу з газовим середовищем, що перебуває усередині звичайного металоскляного корпусу й зменшується кількість місць спаїв у корпусі

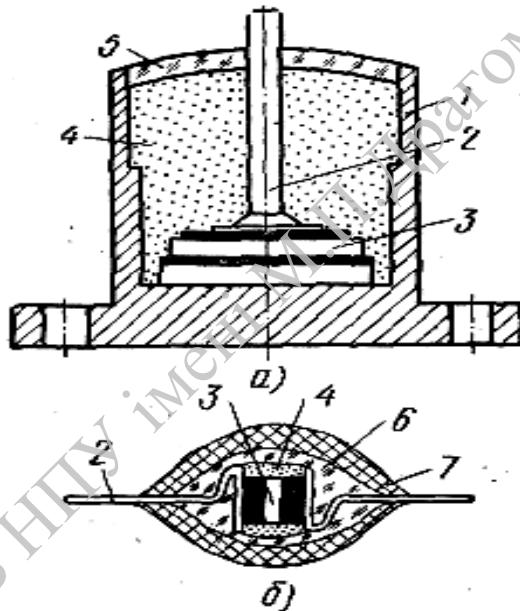


Рис. 9.5. Герметизація приладів: а) заливанням, б) обволіканням, 1 – циліндр; 2 – вивод; 3 – кристал, 4 і 7 – смола, 5 – глазур, 6 – скло

Розширення діапазону застосування різного класу приладів у побутовій радіоапаратурі широкого вжитку й різке збільшення потреби в цих приладах привело до розробки нових методів зборки й герметизації напівпровідникових кристалів з $p - n$ - переходами. Існує кілька методів герметизації: заливання смолою металевих або керамічних порожніх циліндрів (рис. 9.5, а), обволікання смолою кристала із зовнішніми виводами (рис. 9.5, б) і обпресування під тиском

(рис. 9.6). Розглянемо приклади герметизації кристалів з $n-p$ - переходами пластмасою.

При герметизації пластмасою різних типів напівпровідникових приладів часто використовують порожній металевий циліндр, що припаюють до мідної основи у вигляді диска або прямокутника. Основа може мати один або кілька ізольованих зовнішніх виводів.

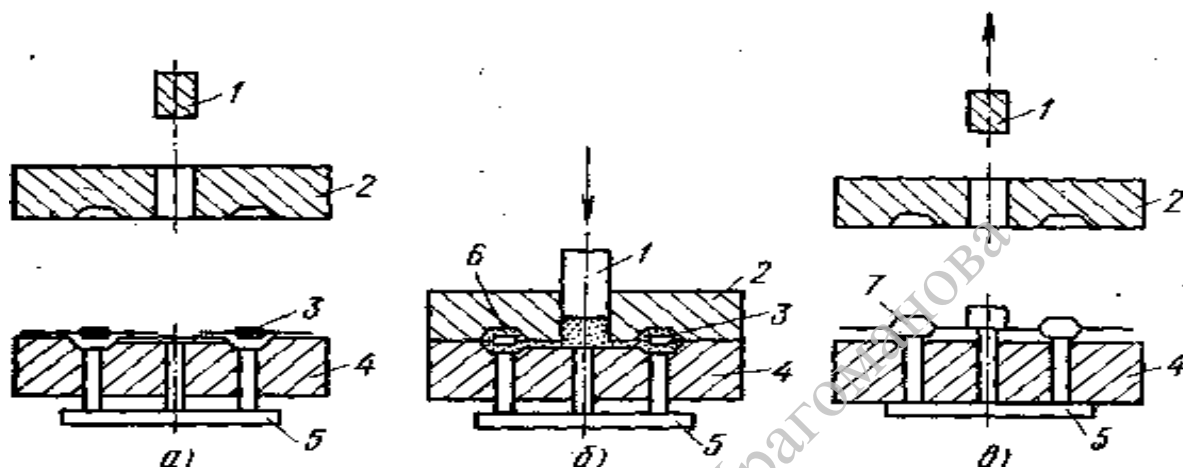


Рис. 9.6. Послідовність операцій при герметизації приладів пресуванням:
 а) пристосування з приладами до герметизації; б) в момент пресування;
 в) після пресування; 1 – шток, 2 – верхній пуансон, 3 – напівпровідникові кристали з выводами, 4 – нижній пуансон, 5 – виштовхувач, 6 – смола, 7 – готовий прилад

Усередину циліндра на мідну основу напаюється кристал з $p-n$ - переходами, до якого термокомпресією кріпляться зовнішні електричні виводи. У циліндр на половину об'єму заливається пластичний м'який матеріал (наприклад, кремнійорганічний каучук), що піддають термічному сушінню. Об'єм циліндра, що залишився, заповнюють епоксидним компаундом (наприклад, К-153), що твердіє при високій температурі. У верхній частині циліндра робиться буртик для міцного закріплення пластмасового матеріалу всередині нього й збільшення механічної міцності конструкції. Аналогічно при герметизації пластмасою компаундом, на основі епоксидної смоли заливають порожні керамічні циліндри, до нижньої частини яких припаюють диски з ковару, покриті по обидва боки золотом. До диска припаюють кристали з $p-n$ -переходами. Верхнім виводом служить дріт з фосфористої бронзи діаметром 30 мкм, приварений одним кінцем до кристалу, а іншим – до верхнього металізованого торця керамічного циліндра.

Поверхню герметика покривають, провідною сполукою з 20% епоксидної смоли й 80% срібла (рис. 9.7).

При герметизації потужних приладів, що мають кристалотримач із гвинтом для кріплення до радіатора, що відводить тепло, верхню частину приладу заливають пластмасою. Щоб забезпечити механічну міцність пластмасового корпусу і його зв'язок з основою кристалотримача, у кристалотримачі роблять виступ у вигляді хвоста ластівки, спрямованого усередину основи (рис. 9.7).

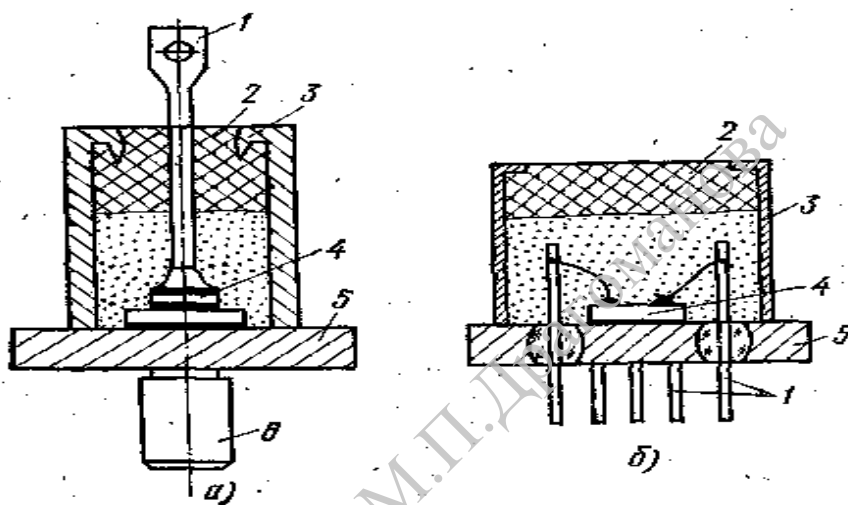


Рис. 9.7. Герметизація пластмасою потужних приладів:
 а - двохвыводних, б - багатовыводних; 1 - вивод, 2 - пластмаса,
 3 - корпус приладу, 4 - р-п-перехід, 5 - кристалотримач, 6 - гвинт

При герметизації приладів з аксіальними виводами корпусом служить склянка з полімеризованою епоксидною смолою, що має отвори для виводів, у який вставляють втулку з органічного компаунда. Через отвори втулки пропускають металеві виводи із припаяними до них кристалами. Герметизацію виконують у спеціальному трубчастому оправленні, заливаючи пластмасу усередину склянки.

При герметизації приладів обволіканням беруть два виводи, виготовлені зі стрічкового металу або дроту, з'єднують їх один з одним склянкою або керамічною бусою і на один з виводів на невеликій відстані від буси напаяють кристал з р - п - переходом. До цієї структури термокомпресією приєднують дротик, приварений попередньо до другого виводу. Отриману в такий спосіб збірку герметизують заливанням пластмасою з наступним обволіканням

кристала, буси й частини виводів. Аналогічно герметизують багатовиводні прилади (рис. 9.8).

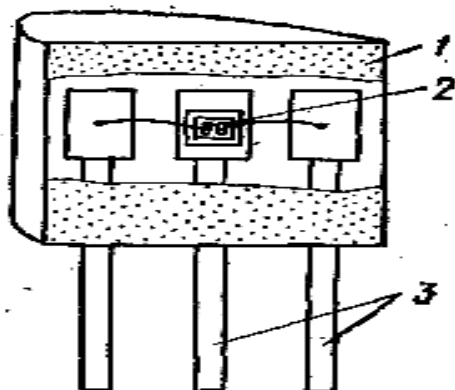


Рис. 9.8. Герметизація багатовиводних приладів заливанням:
1 – смола; 2 – кристал з $p-n$ – переходами; 3 – виводи

При герметизації приладів за допомогою форм для лиття, напівпровідниковий кристал з $p-n$ - переходами монтується на металевих виводах у вигляді мідних пластин складного профілю, які попередньо скріплені й ізольовані один від одного пластмасовою підставкою, поміщують у форму й заливають пластмасою. Після стверджування матеріалу прилад виймають із форми для лиття, а пластмасову підставку видаляють (рис. 9.9).

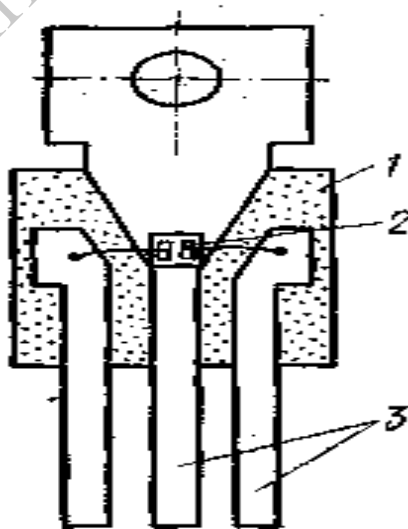


Рис. 9.9. Герметизація приладів на мідній пластині: 1 – смола;
2 – кристал з $p-n$ – переходами; 3 – мідні виводи

Найбільш перспективним рішенням проблеми зборки й герметизації приладів є перехід від одиничних методів до групової зборки *p - n*- переходів на металевій стрічці з наступною герметизацією пластмасою. Прогресивність цієї технології обумовлена можливістю механізації й автоматизації цих процесів. Перевагою даної технології є також можливість зборки на стрічці й герметизації пластмасою планарних транзисторів, імпульсних діодів, варикапів, стабілітронів, випрямних діодів, тиристорів. Стрічкова технологія не вимагає зміни технологічних операцій виготовлення *p - n* - переходів і омичних контактів і легко вписується в загальний цикл виготовлення планарних приладів.

При цьому методі можна проводити герметизацію обпресуванням прес-порошком під тиском (трансферне пресування) і заливанням компаундами у форми із силіконової гуми. Основним елементом конструкції пластмасового корпусу є металева стрічка різних профілів, що використовують для зборки і герметизації діодів і транзисторів. При розрахунку профілю металевої стрічки виходять із розміру планарної структури кристала з *p - n* - переходами, теплових характеристик приладу, можливості монтажу готового приладу на друковану плату електронної схеми, максимальної міцності на відрив виводів від корпусу, простоти конструкції до економії матеріалу.

Заливанням різних компаундів у силіконові форми герметизують планарні транзистори й діоди. При цьому структури розміщені на металевій стрічці (рис. 9.10), опускають у форми із силіконової гуми, заповнені компаундом.

Затверділа пластмаса щільно облягає напівпровідниковий кристал з активними елементами й металеві виводи, що з'єднують омичні контакти приладу зі стрічковими виводами, й тим самим забезпечує надійну герметизацію і механічну міцність.

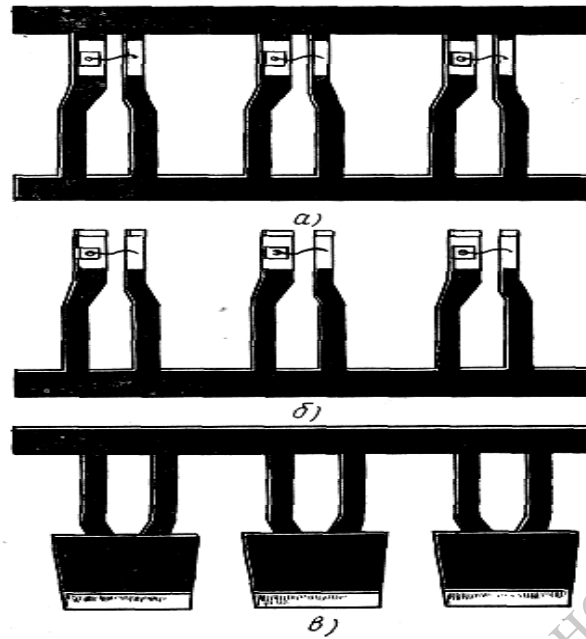


Рис. 9.10. Послідовність операцій при герметизації приладів на стрічці:
 а) стрічка, з'єднана з двох сторін, б) стрічка, з'єднана з одією стороною,
 в) готові прилади

Металеву стрічку розрізають на частини, кожна з яких містить 20 планарних елементів, і ці частини стрічки кріплять пружинами в спеціальному пристосуванні, що з'єднується із заливальною формою напрямними штифтами. Після стверджування пластмаси готові прилади витягають із форми.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які вимоги висувають до матеріалів для пластмасової герметизації?
2. Які основні електрофізичні властивості епоксидних смол?
3. Як стверджують епоксидні смоли?
4. З яких частин складаються компаунди на основі епоксидних смол?
5. Яка перевага кремнійорганічних смол і компаундів на їхній основі?
6. Коли використовують поліефірні смоли й компаунди на їхній основі?
7. Які існують методи герметизації напівпровідникових приладів пластмасами?
8. У чому перспективність методу пластмасової герметизації напівпровідникових приладів на металевій стрічці?

РОЗДІЛ 10

МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ

У якості магнітом'яких матеріалів широко застосовують залізонікелеві сплави типу пермалой і тверді розчини феритів-шпинелів. Через малий питомий опір у пермалоях сильно позначається вплив розмагнічуючих вихрових струмів, що обумовлює зниження магнітної проникності з ростом частоти. У феритах, завдяки підвищеному питомому опору, вихрові струми не грають вирішальної ролі. Спад магнітної проникності феритів у діапазоні радіочастот обумовлений релаксаційними або резонансними явищами.

10.1. КЛАСИФІКАЦІЯ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Застосовувані в електронній техніці магнітні матеріали підрозділяють на дві основні групи: магнітом'які й магнітотверді. В окрему групу виділяють матеріали спеціалізованого призначення.

До магнітом'яких відносяться магнітні матеріали з малою коерцитивною силою й високою магнітною проникністю. Вони мають здатність намагнічуватися до насичення в слабких магнітних полях, характеризуються вузькою петлею гістерезису й малими втратами на перемагнічування. Магнітом'які матеріали використовуються в основному в якості різних магнітопроводів: сердечників дроселів,

трансформаторів, електровимірювачів магнітних систем електровимірювальних приладів і т.п.

До магнітотвердих відносять матеріали з великою коерцитивною силою. Вони перемагнічуються лише у дуже сильних магнітних полях і служать в основному для виготовлення постійних магнітів.

Умовно магнітом'якими вважають матеріали, у яких $H_c < 800$ А/м, а магнітотвердими – с $H_c > 4$ кА/м. Необхідно, відзначити, що в кращих магнітом'яких матеріалів коерцитивна сила може становити менше 1 А/м, а в кращих магнітотвердих матеріалах її значення перевищує 500 кА/м.

За масштабами застосування в електронній техніці серед матеріалів спеціалізованого призначення варто виділити матеріали з прямокутною петлею гістерезису (ППГ), ферити для пристроїв надвисокочастотного діапазону й магнітострикційні матеріали. Всередині кожної групи розподіл магнітних матеріалів за родом і видом відбиває розходження в їхній будові й хімічному складі, ураховує технологічні особливості й деякі специфічні властивості.

10.2. МАГНІТОМ'ЯКІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОСТІЙНИХ І НИЗЬКОЧАСТОТНИХ МАГНІТНИХ ПОЛІВ

Основні вимоги до матеріалів. Крім високої магнітної проникності й малої коерцитивної сили магнітом'які матеріали повинні мати велику індукцію насичення, тобто пропускати максимальний магнітний потік через задану площу поперечного перетину магнітопроводу. Виконання цієї вимоги дозволяє зменшити габаритні розміри й масу магнітної системи.

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

Для зменшення втрат на вихрові струми в трансформаторах вибирають магнітом'які матеріали з підвищеним питомим опором. Звичайно магнітопроводи збирають із окремих ізольованих один від

одного тонких листів. Широке застосування одержали стрічкові сердечники, що навивають із тонкої стрічки з міжвитковою ізоляцією з діелектричного лаку. До листових і стрічкових матеріалів висувається вимога високої пластичності, завдяки чому полегшується процес виготовлення виробів з них.

Важливою вимогою до магнітом'яких матеріалів є забезпечення стабільності їхніх властивостей як в часі, так і стосовно зовнішніх впливів, таким, як температура й механічні напруги. Із всіх магнітних характеристик найбільшим змінам у процесі експлуатації матеріалу піддаються магнітна проникність (особливо в слабких полях) і коерцитивна сила.

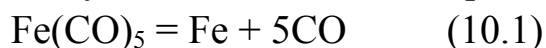
Залізо й низьковуглецеві сталі. Основним компонентом більшості магнітних матеріалів є залізо. Саме по собі залізо в елементарному вигляді являє собою типовий магнітом'який матеріал, магнітні властивості якого істотно залежать від вмісту домішок. Серед елементарних феромагнетиків залізо має найбільшу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

Особливо чисте залізо (електролітичне, карбонільне), що містить малу кількість домішок (менш 0,05%), одержують двома складними способами.

Електролітичне залізо виготовляють шляхом електролізу розчину сірчаноокислого або хлористого заліза, причому анодом служить чисте залізо, а катодом – пластина м'якої сталі.

Осаджене на катоді залізо (товщина шару 4-6 мм) після ретельного промивання знімають і подрібнюють у порошок у кульових млинах; піддають вакуумному відпалу або переплавляють у вакуумі.

Карбонільне залізо одержують за допомогою термічного розкладання пентакарбонілу заліза відповідно до рівняння:



Пентакарбоніл заліза являє собою продукт впливу окису вуглецю на залізо при температурі близько 200°C і тиску приблизно 15 МПа. Карбонільне залізо має вигляд тонкого порошку, що робить його зручним для виготовлення пресованих магнітних сердечників. У карбонільному залізі відсутні кремній, фосфор і сірка, але втримується вуглець.

Магнітні властивості різних видів чистого заліза наведені в табл. 10.1. Домішки відносно слабо впливають на магнітні властивості заліза, якщо їхня концентрація нижче межі розчинності. Низькою межею розчинності в залізі є вуглець, кисень, азот і сірка. Відповідно, ці домішки виявляються й найбільш шкідливими. При охолодженні металу після термообробки такі домішки через обмежену розчинність виділяються у вигляді мікрровключень побічних фаз, які утрудняють зсув доменних границь у слабкому магнітному полі.

Властивості заліза залежать не тільки від вмісту домішок, але й від структури матеріалу, розміру зерен, наявності механічних напруг. З табл. 10.1. видно, що магнітні властивості навіть кращих промислових різновидів заліза далекі від того, чого можна домогтися, використовуючи сучасні технологічні методи одержання чистих і однорідних за структурою металів.

Таблиця 10.1.

Деякі властивості магнітом'яких феромагнітних матеріалів

Матеріал	Магнітна проникність Гн/м		Коерцитивна сила, А/м	Індукція насиченості, Тл	Питомий опір, мкОм·м
	початкова	максимальна			
Технічно чисте залізо	250 - 400	3500 - 4500	50 - 100	2,18	0,1
Електролітичне залізо	600	15000	30	2,18	0,1
Карбонільне залізо	2000 - 3000	20000 - 21500	6,4	2,18	0,1
Монокристал найчистішого заліза	>20000	1430000	0,8	-	0,097
Електротехнічна сталь	200 - 600	3000 - 8000	10 - 65	1,95 – 2,02	0,25 – 0,6
Низьконікелевий пермалой	1500 - 4000	15000 - 60000	5 - 32	1,0 – 1,6	0,45 – 0,9
Високонікелевий пермалой	7000 - 100000	50000 - 300000	0,65 - 5	0,65 – 1,05	0,16 – 0,85
Супермалой 79% Ni, 5% Mo, 15% F ₂ , 0,5% Mn	100000	До 1500000	0,3	0,8	0,6

Технічно чисте залізо звичайно містить невелику кількість домішок вуглецю, сірки, марганцю, кремнію й інших елементів, що погіршують його магнітні властивості. Внаслідок порівняно низького питомого опору технічно чисте залізо використовують досить рідко, в основному для виготовлення магнітопроводів постійного магнітного потоку.

Звичайне технічно чисте залізо виготовляють рафінуванням чавуну в мартенівських печах або в конверторах; воно має сумарний вміст домішок 0,08-0,1%.

Кремниста електротехнічна сталь (електротехнічна тонколистова) є основним магнітом'яким матеріалом широкого використання. Введенням до складу цієї сталі кремнію досягається підвищення питомого опору, що викликає зниження втрат на вихрові струми. Крім того, наявність у сталі кремнію сприяє виділенню вуглецю у вигляді графіту, а також майже повному розкисленню сталі за рахунок хімічного зв'язку кисню в SiO_2 . Останній у вигляді шлаків виділяється з розплаву. У результаті легування кремнієм приводить до збільшення μ_n і μ_{\max} , зменшенню H_c і зниженню втрат на гістерезис. Позитивний вплив кремнію на магнітну проникність сталі зумовлений також зменшенням констант магнітної анізотропії й магнітострикції.

У сталі з вмістом кремнію 6,8% константа магнітної анізотропії K_1 у три рази менше, ніж у чистого заліза, а значення магнітострикції практично дорівнює нулю. При такому вмісті кремнію сталь має найбільшу магнітну проникність. Однак промислові марки електротехнічної сталі містять не більше 5% Si. Це пояснюється тим, що кремній погіршує механічні властивості сталі, надає їй крихкість і ламкість. Така сталь непридатна для штампування. Крім того, при введенні кремнію трохи зменшується індукція насичення (приблизно 0,05 Тл на 1 % Si), тому що кремній є немагнітним компонентом. Одночасно спостерігається зниження точки Кюрі; наприклад, у сталі, що містить 4% Si, $T_K = 740^\circ\text{C}$ проти 769°C для чистого заліза. Разом з тим легування кремнієм підвищує стабільність магнітних властивостей сталі.

Кремниста сталь має магнітну анізотропію, подібної анізотропії чистого заліза, тобто напрямок легкого намагнічування збігається із кристалографічним напрямком [100], а найбільш важке намагнічування збігається із просторовою діагоналлю [111] кубічного елементарного

осередку. Властивості сталі значно поліпшуються за рахунок утворення магнітної текстури при холодній прокатці й наступного відпалу у водні. При холодній прокатці відбувається сильне обтиснення матеріалу.

Виникаючі деформації викликають переважну орієнтацію кристалічних зерен. Відпал при температурі 900–1000°C не тільки знімає внутрішні механічні напруги, але й супроводжується інтенсивною рекристалізацією (укрупненням зерен), у результаті якої кристалічні зерна осями легкого намагнічування орієнтуються уздовж напрямку прокату, як показано на рис. 10.1. Виходить так звана *реброва текстура*. При цьому кристалографічні площини типу (110) більшості кристалічних зерен розташовуються паралельно площині прокатки.

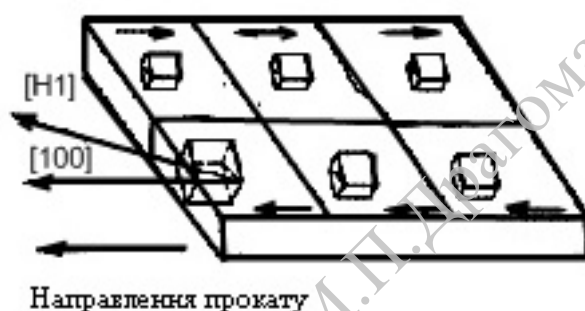


Рис. 10.1. Схема орієнтації зерен в холоднокатаній кремністій сталі

Текстурована сталь анізотропна за властивостями: уздовж напрямку прокатки спостерігається істотно вища магнітна проникність і менші втрати на гістерезис. Пояснюється це тим, що намагнічування уздовж напрямку прокатки здійснюється в основному за рахунок зсуву доменних границь. Обертання магнітних моментів, що утрудняє намагнічування, виражено дуже слабо. На рис. 10.2 показані криві намагнічування текстурованої сталі під різними кутами щодо напрямку прокатки. Найгірші властивості спостерігаються при намагнічуванні під кутом 55° до напрямку прокатки. З рис. 10.2 видно, що у випадку ребрової текстури кут 55° відповідає напрямку найбільш важкого намагнічування.

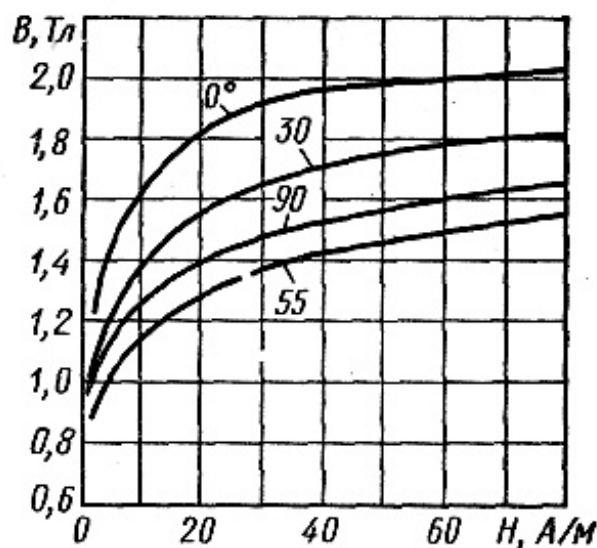


Рис. 10.2. Криві намагнічування холоднокатаної кремнієвої сталі (3% Si) різними кутами до напрямку прокатки

Ефективне використання текстурованих сталей можливо лише при такій конструкції магнітопроводу, при якій магнітний потік цілком проходить уздовж напрямку легкого намагнічування. Легше всього ця умова виконується при використанні стрічкових сердечників.

Сталь випускається у вигляді рулонів, листів і різаної стрічки. Вона може бути без електроізоляційного покриття або мати його. Товщина листів сталі 0,05-1 мм. Сталь різних класів призначається для виготовлення магнітних ланцюгів апаратів, трансформаторів, приладів, електричних машин. Застосування стрічкових сердечників з текстурованої сталі в силових трансформаторах дозволяє зменшити їхню масу й габаритні розміри на 20-25%, а в радіотрансформаторах – на 40%.

Листи тонкого прокату призначені в основному для використання в полях підвищеної частоти (до 1 кГц). Зі зменшенням товщини листів зменшуються втрати на вихрові струми. Однак у дуже тонких листах спостерігається різке зростання коерцитивної сили (рис. 10.3), відповідно збільшуються й втрати на гістерезис.

Значення магнітних параметрів і питомого опору для електротехнічної сталі різних марок в узагальненому виді представлені в табл. 10.1. Використання листових і стрічкових сердечників з електротехнічної сталі на частотах вище 1 кГц можливо лише при

істотному обмеженні магнітної індукції, так, щоб сумарні втрати не перевищували припустимої межі. За умовами нагрівання й тепловідводу гранично припустимими прийнято вважати питомі втрати 20 Вт/кг.

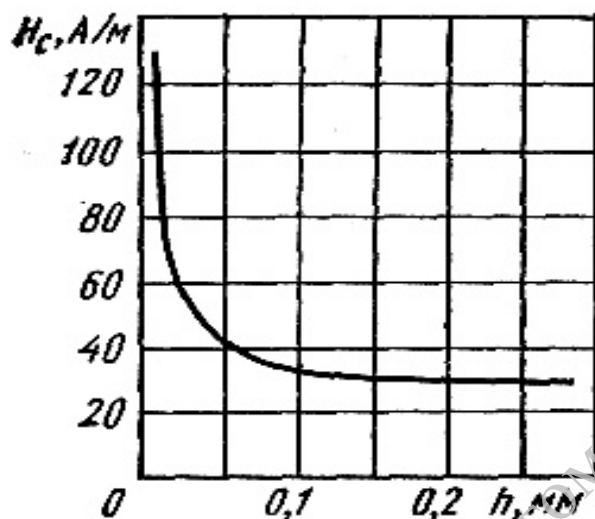


Рис. 10.3. Залежність коерцитивної сили від товщини листів для електротехнічної сталі (3% Si) при 20°C

Низькокоерцитивні сплави. Пермалої – залізонікелеві сплави, що володіють досить великою проникністю в межах слабких полів і дуже маленькою коерцитивною силою. Пермалої підрозділяють на високо і низьконікелеві. Високонікелеві пермалої містять 72-80% нікелю, а низьконікелеві - 40-50% нікелю.

Найбільша початкова й максимальна магнітна проникність виходить у сплаві, що містить 78,5% Ni. Дуже легке намагнічування цього сплаву в слабких полях пояснюють практичною відсутністю в нього магнітної анізотропії і явища магнітострикції. Внаслідок слабкої анізотропії полегшується поворот магнітних моментів з напрямку легкого намагнічування в напрямок поля, а завдяки відсутності магнітострикції при намагнічуванні не виникає механічних напруг, що утрудняють зсув доменних границь під дією слабого поля. Магнітні властивості пермалоїв дуже чутливі до зовнішніх механічних напруг, залежать від хімічного складу й наявності сторонніх домішок у сплаві, а також дуже різко змінюються залежно від режимів термообробки матеріалу (температури, швидкості нагрівання й охолодження,

навколишнього середовища й т.д.). Термічна обробка високонікелевих пермалоїв складніша, ніж низьконікелевих.

Індукція насичення високонікелевих пермалоїв майже у два рази нижче, ніж в електротехнічній сталі, і в півтора рази нижче, ніж у низьконікелевих пермалоїв. Магнітні проникності високонікелевих пермалоїв у кілька разів вище, ніж у низьконікелевих, і набагато перевершує проникність електротехнічних сталей. Питомий опір високонікелевих пермалоїв майже в три рази менше, ніж у низьконікелевих, тому при підвищених частотах переважніше використати низьконікелеві пермалої. Крім того, магнітна проникність пермалоїв сильно знижується зі збільшенням частоти, причому тим різкіше, чим більше її первісне значення. Це пояснюється виникненням у матеріалі помітних вихрових струмів через невеликий питомий опір. Вартість пермалоїв визначається вмістом у їхньому складі нікелю.

Для придання сплавам необхідних властивостей до складу пермалоїв вводять ряд добавок.

Молибден і хром підвищують питомий опір і початкову магнітну проникність пермалоїв і зменшують чутливість до механічних деформацій. Однак одночасно із цим знижується індукція насичення.

Мідь збільшує сталість σ у вузьких інтервалах напруженості магнітного поля, підвищує температурну стабільність і питомий опір, а також робить сплави, що легко піддаються механічній обробці.

Кремній і марганець в основному тільки збільшують питомий опір пермалоїв.

Діапазон зміни магнітних властивостей і питомого опору промислових марок пермалоїв зазначений у табл. 10.1. Внаслідок розходження властивостей низьконікелеві й високонікелеві пермалої мають різні застосування.

Низьконікелеві сплави 45Н и 50Н застосовують для виготовлення сердечників малогабаритних силових трансформаторів, дроселів, реле й деталей магнітних ланцюгів, що працюють при підвищених індукціях без підмагнічування або з невеликим підмагнічуванням.

Зі сплавом 50НХС виробляють сердечники імпульсних трансформаторів і апаратури зв'язку звукових і високих частот у режимі без підмагнічування або з невеликим підмагнічуванням. Високонікелеві сплави 79НМ, 80НХС, 76НХД використовують для виготовлення

сердечників малогабаритних трансформаторів, реле й магнітних екранів, при товщині 0,02 мм – сердечників імпульсних трансформаторів, магнітних підсилювачів і безконтактних реле.

Крім найбільш освоєних у промисловому виробництві марок пермалоїв

становить інтерес сплав, що одержав назву супермалой з дуже високими магнітними властивостями в слабких полях. Відомості про його склад і властивості для порівняння також наведені у табл. 10.1.

Сильна залежність магнітних властивостей пермалою від механічних напруг змушує вживати спеціальних заходів захисту сердечників, оскільки механічні навантаження неминуче виникають навіть при накладенні струмових обмоток. Звичайно кільцеподібні стрічкові сердечники з пермалою поміщають у немагнітні захисні каркаси із пластмаси або алюмінію. З метою амортизації динамічних навантажень вільний простір між каркасом і сердечником заповнюють якою-небудь еластичною речовиною.

Альсифери – потрібні сплави заліза із кремнієм і алюмінієм. Оптимальний склад альсифера: 9,5% Si, 5,6% Al, інше - Fe. Такий сплав відрізняється твердістю й крихкістю, але може бути виготовлений у вигляді фасонних виливків.

Властивості альсифера: $\mu_n = 35400$; $\mu_{max} = 117000$; $H_c = 1,8$ А/м;
 $\rho = 0,8$ мкОм·м, тобто не поступається властивостям високонікелевих пермалоїв.

Вироби з альсифера – магнітні екрани, корпуси приладів і т.п. – виготовляють методом лиття з товщиною стінок не менш 2-3 мм через крихкість сплаву. Ця особливість обмежує застосування даного матеріалу.

Завдяки крихкості альсифера його можна розмелювати в порошок і використати поряд з карбонільним залізом для виготовлення високочастотних пресованих сердечників.

10.3. МАГНІТОМ'ЯКІ ВИСОКОЧАСТОТНІ МАТЕРІАЛИ

Під високочастотними магнітом'якими матеріалами розуміють речовини, які повинні виконувати функції магнетиків при частотах понад декілька сотень або тисяч герц. За частотним діапазоном застосування їх у свою чергу можна підрозділити на матеріали (у марках пермалоїв буква Н означає нікель, К - кобальт, М - марганець, Х - хром, С - кремній (сіліцій), Д - мідь; додаткова буква У - сплав з поліпшеними властивостями, П - з прямокутною петлею гістерезисну, цифра в марці вказує процентний вміст нікелю) для звукових, ультразвукових і низьких радіочастот, для високих радіочастот і для НВЧ.

За фізичною природою та будовою високочастотні магнітом'які матеріали підрозділяють на магнітоелектрики й ферити. Крім того, при звукових, ультразвукових і низьких радіочастотах можна використовувати тонколистові рулонні холоднокатані електротехнічні сталі й пермалої. Товщина сталей досягає 30-25 мкм, а пермалой, як механічно більш м'який сплав, може бути отриманий товщиною до 3-2 мкм. Основні магнітні властивості таких тонких матеріалів близькі до властивостей матеріалів більших товщин, однак вони мають трохи підвищену коерцитивну силу й високу вартість, а технологія зборки магнітних ланцюгів з них досить складна.

Ферити

Ферити являють собою оксидні магнітні матеріали, у яких спонтанна намагніченість доменів обумовлена некомпенсованим антиферомагнетизмом.

Великий питомий опір ρ , що перевищує ρ заліза в 10^3-10^{13} разів, а отже, і відносно незначні втрати енергії в межах підвищених і високих частот поряд з досить високими магнітними властивостями забезпечують феритам широке застосування в радіоелектроніці.

Одержання феритів. Ферити одержують у вигляді кераміки й монокристалів. Завдяки невисокій вартості й відносній простоті технологічного циклу керамічні матеріали займають провідне місце серед високочастотних магнетиків.

При виготовленні феритової кераміки як вихідну сировину найбільш часто використовують окисли відповідних металів. Загальна

технологічна схема виробництва феритів багато в чому аналогічна схемі виробництва радіокераміки. Однак при одержанні матеріалів із заданими магнітними властивостями висуваються більш жорсткі вимоги до вихідної сировини у відношенні його хімічної чистоти, ступеня дисперсності й хімічної активності. На відміну від електрорадіокераміки феритова кераміка зовсім не містить склоподібної фази. Усі процеси масопереносу при синтезі з'єднання й спікання виробів відбуваються лише за рахунок дифузії у твердій фазі.

Вихідні окисли піддають ретельному здрібнюванню й перемішуванню в кульових або вібраційних млинах тонкого помолу, а потім після брикетування або гранулювання маси здійснюють попередній випал з метою феритизації продукту, тобто утворення фериту з окислів. Феритизований продукт знову подрібнюють і отриманий у такий спосіб феритовий порошок іде на формування виробів. Попередньо його пластифікують, причому як пластифікатор звичайно використовують водяний розчин полівінілового спирту.

Формування виробів найбільш часто здійснюють методом пресування в сталевих прес-формах. Високою продуктивністю формування відрізняється також метод гарячого лиття під тиском. У цьому випадку в якості пластифікуючої й зв'язувальної речовин застосовують парафін.

Відформовані вироби піддають спіканню при температурі 1100–1400°C у контрольованому газовому середовищі. Контроль за складом газового середовища особливо необхідний на стадії охолодження, щоб запобігти виділенню побічних фаз. Найбільшою чутливістю до зміни тиску кисню характеризуються ферити марганцю й тверді розчини на їхній основі. У процесі спікання завершуються хімічні реакції у твердій фазі, усувається пористість, фіксується форма виробів. За рахунок процесу рекристалізації матеріал здобуває певну зернову структуру, що істотно впливає на магнітні властивості кераміки.

Ферити є твердими й ламкими матеріалами, що не дозволяють робити обробку різанням а допускається тільки шліфування і полірування. Для цих видів механічної обробки широко використовують порошки карбиду кремнію й абразивні інструменти із синтетичних алмазів.

Високопроникні ферити. У якості магнітом'яких матеріалів найбільш широко застосовують нікель-цинкові й марганець-цинкові

ферити. Вони кристалізуються в структурі шпінелі і являють собою тверді розчини заміщення, утворені двома простими феритами, один із яких (NiFe_2O_4 або MnFe_2O_4) є феромагнетиком, а іншої (ZnFe_2O_4) – немагнітний. Основні закономірності зміни магнітних властивостей від складу в подібних системах твердих розчинів представлені на рис. 10.4 і 10.5.

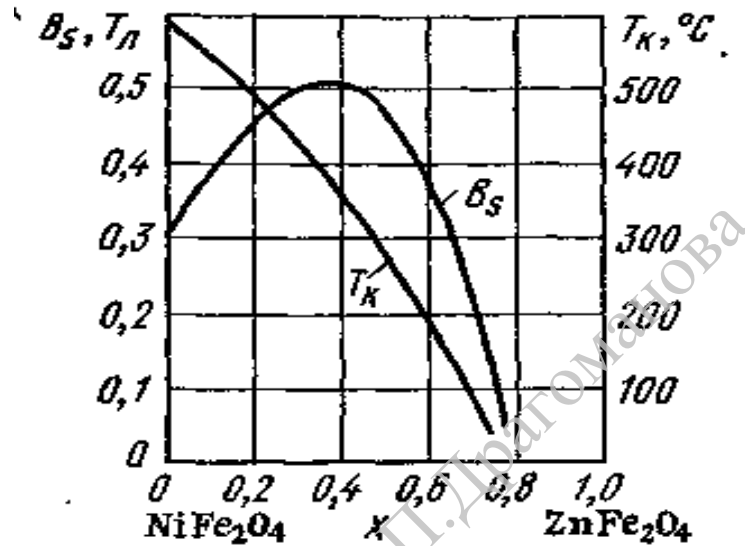


Рис. 10.4. Залежності індукції насичення (при $T=20^{\circ}\text{C}$) і температури Кюрі твердих розчинів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від складу (температура відпалу 1320°C)

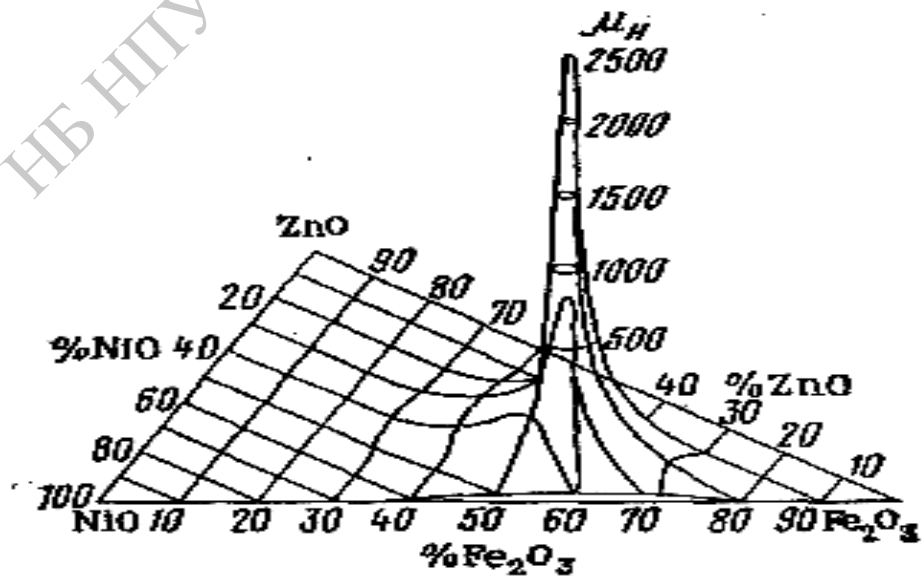
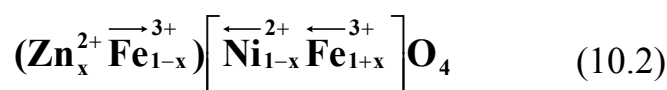


Рис. 10.5. Залежність початкової магнітної проникності в системі $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ від складу (температура відпалу 1380°C)

Щоб пояснити спостережувані закономірності, необхідно взяти до уваги, що катіони цинку в структурі шпінелі завжди займають тетраедричні кисневі міжвузля, а катіони тривалентного заліза можуть перебувати як у тетра-, так і в октаедричних проміжках. Склад твердого розчину з урахуванням розподілу катіонів за кисневим міжвузлям можна охарактеризувати наступною формулою:



де стрілки умовно вказують напрямок магнітних моментів іонів у відповідних підрешітках. Звідси видно, що входження цинку в кристалічні ґратки супроводжується витисненням заліза в октаедричні позиції. Відповідно зменшується намагніченість тетраедричної (А) підрешітки й знижується ступінь компенсації магнітних моментів катіонів, що перебувають у різних підрешітках (А і В). В результаті виникає дуже цікавий ефект: збільшення концентрації немагнітного компонента приводить до збільшення намагніченості насичення (а отже, і B_s) твердого розчину. Однак розведення твердого розчину немагнітним феритом викликає ослаблення основної обмінної взаємодії типу А – О – В, що виражається в монотонному зниженні температури Кюрі (T_K) при збільшенні мольної частки ZnFe_2O_4 у складі ферошпінелі. Швидкий спад індукції насичення в межах $x > 0,5$ пояснюється тим, що магнітні моменти невеликої кількості іонів у тетраедричній підрешітці вже не в змозі орієнтувати антипаралельно собі магнітні моменти всіх катіонів, що перебувають у В-підрешітці. Іншими словами, обмінна взаємодія типу А – О – В стає настільки слабкою, що не може придушити конкуруючу взаємодію типу В – О – В, що також є негативною і прагне викликати антипаралельну орієнтацію магнітних моментів катіонів у В-підрешітці.

Ослаблення обмінної взаємодії між катіонами при збільшенні вмісту немагнітного компонента приводить до зменшення констант магнітної кристалографічної анізотропії й магнітострикції. Завдяки цьому полегшується перемагнічування феритмагнетика в слабких полях, тобто зростає початкова магнітна проникність μ_H . Наочне подання залежності μ_H від складу твердої фази дає рис. 10.5. Максимальному значенню μ_H відповідає точка в трикутнику складів з орієнтовними координатами 50% Fe_2O_3 , 15% NiO і 35% ZnO . Цій точці

відповідає твердий розчин $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x \approx 0,7$. Із зіставлення рис. 10.5 і 10.4 можна зробити висновок, що ферити з високою початковою магнітною проникністю повинні мати невисоку температуру Кюрі. Аналогічні закономірності спостерігаються для марганець-цинкових феритів.

Значення початкової магнітної проникності й коерцитивної сили визначаються не тільки складом матеріалу, але і його структурою. Перешкодами, що заважають вільному переміщенню доменних границь при впливі на ферит слабкого магнітного поля, є мікроскопічні пори, включення побічних фаз, ділянки з дефектами кристалічних ґраток та ін. Усунення цих структурних бар'єрів, що також утрудняють процес намагнічування, дозволяє істотно підвищити магнітну проникність матеріалу. Великий вплив на значення μ_H феритів робить розмір кристалічних зерен. Марганець-цинкові ферити із грубозернистою структурою (із середнім розміром кристалітів порядку 40 мкм) можуть мати початкову магнітну проникність до 20000. Це значення μ_H близьке до початкової магнітної проникності кращих марок пермалоя.

Магнітні властивості. Для феритів, що використовуються у змінних полях, крім початкової магнітної проникності однією з найважливіших характеристик є тангенс кута втрат $\text{tg}\delta$. Завдяки низькій провідності складова втрат на вихрові струми у феритах практично мала й нею можна знехтувати. У слабких магнітних полях незначними виявляються й втрати на гістерезис. Тому значення $\text{tg}\delta$ у феритах на високих частотах в основному визначається магнітними втратами, обумовленими релаксаційними й резонансними явищами. Для оцінки допустимого частотного діапазону, у якому може використовуватися даний матеріал, вводять поняття критичної частоти $f_{кр}$. Звичайно під $f_{кр}$ розуміють таку частоту, при якій $\text{tg}\delta$ досягає значення 0,1.

Інерційність зсуву доменних границь, що проявляються на високих частотах, приводить не тільки до росту магнітних втрат, але й до зниження магнітної проникності феритів. Частоту $f_{кр} < f_{гр}$, при якій початкова магнітна проникність зменшується до 0,7 від її значення в постійному магнітному полі, називають граничною. Як правило, $f_{кр} < f_{гр}$. Для порівняльної оцінки якості магнітом'яких феритів при заданих значеннях H і f зручною характеристикою є відносний тангенс кута втрат, під яким розуміють відношення $\text{tg}\delta / \mu_H$.

Порівняння магнітних властивостей феритів з однаковою початковою магнітною проникністю показує, що у межах частот до 1 МГц марганець-цинкові ферити мають істотно менший відносний тангенс кута втрат, чим нікель-цинкові ферити. Це пояснюється дуже малими втратами на гістерезис у марганець-цинкових феритів у слабких полях. Додатковою перевагою високопроникних марганець-цинкових феритів є підвищена індукція насичення й більш висока температура Кюрі. У той же час нікель-цинкові ферити мають більш високий питомий опір і кращі частотні властивості.

Найпоширеніше маркування магнітом'яких феритів таке: на першому місці ставиться чисельне значення μ_H , потім ідуть букви, що позначають частотний діапазон застосування обмеження верхнього значення критичної частоти $f_{кр}$. Ферити для звукових, ультразвукових і низьких радіочастот для стислості позначають буквою Н (низькочастотні). Критична частота їх для різних марок може лежати у межах від 0,1 до 50 МГц. У маркуванні високочастотних феритів є букви ВЧ, критична частота їх 150-600 МГц.

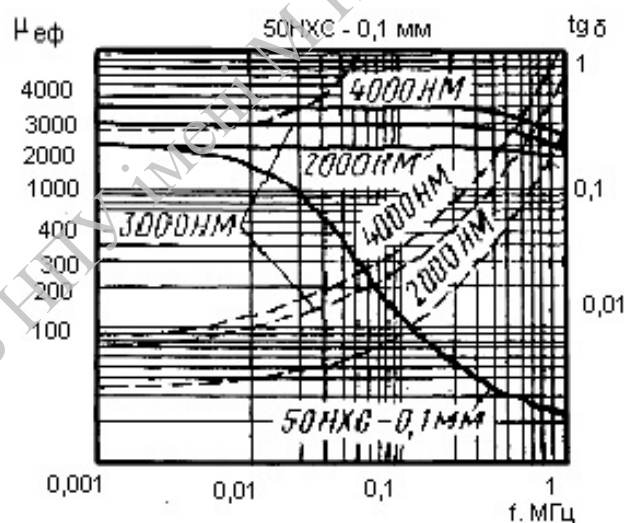


Рис. 10.6. Залежності μ_{ef} (суцільні лінії) і $tg \delta$ (пунктирні лінії) марганець-цинкових феритів від частоти в слабкому полі 0,4 А/м (для порівняння наведені аналогічні криві для пермалою)

Далі в маркуванні магнітом'яких феритів слідує буква, що означає склад матеріалу: МЦ - марганець-цинковий ферит, НЦ - нікель-цинковий і т.д. Ферити марок ВЧ за складом відносяться до нікель-цинкових.

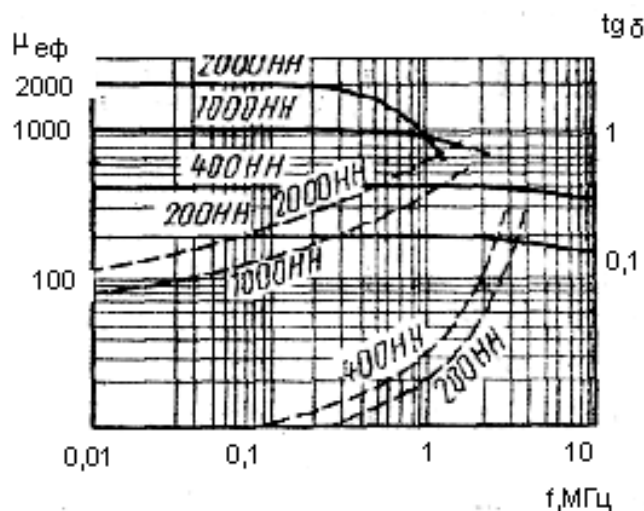


Рис. 10.7. Залежності μ_{ef} (суцільні лінії) і $tg\delta$ (пунктирні лінії) нікель-цинкових феритів від частоти в слабкому полі 0,4 А/м

На рис. 10.6 і 10.7 представлені залежності магнітної проникності й тангенса кута втрат (сумарних – магнітних і діелектричних) від частоти марганець-цинкових і нікель-цинкових феритів різних марок. Чим більше початкове значення магнітної проникності, тим при більш низьких частотах спостерігається її зниження. Ферити з більшим значенням μ_H володіють і більшим значенням $tg\delta$, критична частота їх буде нижчою.

Залежність початкової магнітної проникності феритів від температури наведена на рис. 10.8. Як видно із представлених тут кривих, μ_H підвищується з ростом температури до точки Кюрі й потім різко падає. При цьому, чим вище початкова проникність, тим нижча точка Кюрі цього ферита (у межах однієї й тієї ж системи окислів).

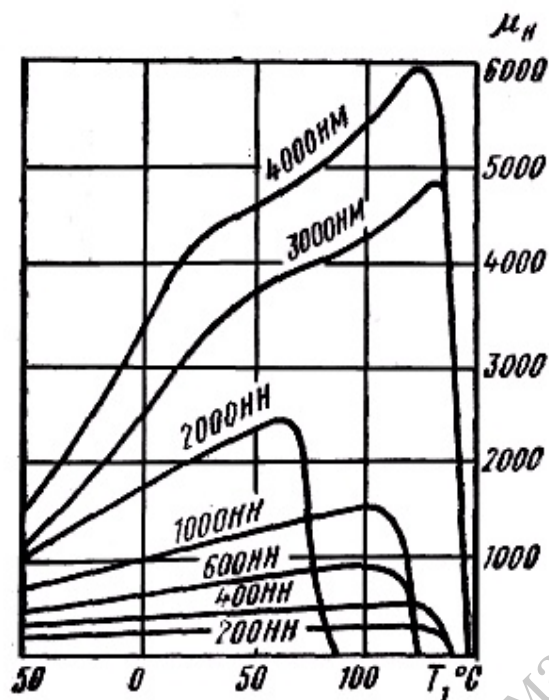


Рис. 10.8. Залежність початкової магнітної проникності від температури для марганець-цинкових і нікель-цинкових феритів

У феритах, як і у феромагнетиках, реверсивна магнітна проникність може істотно змінюватися під впливом напруженості постійного підмагнічуючого поля (рис. 10.9), причому у високопроникних феритів ця залежність виражена більш різко, ніж у високочастотних феритів з невеликою початковою магнітною проникністю.

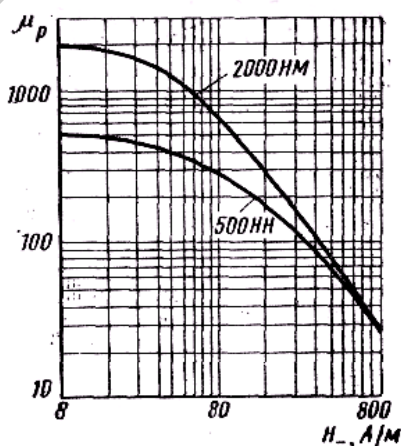


Рис. 10.9. Залежність реверсивної магнітної проникності марганець-цинкового і нікель-цинкового феритів від напруженості підмагнічуючого (постійного) поля H_- (частота змінного поля з амплітудою $0,4 \text{ A/m}$ складає 100 кГц)

Магнітні властивості феритів залежать від механічних напруг, які можуть виникати при нанесенні обмотки, кріпленні виробів та з інших причин. Щоб не було погіршення магнітних характеристик, ферити варто обережати від механічних навантажень.

Електричні властивості. За електричними властивостями ферити відносяться до класу напівпровідників або навіть діелектриків. Їхня електропровідність зумовлена процесами електронного обміну між іонами змінної валентності (“стрибковий” механізм). Електрони, що беруть участь в обміні, можна розглядати як носії заряду, концентрація яких практично не залежить від температури. Разом з тим, при підвищенні температури експоненціально збільшується ймовірність перестрибування електронів між іонами змінної валентності, тобто зростає рухливість носіїв заряду. Тому температурна зміна питомої провідності й питомого опору феритів з достатньою для практичних цілей точністю можна описати наступними формулами:

$$\gamma = \gamma_0 \exp[-E_0 / (kT)]; \quad \rho = \rho_0 \exp[E_0 / (kT)], \quad (10.3)$$

де γ_0 і ρ_0 – постійні величини для даного матеріалу; E_0 – енергія активації електропровідності.

Серед багатьох факторів, що впливають на електричний опір феритів, основним є концентрація в них іонів двовалентного заліза Fe^{2+} . Під впливом теплового руху слабкозв’язані електрони перескакують від іонів заліза Fe^{2+} до іонів Fe^{3+} і знижують валентність останніх. Зі збільшенням концентрації двовалентних іонів заліза лінійно зростає провідність матеріалу й одночасно зменшується енергія активації E_0 . Звідси випливає, що при зближенні іонів змінної валентності знижується висота енергетичних бар’єрів, які повинні переборювати електрони при переході від одного іона до сусіднього. У феритів-шпінелей енергія активації електропровідності звичайно лежить у межах від 0,1 до 0,5 еВ. Найбільшою концентрацією іонів двовалентного заліза та, відповідно, найменшим питомим опором володіє магнетит Fe_3O_4 (ферит заліза), у якого $\rho = 5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. В той же час у фєрогранатах концентрація іонів Fe^{2+} надзвичайно мала, тому їх питомий опір може досягати високих значень (до 10 Ом·м).

Експериментально встановлено, що присутність у феритах-шпінелях певної кількості іонів двовалентного заліза приводить до ослаблення анізотропії й магнітострикції. Це сприятливо відбивається

на значенні початкової магнітної проникності. Звідси впливає наступна закономірність: ферити з високою магнітною проникністю, як правило, володіють невисоким питомим опором.

Для феритів характерна відносно більша діелектрична проникність, що залежить від частоти й складу матеріалу. З підвищенням частоти діелектрична проникність ϵ феритів падає. Так, нікель-цинковий ферит з початковою проникністю $\mu_H = 200$, на частоті $1 \text{ кГц} = 400$, а на частоті $10 \text{ МГц} = 15$. Найбільш високе значення ϵ властиво марганець-цинковим феритам, у яких вона досягає сотень або тисяч.

На поляризаційні властивості феритів надзвичайно впливають іони змінної валентності. Зі збільшенням їхньої концентрації спостерігається зростання діелектричної проникності матеріалу.

Застосування феритів. Магнітом'які ферити з початковою магнітною проникністю $400\text{--}20000$ в слабких полях у багатьох випадках ефективно замінюють листові феромагнітні матеріали – пермалой і електротехнічну сталь. У середньому і сильному магнітних полях заміна листових феромагнетиків феритами недоцільна, оскільки у феритів менша індукція насичення.

Магнітом'які ферити широко застосовуються у якості сердечників контурних котушок постійної та змінної індуктивностей, фільтрів у апаратурах радіо- і провідного зв'язку, сердечників імпульсних і широкополосних трансформаторів, трансформаторів розгортки телевізорів, магнітних модуляторів і підсилювачів. З них виготовляють також стрижневі магнітні антени індуктивні лінії затримки та інші деталі й вузли електронних апаратів.

Найбільш часто застосовують феритові сердечники із замкнутим магнітним ланцюгом. Такі магнітопроводи бувають або монолітними, і у вигляді єдиного тіла (наприклад, кільцевий сердечник), або складеними із двох добре пришліфованих одна до одної частин, зазор між якими по можливості малий. Складові магнітопроводи поширені більше монолітних, тому що намотування дроту на останні викликає певні труднощі. Як приклад на рис. 10.10 показана конструкція складеного сердечника закритого (броньового) типу. Він складається із двох однакових чашок і стержня для налаштування, що входить у центральний отвір. Переміщенням стержня можна регулювати індуктивність котушки.

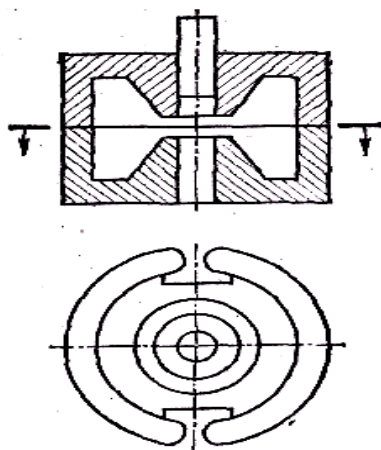


Рис. 10.10. Конструкція броньового феритового сердечника

Монокристали магнітом'яких феритів знаходять досить широке застосування при виготовленні магнітних головок запису й відтворенні сигналів звукового й відеодіапазонів у магнітофонах. За порівнянням з металевими, феритові головки володіють високим питомим опором (що важливо для зменшення втрат) і більшою твердістю. Через високу швидкість руху магнітної стрічки при відеозаписі до матеріалу головки пред'являються підвищені вимоги відносно зносостійкості.

Конструкція головки для магнітного запису показана на рис. 10.11. Сердечник головки складається із двох половин, склеєних склом, між якими створюється робочий зазор 0,5-0,7 мкм. Такі сердечники виготовляють із монокристалів марганець-цинкових феритів, вирощуваних газополум'яним методом Вернейля.



Рис. 10.11. Загальний вигляд магнітної відео головки (показані приблизні розміри в мм.)

Магнітодіелектрики

Магнітодіелектрики одержують шляхом пресування порошкоподібного феромагнетика з ізолюючим органічним або неорганічним зв'язуванням. Як основу застосовують карбонільне залізо, альсифер і молібденовий пермалой. Ізолюючим зв'язуванням служать фенол-формальдегідні смоли, полістирол, скло й ін. Основа повинна мати високі магнітні властивості, а зв'язування мати здатність утворювати між зернами суцільну (без розриву) електроізоляційну плівку. Така плівка повинна бути за можливістю однакової товщини й міцно зв'язувати зерна між собою.

Магнітодіелектрик повинен мати малі втрати й відрізнитися достатньою стабільністю магнітної проникності в часі й при коливаннях температури.

Сумарні втрати потужності в магнітодіелектрику визначаються втратами на гістерезис (P_g), післядія (P_n), вихрові струми (P_v) і діелектричних втрат (P_d) в електроізоляційному зв'язуванні: $P_a = P_g + P_n + P_v + P_d$, які викликають збільшення активного опору індуктивної котушки із сердечником з магнітодіелектрика.

Втрати магнітодіелектрика в значній мірі залежать від розмірів часток порошку феромагнетика й характеру ізоляції між зернами.

Для зменшення втрат, особливо обумовлених вихровими струмами, необхідно застосовувати можливо більш дрібний порошок феромагнетика з ретельною ізоляцією окремих зерен.

Магнітодіелектрики характеризуються невисокою магнітною проникністю ($\mu_n = 10 \cdot 250$), що істотно менше магнітної проникності монолітних феромагнетиків. Це розходження пояснюється двома основними причинами. По-перше, через роз'єднаність феромагнітних часток на їхніх кінцях при намагнічуванні зразка виникають вільні полюси, що створюють внутрішнє поле, спрямоване назустріч зовнішньому. По-друге, у межах малої частки енергетично не вигідне утворення багатодоменної структури, тому слабо виражений механізм намагнічування за рахунок зсуву доменних границь, визначає значення μ_n .

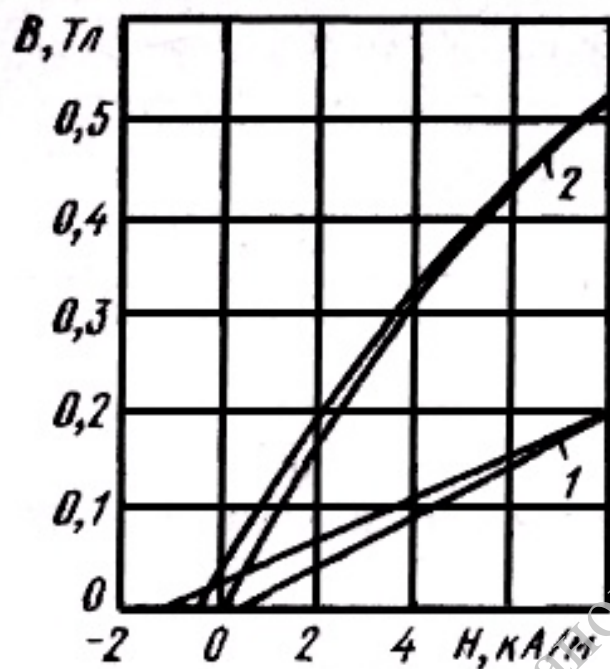


Рис. 10.12. Гістерезисні цикли для магнітоелектриків на основі альсифер (1) і молібденового пермалоя (2)

Через сильний вплив внутрішнього фактора, що розмагнічує, магнітодіелектрики мають близьку до лінійної залежність індукції від напруженості зовнішнього магнітного поля та характеризуються досить незначними втратами на гістерезис (рис. 10.12). З цієї ж причини магнітна проникність магнітодіелектриків практично некерована зовнішнім магнітним полем. Рис. 10.13 дає наочне подання про розходження в магнітних властивостях деяких типових магнітодіелектриків і високочастотних феритів.

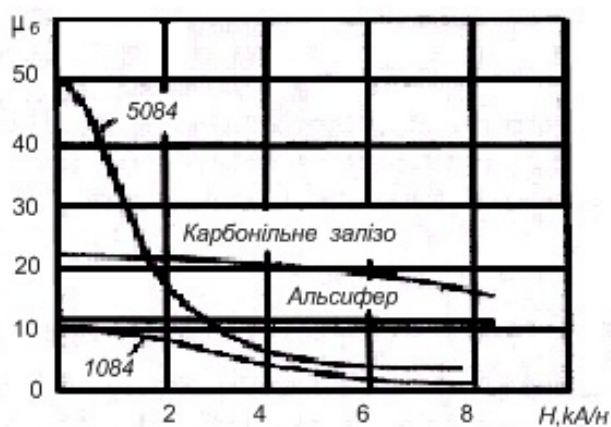


Рис. 10.13. Залежність реверсивної магнітної проникності феритів ВЧ і типових магнітодіелектриків від напруженості підмагнічуючого поля

Пресовані сердечники застосовують в індуктивних котушках фільтрів, генераторів, частотомірів, контурів радіоприймачів і т.д. Такі котушки повинні мати малий обсяг при високій індуктивності й мати велику добротність.

$$Q = \omega L / r, \quad (10.4)$$

де ω - кутова частота; L - індуктивність; r - активний опір котушки.

Введення сердечника в котушку збільшує її індуктивність у більшому ступені, ніж зростає активний опір, що залежить від втрат у сердечнику, у зв'язку із чим добротність котушки підвищується.

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

Використовуване, як магнітна основа сердечників, карбонільне залізо одержують шляхом розкладання пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ у середовищі аміаку. Такий порошок характеризується високим ступенем дисперсності, його частки мають сфероподібну форму й середній розмір від 1 до 5 мкм залежно від температури розкладання.

Сердечники на основі карбонільного заліза відрізняються досить високою стабільністю, малими втратами, позитивним температурним коефіцієнтом магнітної проникності й можуть бути використані у широкому діапазоні частот.

Альсифер, крім гарних магнітних властивостей, вигідно відрізняється від інших сплавів невисокою вартістю й недефіцитністю сировини. Важлива особливість альсифера полягає у тім, що залежно від вмісту кремнію та алюмінію його температурний коефіцієнт магнітної проникності може бути позитивним, негативним або рівним нулю. Змішанням порошків зі сплавів з позитивним і негативним температурними коефіцієнтами проникності можна створювати сердечники з термостабільними властивостями.

Магнітодіелектрики на основі молібденового пермалою мають найбільшу початкову магнітну проникність втрати на гістерезис і вихрові струми для цих магнітодіелектриків при рівних значеннях μ менше, ніж в альсиферових сердечників, а стабільність параметрів вища. Звичайні пермалої досить пластичні й погано розмелюються в порошок. Для додавання сплавам необхідної крихкості в їхній склад вводять невелику кількість сірки. Верхня межа робочих температур

магнітодіелектриків у найкращому разі досягає 100–120°C. Часова зміна початкової магнітної проникності становить від 0,2 до 2% у рік. Висока стабільність магнітних властивостей є важливою перевагою магнітодіелектриків перед іншими магнітом'якими матеріалами.

10.4. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛІЗОВАНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Магнітні матеріали із прямокутною петлею гістерезису (ППГ) знаходять широке застосування у пристроях автоматики, обчислювальної техніки та апаратурі телеграфного зв'язку. Сердечники з матеріалу із ППГ мають два стійких магнітних стани, що відповідають різним напрямкам залишкової магнітної індукції. Саме завдяки цій особливості їх можна використати як елементи для зберігання й переробки двійкової інформації. Запис і зчитування інформації здійснюються перемиканням сердечника з одного магнітного стану в інше за допомогою імпульсів струму, що створюють необхідну напруженість магнітного поля.

Двійкові елементи на магнітних сердечниках із ППГ характеризуються високою надійністю, малими габаритами, низькою вартістю, відносною стабільністю характеристик. Вони мають практично необмежений термін служби, зберігають записану інформацію при відключених джерелах живлення.

До матеріалів і виробів цього типу пред'являють ряд специфічних вимог, а для їхньої характеристики залучають деякі додаткові параметри. Основним з таких параметрів є коефіцієнт прямокутності петлі гістерезису K_{ny} , що представляє собою відношення залишкової індукції B_r до максимальної індукції B_{max} .

$$K_{ny} = B_r / B_{max}, \quad (10.5)$$

Для визначеності B_{max} вимірюють при $H_{max} = 5H_c$. Бажано, щоб K_{ny} був можливо ближче до одиниці. Для забезпечення швидкого перемагнічування сердечників вони повинні мати невеликий коефіцієнт

перемикання S_q , чисельно дорівнює кількості електрики на одиницю товщини сердечника, яку необхідно для перемагнічування його з одного стану залишкової індукції в протилежний стан максимальної індукції.

Крім того, матеріали із ППГ повинні забезпечувати малий час перемагнічування, можливо більшу температурну стабільність магнітних характеристик, а отже, мати високу температуру Кюрі й деякі інші властивості.

Ферити із ППГ у практиці поширені ширше, ніж металеві тонкі стрічки. Це пояснюється тим, що технологія виготовлення сердечників більш проста й економічна.

Феритам властива спонтанна прямокутність петлі гістерезису, тобто специфічна форма петлі реалізується при виборі певного хімічного складу й умов спікання фериту, а не є результатом якої-небудь спеціальної обробки матеріалу, що приводить до утворення текстури (наприклад, механічних впливів або обробки в сильному магнітному полі).

З феритів із ППГ найбільш широке застосування знаходять магнієвомарганцеві й літєві ферошпінелі. Установлено, що прямокутна петля гістерезису характерна для матеріалів з досить сильною магнітною кристалографічною анізотропією й слабо вираженою магнітострикцією. У цьому випадку процеси перемагнічування відбуваються головним чином за рахунок необоротного зсуву доменних границь. Збереження великої залишкової намагніченості після зняття зовнішнього поля пояснюється локалізацією доменних границь на мікронеоднорідностях структури. Такими неоднорідностями можуть бути ділянки з різним ступенем спрямованості шпінелі, вакансії й пов'язані з ними комплекси, міжвузольні атоми та ін. Наприклад, у магнієво-марганцевих феритах спонтанна прямокутність петлі гістерезису обумовлена тетрагональними перекручуваннями кристалічних ґраток за рахунок іонів Mn^{3+} , що утворюються за певних умов синтезу.

При використанні феритів варто враховувати зміну їхніх властивостей від температури. Так, при зростанні температури від -20 до $+600^{\circ}C$ у феритів різних марок коерцитивна сила зменшується в 1,5–2 рази, залишкова індукція – на 15–30%, коефіцієнт прямокутності – на 5–35%.

Залежно від особливості пристроїв, у яких застосовуються ферити із ППГ, вимоги до них можуть істотно розрізнятися. Так, ферити, призначені для комутаційних і логічних елементів схем автоматичного керування, повинні мати малу коерцитивну силу (10–20 А/м). Навпаки, матеріали, що використовуються в пристроях зберігання дискретної інформації, повинні мати підвищене значення H_c (100–300 А/м).

У запам'ятовувальних пристроях ЕОМ застосовують або кільцеві феритові сердечники малого розміру (є сердечники із зовнішнім діаметром 0,3–0,4 мм), або багатоотвірні феритові плати, у яких ділянка навколо кожного отвору виконує функції окремого сердечника. При використанні сердечників досягається більш висока швидкодія, однак виникають технологічні труднощі при прошиванні таких сердечників провідниками й зборці матриць.

Стрічкові мікронні сердечники з пермалойєв мають кращі магнітні властивості у порівнянні з феритами та більш високу температурну стабільність. У тому ж інтервалі температур ($-20 \div +60^\circ\text{C}$) властивості їх практично не змінюються.

Прокатка мікронної стрічки, її термообробка, що вимагає вакууму або атмосфери інертного газу, а також виготовлення зі стрічки сердечників значно складніше, ніж виготовлення виробів з феритів.

Ферити для пристроїв НВЧ.

Діапазон НВЧ відповідає довжинам хвиль від 1 м до 1 мм. В апаратурах і приладах, де використовуються електромагнітні хвилі діапазону НВЧ, необхідно управляти цими коливаннями: перемикає потік енергії з одного напрямку на інший, змінювати фазу коливань, повертати площину поляризації хвилі, частково або повністю поглинати потужність потоку.

Електромагнітні хвилі можуть поширюватися в просторі, заповненому діелектриком, а від металів вони майже повністю відбиваються. Тому металеві поверхні використовують для створення потрібного напрямку хвиль, їхньої концентрації або розсіювання. Електромагнітна енергія СВЧ найчастіше передається по хвилеводах, що представляє собою порожні або частково заповнені твердими матеріалами металеві труби. Як тверді матеріали для керування потоком енергії у хвилеводах використовують ферити СВЧ і деякі немагнітні активні діелектрики. Магнітними характеристиками перших можна

управляти за допомогою зовнішнього магнітного поля, електричними властивостями інших - за рахунок зовнішнього електричного поля.

Практичне застосування феритів НВЧ засноване на: а) магнітооптичному ефекті Фарадея; б) ефекті феромагнітного резонансу; в) зміні зовнішнім магнітним полем значення магнітної проникності ферита.

Магнітооптичний ефект Фарадея полягає у повороті площини поляризації високочастотних коливань у намагніченому за рахунок зовнішнього поля фериті. При цьому можуть бути отримані різні кути повороту площини поляризації, а отже, і комутування енергії в різні канали.

Феромагнітний резонанс спостерігається при збігу частоти зовнішнього збуджуючого поля із власною частотою прецесії спінів електронів. Власна частота прецесії залежить від магнітного стану зразка, а тому її можна змінювати за допомогою постійного підмагнічуючого (керуючого) поля H . При резонансі різко зростає поглинання енергії електромагнітної хвилі, що поширюється у хвилеводі у зворотному напрямку. Для хвилі прямого напрямку поглинання виявляється значно меншим. У результаті виходить високочастотний вентиль. Розглянутий ефект найбільше сильно проявляється в тому випадку, коли напруженості змінного збуджувального та постійного підмагнічуючого полів взаємно перпендикулярні.

Якщо частоту зовнішнього поля підтримувати постійною, а змінювати напруженість підмагнічуючого поля H , то вентильні властивості ферита будуть проявлятися у досить вузькому інтервалі напруженостей постійного поля ΔH , що називається шириною лінії феромагнітного резонансу. Чим менше значення ΔH , тим сильніше поглинання електромагнітної енергії, що сприятливо позначається на характеристиках ряду НВЧ-пристроїв (антенні перемикачі й циркулятори, що служать для розподілу енергії між окремими хвилеводами; фазообертачі; фільтри; модулятори, обмежники потужності й ін.).

Крім досягнення вузької лінії резонансу до феритів НВЧ пред'являють ряд специфічних вимог. Основними з них є:

1) висока чутливість матеріалу до керуючого поля (можливість керування відносно слабким зовнішнім полем);

2) високий питомий об'ємний опір (10^6 – 10^8 Ом·м) і можливо менший тангенс кута діелектричних втрат (10^{-2} – 10^{-4}), а також можливо менше значення магнітних втрат поза межами резонансу, що забезпечує мале загасання у фериті;

3) температурна стабільність властивостей і можливо більш високе значення точки Кюрі.

В окремих випадках до феритів пред'являють і інші вимоги, які можуть бути навіть суперечливими і більшість вимог задовольняється при використанні магнієво-марганцевих феритів з більшим вмістом окису магнію. Для деяких цілей застосовують літійово-цинкові й нікель-цинкові ферити та складні ферити (поліферити).

Конфігурація й розміри феритового виробу, з одного боку, визначаються принципом дії приладу, а з іншого, залежать від властивостей самого матеріалу. У різних приладах НВЧ феритові вкладиші мають форму прямокутної пластини, рівностороннього трикутника, кільця, диска або сфери. При певній геометрії вкладиша забезпечується найкраще узгодження його із хвилеводом, тобто виходить мінімальне відбиття електромагнітної хвилі від ферита. Для виготовлення вкладишів використовуються як полікристалічні матеріали, так і монокристали феритів. Останні характеризуються більше вузькою шириною лінії феромагнітного резонансу.

Особливе місце серед матеріалів для НВЧ займають ферогранати ітрію із частковим заміщенням іонів ітрію й заліза іншими іонами. Вони характеризуються досить низькими діелектричними й магнітними втратами, слабкою анізотропією, найбільш вузькою резонансною кривою. Монокристали $Y_3Fe_5O_{12}$ з малою концентрацією домішок і структурних дефектів мають ΔH , що лежить у межах 10 - 100 А/м. Серед феритів, що застосовуються у низькочастотній частині діапазону НВЧ, ферогранат ітрію є найпоширенішим.

Монокристали ферогранатів одержують кристалізацією з розчину-розплаву з використанням оксифториду свинцю ($PbO + PbF_2$) як розчинник.

Магніострикційні матеріали. *Магніострикційними називають магнітні матеріали, застосування яких засновано на явищі*

магнітострикції й магнітопружному ефекті, тобто зміні розмірів тіла в магнітному полі й зміні магнітних властивостей матеріалу під впливом механічних впливів.

Серед магнітострикційних матеріалів можна відзначити як чисті метали, так і сплави та різні ферити. Ферити є магнітострикційними матеріалами для високих частот.

На рис. 10.14 показана зміна лінійних розмірів зразків ряду матеріалів залежно від напруженості зовнішнього магнітного поля при поздовжньому магнітострикційному ефекті.

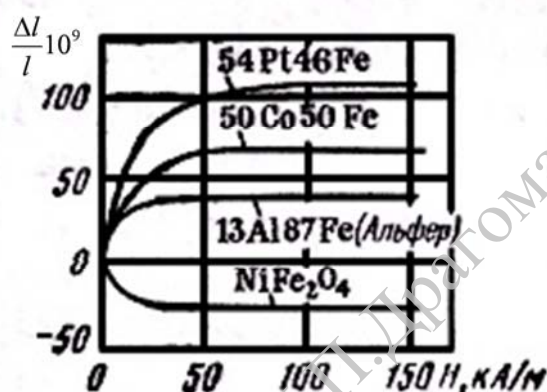


Рис. 10.14. Залежність магнітострикційної деформації від напруженості магнітного поля для деяких матеріалів

В експлуатаційних умовах у більшості випадків магнітний стан сердечника магнітострикційного перетворювача визначається одночасним впливом змінного й постійного підмагнічуючих полів. Якщо виконується співвідношення $B \ll B_0$, то між амплітудами змінного магнітного поля й механічних коливань існує лінійна залежність. Таким чином, магнітострикційні коливання невеликої амплітуди в намагніченому (магнітно-поляризованому) середовищі за своїм зовнішнім проявом аналогічні п'єзоелектричним. Тому їх іноді називають п'єземагнітними.

До початку 60-х років найбільш широко застосовуваним магнітострикційним матеріалом був нікель. Частково він зберігає своє значення й у наш час, хоча поступово витісняється іншими магнітострикційними матеріалами й п'єзоелектричною керамікою.

Важливими властивостями нікелю є висока стійкість до корозії й малий температурний коефіцієнт модуля пружності.

Сплав платини із залізом має велику константу магнітострикції, однак він дуже дорогий і тому має досить обмежене застосування. Недоліком залізокобальтових і залізоалюмінієвих сплавів є низька пластичність (або навіть крихкість), що утрудняє механічну обробку, і низька антикорозійна стійкість, що перешкоджає використанню таких перетворювачів у водному середовищі.

Широке застосування в магнітострикційних пристроях знаходить феритова кераміка. У порівнянні з нікелем і металевими сплавами магнітострикційні ферити мають ряд переваг. Завдяки високому питомому опору в них зневажливо малі втрати на вихрові струми, тому відпадає необхідність розшаровувати матеріал на окремі пластини. На відміну від металевих сплавів ферити не піддаються дії хімічно агресивних середовищ. За допомогою керамічної технології можна виготовити перетворювачі практично будь-яких форм і розмірів.

За складом магнітострикційна кераміка являє собою або чистий ферит нікелю (NiFe_2O_4), або тверді розчини на його основі.

З магнітострикційних матеріалів виготовляють сердечники електромеханічних перетворювачів (випромінювачів і приймачів) для електроакустики й ультразвукової техніки, сердечники електромеханічних і магнітострикційних фільтрів і резонаторів, ліній затримки. Їх використовують також як чутливі елементи магнітопружних перетворювачів, що застосовуються у пристроях автоматики й вимірювальної техніки.

10.5. МАГНІТОТВЕРДІ МАТЕРІАЛИ

Магнітотверді матеріали відрізняються від магнітом'яких високою коерцитивною силою. Площа гістерезисної петлі в магнітотвердих матеріалів значно більша, ніж у магнітом'яких.

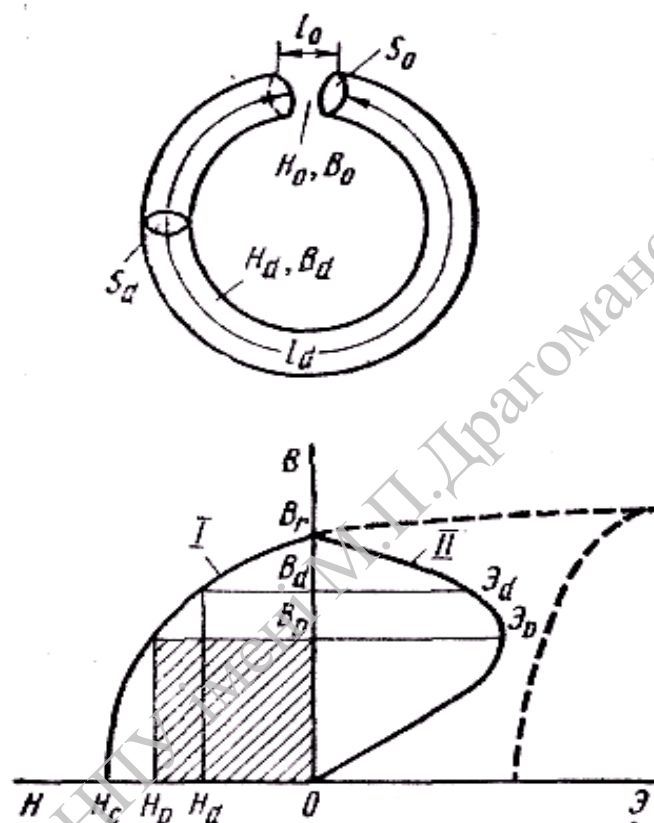


Рис. 10.15. Криві розмагнічування (I) та магнітної енергії в повітряному зазорі (II)

За застосуванням магнітотверді матеріали можна підрозділити на матеріали для постійних магнітів і матеріали для запису й тривалого зберігання звуку, зображення й т.п.

Магнітні ланцюги з постійними магнітами повинні бути розімкнутими, тобто мати робочий повітряний зазор. Магнітний потік у зазорі виникає після попереднього намагнічування матеріалу в сильному магнітному полі. Властивості магнітотвердих матеріалів характеризуються кривою розмагнічування, що є ділянкою граничної

гістерезисної петлі (рис. 10.15). При наявності зазору за рахунок вільних полюсів створюється внутрішнє поле, що розмагнічує H_d , та зменшує індукцію всередині магніту до значення B_d . Положення робочої точки, що характеризує стан магнітного матеріалу, залежить від величини зазору.

При відсутності зовнішнього магнітного поля макроскопічні струми відсутні. Відповідно до закону повного струму

$$\oint Hdl = 0, \quad (10.6)$$

Це справедливо для будь-якого контура інтегрування, зокрема, уздовж шляху по всій осі магніту. Звідси випливає, що

$$H_d l_d - H_0 l_0 = 0, \quad (10.7)$$

де l_d і l_0 – довжини магніту й повітряного зазору відповідно;

H_0 – напруженість магнітного поля у зазорі.

Найважливіша вимога до постійного магніту полягає в тому, щоб одержати максимальну магнітну енергію E_0 в робочому зазорі:

$$E_0 = \frac{B_0 H_0}{2} V_0, \quad (10.8)$$

де V_0 – об'єм зазору; $V_0 \approx l_0 S_0$.

Зневажаючи потоком розсіювання й з огляду на те, що магнітна індукція безперервна, запишемо:

$$B_d S_d = B_0 S_0, \quad (10.9)$$

З виразів (10.7)-(10.9) випливає:

$$E_0 = \frac{B_d H_d}{2} V_d, \quad (10.10)$$

де $V_d \approx S_d l_d$ – об'єм магніту.

Формула (10.10) показує, що питома (тобто віднесена до одиниці об'єму магніту) магнітна енергія в повітряному зазорі визначається положенням робочої точки на кривій розмагнічування:

$$E_d = E_0 / V_d = B_d H_d / 2, \quad (10.11)$$

Чим менше довжина магніту й відносно більший зазор, тим більше розмагнічування поля, полюсів і менше B_d .

На рис. 10.15 представлена крива, що виражає залежність питомої енергії E_d від значення індукції B_d .

При замкнутому магніті $B_d = B_r$, причому енергія дорівнює нулю, тому що $H_d = 0$. Якщо зазор між полюсами дуже великий, то енергія при цих умовах також прямує до нуля, оскільки $B_d = 0$, $H = H_c$.

З рис. 10.15 видно, що при деяких E_d і H_d енергія досягає максимального значення.

$$E_D = B_D H_D / 2 = E_{d\max}, \quad (10.12)$$

Це визначає найкраще використання магніту й тим самим є найбільш важливою характеристикою якості матеріалів, що використовуються для виготовлення постійних магнітів. Нерідко для характеристики таких матеріалів користуються добутком $B_D H_D$, опускаючи множник $1/2$.

Графічно енергію E_d в певному масштабі можна представити площею прямокутника зі сторонами B_d і H_d (на рис. 10.15) заштрихований прямокутник, що характеризує $E_{d\max}$

Форму кривої розмагнічування прийнято характеризувати коефіцієнтом випуклості η_e , під яким розуміють відношення:

$$\eta_e = \frac{(BH)_{\max}}{B_r H_c}, \quad (10.13)$$

З посиленням прямокутності гістерезису коефіцієнт опуклості наближається до одиниці. Чим більше залишкова індукція B_r , коерцитивна сила H_c і коефіцієнт опуклості η_e , тим більше максимальна енергія магніту.

Щоб отримати високу коерцитивну силу в магнітному матеріалі, необхідно затримати процес перемагнічування. Це можна здійснити двома шляхами: або перешкодити зсуву доменних меж, або взагалі виключити ці межі, зменшуючи розмір кристалічних зерен. Перешкодами до легкого зсуву доменних меж під дією зовнішнього магнітного поля є внутрішня механічна напруга, сторонні включення або висока магнітострикція. Велика коерцитивна сила виникає в матеріалі, що складається з однодомених частинок, у яких велика енергія магнітної кристалографічної анізотропії або анізотропії форми.

Литі висококоерцитивні сплави. До цієї групи відносяться сплави систем Fe – Ni – Al і Fe – Ni – Co – Al, модифіковані різними добавками. Вони є активними елементами багатьох приладів і характеризуються сприятливим співвідношенням між магнітними властивостями і вартістю виробництва. Висококоерцитивний стан цих

сплавів обумовлений їх дисперсійним розпадом на дві фази при охолодженні до певної температури. У системі Fe – Ni – Al одна з фаз, що утворюється в результаті розпаду твердого розчину, за складом близька до чистого заліза і є сильномагнітною; її виділення мають форму пластинок або стрижнів однодоменної товщини. Інша фаза складається з нікелю й алюмінію і виявляється слабомагнітною. Таким чином, виходить композиція з немагнітної матриці і однодомених магнітних включень. Матеріали, що мають таку структуру, намагнічуються в основному за рахунок процесів обертання магнітних моментів доменів.

У потрійній системі Fe – Ni – Al найбільшою питомою магнітною енергією володіють сплави, що містять близько 28% Ni і 14% Al (за масою), що приблизно відповідає інтерметалевому з'єднанню Fe₂NiAl. Проте без легуючих елементів ці сплави практично не застосовують. Крім кобальту поширеними легуючими добавками є мідь, титан і ніобій. Добавки не тільки покращують магнітні властивості, але і забезпечують кращу повторюваність характеристик, тобто ослабляють залежність магнітних властивостей від невеликих змін хімічного складу, наявності домішок і відхилень від заданого режиму термообробки.

Магнітні властивості магнітотвердих матеріалів залежать від кристалографічної і магнітної текстур. Магнітна текстура висококоерцитивних сплавів створюється шляхом їх охолодження в сильному магнітному полі.

При цьому досягається впорядковане розташування пластинчастих виділень сильномагнітної фази, які своїми осями легкого намагнічення орієнтуються у напрямі поля. Таке магнітне текстурування виявляється ефективним лише для сплавів з високим вмістом кобальту. Текстурований матеріал магнітно анізотропний. Кращі властивості у нього виявляються у тому напрямі, в якому при охолодженні на нього діяло магнітне поле.

Кристалічну текстуру створюють методом направленої кристалізації сплаву, залитого у форму, використовуючи особливі умови тепловідводу. Сплави, отримані направленою кристалізацією, мають специфічну стовпчасту макроструктуру, яка показана на рис. 10.16. Поєднання кристалічної і магнітної текстур дозволяє поліпшити всі параметри магнітотвердого матеріалу (Вг, Нс, пв).

Недоліком сплавів типу Fe–Ni –Al і Fe–Ni –Al–Co є трудність виготовлення з них виробів точних розмірів унаслідок крихкості і високої твердості. З усіх видів механічної обробки вони допускають обробку тільки шляхом шліфування.



Рис. 10.16. Стовпчаста структура сплаву
Al – Ni – Fe – Co – Cu

На рис. 10.17 наведені криві розмагнічування і магнітної енергії в повітряному зазорі ряду промислових висококоерцитивних сплавів. Безкобальтові сплави (ЮНД) найбільш дешеві. Сплави, що містять кобальт (ЮНДК15, ЮНДК18 і ін.), застосовують в тих випадках, коли потрібні підвищені магнітні властивості і потрібний ізотропний магнітний матеріал. Сплави з 24% кобальту, що володіють високими магнітними властивостями у напрямі магнітної текстури, використовують при направленому магнітному потоці. Сплави з направленою кристалізацією, наприклад ЮН13ДК25БА, ЮНДК35Е5БА, володіють найбільшим запасом магнітної енергії ($E_{\max} = 35 \div 40 \text{кДж/м}^3$). При великому повітряному зазорі перевагу слід віддавати сплавам з найбільшою коерцитивною силою, наприклад сплавам, що містять титан, – ЮНДК40Т8 ($H_c \geq 145 \text{кА/м}$) і ін. Вельми високими магнітними властивостями володіють монокристалічні матеріали мазкий ЮНДК35Т5АА, ЮНДК40Т8АА (символ АА означає монокристалічну структуру). Проте вони достатньо дорогі, тому промисловістю випускаються в обмежених масштабах.

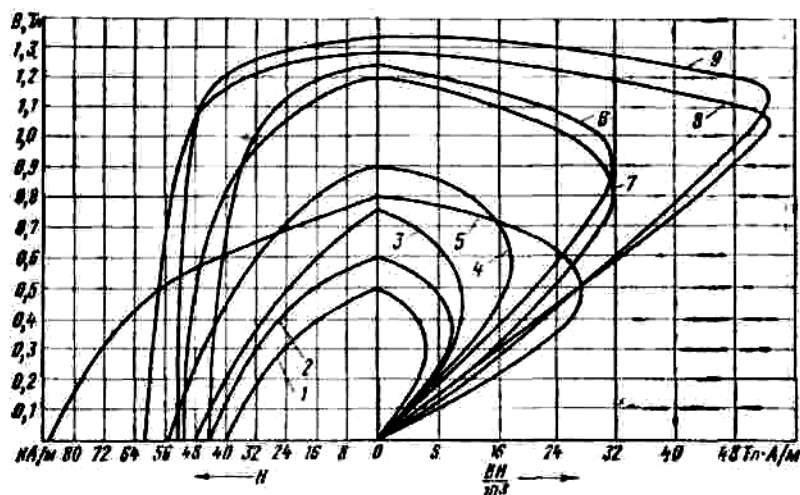


Рис. 10.17. Криві розмагнічування і магнітної енергії в повітряному зазорі сплавів:
 1 – ЮНД4; 2 – ЮНД8; 3 – ЮНДК15; 4 – ЮНДК18; 5 – ЮНДК34Т5; 6 –
 ЮН13ДК24; 7 – ЮНДК24Б; 8 – ЮН15ДК25БА; 9 – ЮН14ДК25А
 (в марках сплавів прийняті наступні позначення: Ю – алюміній, Н – нікель,
 Д – мідь, К – кобальт, Т – титан, Б – ніобій, А – стовпчаста кристалічна
 текстура (рис.10.18). Магнітна текстура не позначається, але підрозумівається
 завжди при вмісті кобальту в сплаві вище 15%. Цифра в маркуванні підкреслює
 зміст того металу, буква якого стоїть перед цією цифрою

Магніти з порошків.

Неможливість отримати особливо дрібні вироби зі строго витриманими розмірами з литих залізонікельалюмінієвих сплавів зумовила використання методів порошкової металургії для виробництва постійних магнітів. При цьому слід розрізняти металокерамічні магніти і магніти із зерен порошку, що скріплюють тією чи іншою речовиною, що пов'язує (металопластичні магніти).

Металокерамічні магніти отримують шляхом пресування порошку, що складається з подрібнених тонкодисперсних магнітотвердих сплавів, і подальшим спіканням при високих температурах за аналогією з процесами випалення кераміки. Дрібні деталі при такій технології виходять достатньо точних розмірів і не вимагають подальшої обробки.

Процес виготовлення металопластичних магнітів аналогічний процесу пресування деталей з пластмас, тільки у порошку міститься наповнювач у вигляді зерен подрібненого магнітотвердого сплаву. Із-за жорсткого наповнювача необхідний вищий питомий тиск на матеріал, що доходить до 500 МПа. Металопорошкові магніти економічно вигідні при масовому автоматизованому виробництві, складній конфігурації і

невеликих розмірах магнітів. Металопластична технологія дозволяє отримувати магніти з арматурою.

Металокерамічні магніти зазвичай мають пористість 3–5%, а запасена магнітна енергія і залишкова індукція у них на 10–20% нижче, ніж у відлитих магнітів з відповідного сплаву, зате за механічною міцністю вони перевершують литі магніти в 3–6 разів. Магнітні властивості металопластичних магнітів досить низькі. Коерцитивна сила в порівнянні з литими магнітами нижче на 10–15%, залишкова індукція – на 35–50%, а запасена магнітна енергія – на 40–60%. Зниження магнітних властивостей пояснюється великим вмістом (до 30%) немагнітної в'язучої речовини.

Магнітотверді ферити.

З магнітотвердих феритів найбільш відомий барієвий ферит $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ферроксдюр). На відміну від магнітом'яких феритів він має не кубічну, а гексагональну кристалічну решітку з одноосною анізотропією. Промисловість випускає два види барієвих магнітів: марки БІ (барієві ізотропні) і марки БА (барієві анізотропні).

Висока коерцитивна сила у цих матеріалів обумовлена малим розміром кристалічних зерен і сильною магнітною кристалографічною анізотропією. Технологія виробництва магнітотвердих феритів у загальних рисах подібна до технології виробництва магнітом'яких феритів. Проте, щоб отримати дрібнокристалічну структуру, здійснюють дуже тонкий помел (як правило, у водному середовищі), а спікання проводять при відносно невисоких температурах (щоб уникнути процесу рекристалізації).

Для додання анізотропії магнітних властивостей матеріал текстурують. Текстура створюється шляхом формування маси сметаноподібної консистенції в сильному магнітному полі (з напруженістю 650 - 800 кА/м). Відключення поля проводиться після повного видалення вологи з пресованого порошку і досягнення необхідного тиску в прес-формі. Основні параметри барієвих магнітів приведені в табл. 10.2.

Таблиця 10.2.

Магнітні властивості магнітів з фериту барію і фериту кобальту

Марка	E_{max} кДж/м ³	H_c А/м	B_r Тл
1Б1	3,2	128	0,19
1Б1С	3,6	128	0,21
2.4БА	9,6	224	0,33
3.1 БА	12,4	168	0,38
3БА2	10,4	240	0,35
1.5КА	5,6	128	0,24
2КА	7,2	128	0,28

Як видно з табл. 10.2, магніти з фериту барію мають коерцитивну силу до 240 кА/м, що перевершує коерцитивну силу магнітів системи альні (145 кА/м), проте по залишковій індукції 0,38 Тл і накопиченій магнітній енергії 12,4 кДж/м³ вони поступаються цим сплавам (1,4 Тл і 40 кДж/м³).

Барієві магніти доцільно виготовляти у вигляді шайб і тонких дисків: вони відрізняються високою стабільністю у відношенні до дії зовнішніх магнітних полів і не бояться трясіння і ударів. Густина барієвого фериту 4,4 - 4,9 г/см³, приблизно в 1,5 - 1,8 рази менше густини литих залізо-нікель-алюмінієвих сплавів (~7,3 - 7,8 г/см³); магніти виходять легкими. Питомий опір барієвого фериту 104 - 107 Ом·м, тобто в мільйони разів вище за питомий опір литих металевих магнітотвердих сплавів. Магніти з барієвого фериту можна використовувати при високих частотах. За вартістю вони майже в 10 разів дешевші за магніти із сплаву ЮНДК24.

До недоліків барієвих магнітів слід віднести низьку механічну міцність, велику крихкість, сильну залежність магнітних властивостей від температури. Крім того, вони виявляють необоротну зміну магнітних властивостей після охолодження від кімнатної до низьких температур (-60°C) і нагрівання до первинної температури.

Кобальтові магніти характеризуються більшою температурною стабільністю в порівнянні з барієвими. Вартість магнітів з кобальтових феритів вища, ніж барієвих.

Сплави на основі рідкоземельних елементів.

Магнітотверді матеріали цієї групи є дуже перспективними, але ще недостатньо вивченими і освоєними у технологічному відношенні.

Рідкоземельні елементи, що є металами (РЗМ), утворюють велике число бінарних з'єднань з металами перехідної групи, з яких найбільший інтерес представляють інтерметалеві з'єднання типу RCo_5 і R_2Co_{17} , де R – рідкоземельний елемент. Вказані з'єднання мають гексагональну структуру, їм властива сильна магнітна кристалографічна анізотропія і висока температура Кюрі, яка лише на 200 - 400°C нижче T_K чистого кобальту і мало залежить від виду рідкоземельного елемента. Найбільш висока намагніченість насичення спостерігається у з'єднань кобальту з елементами першої половини ряду лантанодів, тобто з “найменш магнітними” РЗМ або навіть зовсім “немагнітними”, такими, як лантан або ітрій. Цей факт є наслідком ферромагнітного впорядкування спінів атомів РЗМ і атомів в з'єднаннях даного ряду. При температурі нижче за деяке критичне значення з'єднання RCo_5 метастабільні і розпадаються на дві фази. Порушення фазової однорідності є однією з причин появи високої коерцитивної сили в матеріалі.

Найбільш поширеним способом отримання магнітів є їх спікання з порошків у присутності рідкої фази. Наприклад, магніти на основі $SmCo_5$ спікають при температурі порядку 1100°C; рідка фаза утворюється за рахунок розплавлення сплаву (Sm + Co), що додається в певних пропорціях до складу порошкової композиції. Уявлення про властивості магнітотвердих матеріалів на основі РЗМ дає табл. 10.3.

Таблиця 10.3.

Магнітні характеристики деяких матеріалів на основі РЗМ

Склад	H_c кА/м	B_r Тл	E_{max} кДж/м ³	T_K , °C
$SmCo_5$	560	0,92	75	725
$PrCo_5$	415	0,94	56	610
$Sm_{0,5}Pr_{0,5}Co_5$	700	0,93	80	–

Металеві і неметалічні матеріали для магнітного запису інформації.

До магнітотвердих матеріалів відносяться і магнітні стрічки для відео- і звукозаписів, а також для запису, зберігання і введення інформації в ЕОМ. Для цих цілей застосовують тонкі металеві стрічки з неіржавіючих сплавів і стрічки на пластмасовій основі з порошковим робочим шаром. Стрічка із записаною на ній інформацією тим менше

схильна до саморозмагнічування, чим вище коерцитивна сила матеріалу. Із збільшенням коерцитивної сили зменшується також і піроефект – негативне явище, що полягає в тому, що намагнічені ділянки згорнутої в спіраль стрічки намагнічують довколишні ділянки сусідніх витків. Проте для полегшення процесу стирання запису бажано мати невелику коерцитивну силу. Суперечливим вимогам найкращим чином задовольняють значення H_c , в інтервалі 20–50 кА/м. На додаток до цього матеріал для магнітного запису повинен володіти можливо вищою залишковою намагніченістю і відносною стабільністю магнітних параметрів при змінах температури. Збереженню записаної інформації сприяє опукла, близька до прямокутної форма кривої розмагнічування.

Основне застосування в техніці магнітного запису мають стрічки на полімерній основі. Такі стрічки виготовляють нанесенням магнітного лаку на тонку плівку полімеру. Магнітний лак складається з магнітного порошку, що пов'язує речовини, летючого розчинника і різних добавок, сприяючих змочуванню і розділенню частинок порошку і зменшенню абразивності робочого шару. Вміст магнетика у рідкому лаку складає близько 30–40% (за об'ємом).

Переважну більшість магнітних стрічок виготовляють на основі поліетилентерефталату (лавсану), що володіє високою механічною міцністю. Частина магнітного порошку повинна мати сильно витягнуту, голчасту форму. Орієнтація частинок уздовж напрямку, в якому вони намагнічуватимуться під час запису, – обов'язкова умова отримання високоякісної стрічки. Тому відразу після нанесення магнітного лаку стрічку поміщають в сильне магнітне поле. Висушену широку плівку розрізають спеціальними дисковими ножицями на стрічки потрібної ширини. Останнім часом для виконання цієї відповідальної операції іноді використовують лазерні установки. Для усунення нерівностей на поверхні робочого шару стрічку піддають каландруванню, тобто пропускають її між нагрітими полірованими вальцями – каландрами.

Як магнітний компонент найчастіше використовують $\gamma \cdot Fe_2O_3$ з дрібними однодоменними частинками. У стандартних стрічках вітчизняного виробництва частинки магнітного порошку мають середню довжину близько 1 мкм при діаметрі порядку 0,1 мкм. Такий порошок $\gamma \cdot Fe_2O_3$ (коричневого кольору) отримують окисленням

магнетиту Fe_3O_4 при його нагріванні на повітрі до температури біля $250^\circ C$.

Чим рівномірніша товщина феромагнітного шару і дрібніші частинки порошку, тим менше шумовий фон при відтворенні запису. Тому стрічки з робочим шаром з дрібнозернистого окислу заліза з довжиною частинок $0,3-0,4$ мкм характеризуються нижчим рівнем шумів. Подальше зменшення частинок порошку якості стрічки не підвищує. Додавка магнетиту Fe_3O_4 до порошку $\gamma-Fe_2O_3$ дозволяє отримати матеріал з підвищеною коерцитивною силою.

Якісний стрибок в техніці магнітного запису відбувся в результаті використання магнітних стрічок з робочим шаром на основі діоксиду хрому CrO_2 . Це з'єднання також володіє властивостями феромагнетика і дозволяє отримувати магнітоактивні шари вищою, ніж у $\gamma-Fe_2O_3$, коерцитивною силою і підвищеною чутливістю до високих частот. Перевагою стрічок з діоксиду хрому, чорного кольору, є також мала наелектризованість робочого шару.

Останніми роками освоєно промислове виробництво ряду нових різновидів магнітних стрічок, що відрізняються складом робочого шару. Деяке уявлення про ці розробки дає "піраміда якості" матеріалів, показана на рис. 10.18.



Рис. 10.18. Ієрархія магнітних стрічок для запису звуку (якісні показники покращуються від основи до вершини піраміди)

Стрічка з подвійним магнітним шаром, що складається з оксидів $\gamma-Fe_2O_3$ і CrO_2 , що чергуються, поєднує переваги, властиві хром-

оксидному носієві інформації, з хорошим відтворенням низькочастотного спектру, що властиве кращим плівкам з $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Завдяки малій загальній товщині робочого шару і полімерній підкладці такі стрічки зручні для застосування в диктофонах і мікрокасетних магнітофонах.

Якнайкращими магнітними властивостями, необхідними для запису і відтворення інформації, володіють стрічки на полімерній основі з робочим шаром з найдрібніших частинок хімічно чистого заліза або феромагнітних сплавів. Використання їх в компакт-касетах дозволяє відтворювати діапазон частот від 10 до 27000 Гц при стандартній швидкості протяжки стрічки 4,76 см/с. Нанесення металевого шару на лавсанову підкладку здійснюється методами хімічного відновлення, електроосадження або випаровуванням конденсацією у вакуумі. У порівнянні з ферооксидними матеріалами металізовані магнітні стрічки набагато дорожчі і призначені в основному для застосування у професійній апаратурі.

Магнітні стрічки вітчизняного виробництва підрозділяють і маркують:

- а) за основним застосуванням (перша буква в позначенні марки):
А - звукозапис, Т - відеозапис, В - обчислювальна техніка;
- б) за матеріалом основи (перша цифра марки): 2 - діацетат, 3 - триацетат, 4 – поліетилентерефталат;
- в) за загальною товщиною стрічки (друга цифра марки):
0 - товщина менше 10 мкм, 1 - від 10 до 15 мкм, 2 - від 15 до 20 мкм, 3 - від 20 до 30 мкм, 4 - від 30 до 40 мкм і так далі.

Стандартною товщиною є 18, 27 і 37 мкм. Третя і четверта цифри марки указують індекс технологічної розробки. Цифра після тире характеризує ширину стрічки (у мм), заокруглену до цілого числа. Код стрічки для студійного запису закінчується буквою Р, а для аматорського (побутового) запису – буквою Б. Наприклад, марка магнітної стрічки А4205-3Б, що використовується в компакт-касетах, має наступну розшифровку: стрічка для звукозапису на лавсановій основі, товщиною 18 мкм, порядковий номер розробки 05, шириною 3,8 мм, призначена для використання в побутовій апаратурі.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Як класифікують магнітні матеріали за властивостями та технічним призначенням?
2. Які магнітом'які матеріали мають високе значення магнітної проникності в слабких магнітних полях?
3. Який вплив кремнію на властивості електротехнічної сталі?
4. Чим відрізняються властивості високонікелевого і низьконікелевого пермалою? Яка природа цих відмінностей?
5. Чому ферити з високою початковою магнітною проникністю володіють невисокою точкою Кюрі?
6. Які частотні характеристики високопроникних і низькопроникних феритів?
7. У чому схожість і відмінність магнітних властивостей феритів і феромагнетиків?
8. Яка будова магнетодіелектриків і де вони використовуються?
9. Які магнітні матеріали володіють прямокутною петлею гістерезису? Яке їх основне застосування?
10. Які фізичні ефекти лежать в основі застосування НВЧ-феритів?
11. Які матеріали володіють сильно вираженою магнітострикцією? Приведіть приклади практичного використання цього явища.
12. Назвіть найважливіші характеристики магнітотвердих матеріалів.
13. Як пояснюється наявність високої коерцитивної сили у магнітотвердих сплавів на основі Al–Ni–Fe?
14. Яким чином створюють текстуру в магнітах з фериту барію?
15. Які фізичні принципи покладені в основу магнітного запису і відтворення інформації? Які матеріали використовуються для цих цілей?

РОЗДІЛ 11

ДОПОМІЖНІ МАТЕРІАЛИ

Різні технологічні пристосування й оснащення відіграють важливу роль у виробництві напівпровідникових приладів. У термічних установках і нагрівальних приладах часто використовують азбест і азбестові матеріали, а високотемпературні тиглі й човники виготовляють із графіту. Деталі з поропласту успішно застосовують як амортизатори, звуко- і теплоізолятори, фільтри, а також як оббивний матеріал при виготовленні криостатів. Полістиролом заливають напівпровідникові кристали при дослідженні їхньої кристалічної структури. Кварцові ампули, човники, тиглі й інші вироби широко використовують при проведенні дифузії й вирощуванні монокристалів напівпровідникових матеріалів з розплаву. З органічного скла – найпоширенішого матеріалу в напівпровідниковому виробництві – виготовляють технологічну тару для транспортування й перенесення деталей напівпровідникових приладів, а також кристалів з $p - n$ - переходами.

При хімічній обробці напівпровідникових пластин, кристалів і $p - n$ - переходів у сумішах агресивних кислот використовують різні кислотостійкі пристосування (барабани, кільця, прокладки, тримачі й ін.), виконані з вініпласту, поліетилену й фторопласту. Із цих матеріалів виготовляють також хімічний посуд, зливальні шланги, ємності для зберігання кислот і ін. При термічних процесах (дифузії, сплавці, епітаксії й ін.) для виготовлення нагрівачів, труб і термостійких ізоляторів широко застосовують алундові й корундові матеріали. У

більшості вакуумних, термічних і механічних установок використовують вироби з листової гуми.

Розглянемо основні електрофізичні властивості цих матеріалів.

11.1. АЗБЕСТОВІ МАТЕРІАЛИ

Азбестові матеріали завдяки високій міцності й еластичності, вогнетривкості, низькій тепло- і електропровідності використовуються у виробництві напівпровідникових приладів у якості тепло- і електроізоляційних прокладок, а також для виготовлення деталей і елементів установок, що працюють при підвищених температурах. Розрізняють текстильні, листові й азбоцементні азбестові матеріали. До текстильного відносять азбестові нитки й пряжу, а також теплоізоляційні стрічки й тканини, що складаються з 80% довговолокнутого азбесту й 20% бавовни. Плоскі листи азбестового картону й паперу різних розмірів відносять до листових матеріалів. Азбоцементні матеріали складаються із суміші азбесту й цементу, узятих у певних співвідношеннях.

Азбестові нитки й пряжу виготовляють скручуванням декількох складених разом одиночних волокон з азбесту з домішкою бавовни й випускають товщиною 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2 і 2,5 мм.

Азбестові стрічки випускають шириною 13, 20, 25, 30, 32 і 50 мм і товщиною від 0,5 до 2,5 мм.

Азбестові тканини виготовляють із азбестових ниток і випускають дев'яти марок: АТ-1 - АТ-9, у яких вміст вологи не перевищує 3%. Ширина тканин АТ-1–АТ-5 дорівнює 1040 мм, а товщина 1,6; 1,0; 2,6; 3,5 і 3,2 мм відповідно; ширина тканин АТ-6–АТ-9 дорівнює 1550 мм, а товщина 3,8; 2,5; 3,5; 3,5 мм відповідно. Межа стійкості смужки тканини розміром 50×100 мм для різних марок коливається від 40 до 250 кгс.

Азбестовий картон випускається у вигляді листи в розміром 900×900, 1000×1000, 900×1000 мм і товщиною 2; 2,5; 3; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 і 10 мм. Густина азбестового картону 1,3 г/см³. Межа міцності при

розтягуванні 12 кгс/см^2 . Вологість 3%. Втрата маси при прожарюванні 15%. Величина рН водяної витяжки 8,5. Азбестовий картон не горить і не обвуглюється.

Азбестовий папір з азбесту й 3–8% крохмалю випускається трьох марок: ДС, М і К. Папір ДС виготовляють із азбесту без домішок рослинних волокон, а папір М і К – з азбесту з домішкою рослинних волокон (деревної целюлози або бавовни в кількості 15–20%). Товщина азбестового паперу 0,65 мм, а ширина 950 мм. Розривні зусилля в межах $240\text{--}450 \text{ гс/мм}^2$. Втрата маси при прожарюванні 30%.

11.2. ГРАФІТ

Графіт – кристалічна речовина, алотропічна форма вуглецю (вуглець як проста речовина відома у вигляді трьох алотропічних видозмін – алмазу, графіту і аморфного вуглецю – вугілля). Природні графіти добувають збагаченням спеціальних руд. Відомий ряд методів одержання штучних графітів термічною перекристалізацією вугілля при $2200\text{--}2500^\circ\text{C}$. Штучні графіти мають дуже чистий склад, тому в багатьох випадках їм віддають перевагу перед природними (тим більше, що їх вартість не перевищує вартості природних графітів).

На відміну від алмазу, у кристалі якого атоми вуглецю перебувають на невеликій відстані один від одного й міцно зв'язані між собою, графіт утворює шаруваті кристалічні ґрати, кожний шар якої являє собою шестикутну сітку з розташованими у вузлах атомами вуглецю. Окремі шари стоять один від одного на більшій відстані, ніж атоми між собою всередині кожного шару, тому графіт легко відшаровується лусочками.

Густина графіту $2,3 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення 3700°C . Тиск пари при 2000°C дорівнює 10^{-5} мм рт. ст. Теплопровідність $0,0117 \text{ кал/см} \cdot \text{град}$. Коефіцієнт лінійного розширення $12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Коефіцієнт випромінювання 0,89. Модуль пружності $0,42\text{--}2,10 \text{ кгс/см}^2$. Межа міцності при зломі $0,70\text{--}0,98 \cdot 10^{-2} \text{ кгс/см}^2$. Межа міцності при

роздавлюванні $(2,1-3,5) \cdot 10^{-2}$ кгс/см². Зі збільшенням температури міцність графіту підвищується.

При нагріванні до 170°C графіт з повітрям не взаємодіє; на повітрі він горить при температурі вище 600°C. Графіт не розчиняється в органічних розчинниках. Із сірчаною, соляною й плавиковою кислотами й із царською горілкою не взаємодіє ні при яких температурах. З концентрованою азотною кислотою вступає в реакцію. В суміші концентрованої азотної кислоти (20 см³), концентрованої сірчаної кислоти (40 см³) або КС1О₃ (20 г) графіт (1 г) розчиняється і утворює графітову кислоту. З розплавленими лугами він не взаємодіє.

Графіт добре піддається механічній обробці різанням; з нього можна виготовляти деталі будь-якої форми. Однак одержати тонкостінні вироби й витримати з великою точністю розміри графітових виробів дуже важко, тому що він дуже м'який, крихкий і кришиться в процесі обробки й експлуатації виробів.

Графіт застосовують у виробництві напівпровідникових приладів як технологічне оснащення (тиглів, човників, нагрівачів і ін.) при одержанні напівпровідникових матеріалів з особливо чистих речовин, що не вступають у хімічну взаємодію з вуглецем. Вироби із графіту можна використовувати тільки в середовищі інертного газу або у вакуумі при температурі до 2200° С, а в середовищі кисню й двоокису вуглецю – при температурі до 500° С.

Дрібнозернистий графіт МПГ-6 і МПГ-8 - міцний ущільнений піролітичним вуглецем матеріал, у якому вміст домішок не перевищує

3-10⁻⁴%. Графіт цих марок випускається у вигляді стрижнів діаметром 230 і 170 мм і довжиною 160 мм і брусків розміром 85×85×450, 65×65×400, 85×85×160, 110×160×130 мм, з яких виготовляють касети.

Особливо чистий графіт випускається марок ГМЗ (грубозернистий), ППГ і ЗОПГ (грубозернистий, щільний), МГ і МГ-1 (дрібнозернистий), МПГ-6 і МПГ-8 (дрібнозернистий міцний) ГТМ (щільний), фізико-механічні властивості яких наведені в табл. 11.1.

Таблиця 11.1

Фізико-механічні властивості графіту

Марка графіту	Густина, г/см ³	Межа міцності при стиску, кгс/см ³	Умовний електричний опір, Ом·мм ² /м
ГМЗ	1,65	250	7–13
ППГ	1,70	350	6–11
ЗОПГ	1,80	450	6–11
МГ-1	1,65	350	8–13
МГ	1,50	200	8–13
МПП-6	1,72	800	10–16
МПП-8	1,78	800	8–15
ГТМ	1,85–2,05	250	10–15

Дрібнозернистий графіт МПП-8 – застосовують у напівпровідниковій металургії та виробництві напівпровідникових приладів для виготовлення касет, нагрівачів, тиглів і випускають у вигляді циліндрів діаметром до 250 мм і брусків розміром – 70×70×430, 140×190×175, 80×80×520, 150×50×200 мм.

Дрібнозернистий графіт МПП-6 випускається у вигляді пластин, циліндрів, брусків і застосовується для виготовлення дрібних деталей касет для термічних процесів, що вимагають високої точності виготовлення. Звичайно з нього виробляють втулки, кільця, пробки й інші елементи пристосувань, у яких проводять сплавку напівпровідникових кристалів з електродними сплавами. Цей графіт використовують також для виготовлення тиглів, у яких проводять вирощування з розплавлювання монокристалічних злитків напівпровідникових матеріалів.

11.3. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

Поропласт – легкий газонаповнений поліуретановий еластичний матеріал, який одержують взаємодією складного поліефіру П-2200 з діізоціанатом у присутності активатора, емульгатора й стабілізуючих

добавок. Поропласт застосовується в якості амортизаційного, звуко- і теплоізоляційного, набивочного й настільного матеріалу, а також напівфабрикату для виготовлення фільтрів. Межа міцності при розтяганні $1,2 \text{ кгс/см}^2$. Відносне подовження в момент розриву 150%, а еластичність 15%. Залишкова деформація при 50%-ному стиску при 70°C протягом 22 г, не перевищує 10%. Напруга стиску при 20%-ній деформації $0,025 - 0,075 \text{ кгс/см}^2$, а при 60%-ній – $0,04 - 0,115 \text{ кгс/см}^2$.

Матеріал зварюється з полівінілхлоридною плівкою струмами високої частоти. Зберігає властивості в інтервалі температур від -15 до $+100^\circ\text{C}$.

Не гігроскопічний. Стійкий до дії бензину й мастильних масел. Поропласт із коефіцієнтом піни не менш 95% тропікостійкий.

Залежно від щільності й пористості (розміру осередків) випускається поропласт у вигляді гладких або профільованих листів (пластин) прямокутної форми або полотна наступних марок: ППУ-Е-25-1,8; ППУ-Е-25-3,2; ППУ-Е-35-0,8; ППУ-Е-40-0,8; ППУ-Е-45-0,8; ППУ-Е-50-0,8 і ППУ-Е-60-0,4 (перші три букви позначають склад – поропласт поліуретановий, буква Е – еластичний, перша цифра відповідає середній щільності в кгс/м^3 , а друга цифра – середній пористості в мм). Листи мають розміри: довжину 1000 і 2000 мм, ширину 750, 850 і 1000 мм і товщину 3 до 10, 10-30, 30-50, 50-100, 100-400 мм. Полотно має ширину 850, 1000, 1200 і 1500 мм, товщину 3 мм і довжину 15 м.

Полістирол – гранули розміром 4-5 мм, продукт сополімеризації стиролу з каучуком. У напівпровідниковому виробництві полістирол використовують для виготовлення литтєвих деталей у вигляді дисків, у які запресовують досліджувані напівпровідникові структури з *p-n* - переходами, що дозволяє виконувати поперечні шліфи активних і пасивних елементів і проводити аналіз структур, а також виявляти дефекти й мікротріщини.

Залежно від призначення, способів одержання й фізико-механічних властивостей випускається полістирол марок УПМ-503, УПМ-508Е, УПМ-508Л, УПМ-612Л, УПМ-3Л, УПС-1105, УПС-804, УПС-505, УПК-303 (перші три букви позначають методи одержання полістиролу: М - у масі, С - суспензійний, К - компаундований; перша цифра - величину ударної в'язкості, дві останні - величини залишкового

мономера, а букви, що стоять після цифр, – рекомендований спосіб переробки: Е - екструзією, Л - литтям під тиском). Фізико-механічні властивості полістиролу різних марок наведені в табл. 11.2.

Таблиця 11.2

Фізико-механічні властивості полістиролу

Марка полістиролу	Руйнівне напруження при розтягу, кгс/см ²	Відносне подовження при розриві, %	Теплостійкість, °С
УПМ-503	175	25	90
УПМ-508Е	250	25	78
УПМ-508Л	200	20	80
УПМ-612Л	250	15	80
УПМ-3Л	200	12	75
УПС-1105	200	20	95
УПС-804	270	30	88
УПС-505	250	25	80
УПК-303,	180	15	90

Вініпласт – пластмаса, яка одержується гарячим пресуванням плівок полівінілхлориду товщиною від 0,3 до 1 мм, покладених у купки. Монолітні листи зберігають деякий ступінь орієнтованості. Густина 1,38–1,40 г/см³. Межа міцності при розтяганні 400 кгс/см². Межа міцності при стиску 800 кгс/см². Межа міцності при крутінні 470 кгс/см². Модуль пружності 30000 кгс/см². Теплопровідність 0,00013 кал/см·с·град. Коефіцієнт лінійного розширення – $7 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$. Питомий опір $1,8 \cdot 10^{-14}$ Ом·см. Електрична міцність 15 кВ/мм. Гранична робоча температура 80°С.

Вініпласт має велику механічну міцність і незначну гігроскопічність, стійкий до дії багатьох розчинників і хімічно активних речовин (кислот, лугів, розчинів різних солей), не горючий.

Вініпластові листи, плити, труби й стрижні легко піддаються різанню, зварюванню, склеюванню, гарячому формуванню й штампуванню. Подібно легким металам вініпласт обробляють на звичайних металообробних верстатах. На токарних верстатах його рекомендується обробляти при великих швидкостях різання (700-1000 об/хв) і малій швидкості подачі (0,1-0,5 мм/об). На вініпластові деталі можна наносити різьблення машинним або ручним способом.

Вініпласт розм'якшується при нагріванні й може формуватися під невеликим тиском при 120–140°C (при температурі вище 140°C може відбутися розшарування й розкладання матеріалу). Вініпласт легко зварюється і для його зварювання як теплоносії застосовують стиснене повітря, нагріте до 120–140°C. Присадковими матеріалами служать спеціальні зварювальні прутки діаметром 2,8-3,6 мм, виготовлені з полівінілхлоридних смол з додаванням пластифікатора.

Застосовують вініпласт як ізоляцію для електричних апаратів, зокрема апаратів, що працюють в умовах підвищеної вологості й впливу кислот. У напівпровідниковій технології виробів з вініпласту використовують при хімічній обробці напівпровідникових матеріалів (ємності для зберігання кислот, різні воронки для зливу відпрацьованих кислот, лугів і ін.).

Поліетилен – твердий білий рогоподібний продукт, полімер етилену, високомолекулярний парафін. Густина поліетилену відносно мала й дорівнює 0,92 - 0,93 г/см³. Межа міцності при розриві 120–160 кгс/см².

Межа міцності при вигинанні 120 - 170 кгс/см². Модуль пружності 1500 - 2500 кгс/см². Температура крижкості - 60°C. Питома теплоємність 0,5 - 0,68 кал/см с · град. Коефіцієнт лінійного розширення 0,00022 1/°C. Теплопровідність 0,0007 кал/см ·с·град. Електрична міцність 45 - 60 кВ/мм. Гранична робоча температура 100°C.

Поліетилен зберігає гнучкість при низьких температурах, стійкий до різних агресивних середовищ – кислот, окрім концентрованої азотної, лугів, розчинів солей і різних органічних розчинників при певних концентраціях і температурах. Під дією концентрованої сірчаної кислоти поліетилен чорніє, а в концентрованій азотній при кімнатній температурі він набухає, збільшується в масі протягом 85 діб на 4,6% і його механічні властивості знижуються. При підвищенні температури хімічний опір поліетилену дії азотної кислоти ще більше знижується (при 50°C він руйнується вже після двох діб перебування в азотній кислоті). У процесі експлуатації під впливом тепла, ультрафіолетового випромінювання, кисню повітря відбувається старіння поліетилену, що виражається в поступовому погіршенні його фізико-механічних і діелектричних властивостей. Один з основних методів виготовлення виробів з поліетилену – лиття під тиском при 150–180°C. Зварювання

поліетилену засноване на його властивості переходити в м'який стан і зварюватися при невеликому тиску і температурі близько 250°C. Процес зварювання складається в одночасному нагріванні гарячим повітрям основного й присадкового матеріалу в місці зварювання до повної плинності й послідовного заповнення шва присадковим матеріалом (спеціальні прутки діаметром від 3 мм і більше, виготовлені з поліетилену).

Пластини, блоки, листи й стрижні з поліетилену легко піддаються механічній обробці різанням, свердлінням, фрезеруванням, на верстатах, які застосовуються для обробки металів, причому на токарних верстатах поліетилен рекомендується обробляти при більших швидкостях різання (700–1000 об/хв) і невелику швидкість подачі (0,1–0,5 мм/об). Свердлити отвори в поліетилені можна на звичайних свердлильних верстатах спіральними свердлами з кутом нахилу гвинтової лінії 15°, кутом загострення 60–100°, кутом різання 15–20° і широкою канавкою, тому що ці свердла менше забиваються й дають більш чисту поверхню отвору. Швидкість різання при свердлінні повинна бути 30–75 об/хв при подачі 0,5–0,8 мм/об.

Пористий поліетилен – прямокутні листи білих кольорів, тверда спінена пластмаса з рівномірною відкритоосередковою структурою, виготовлена на основі високомолекулярного поліетилену низького тиску методом спікання. Пористий поліетилен у напівпровідниковому виробництві використовують у якості конструктивного й фільтруючого матеріалу. Густина пористого поліетилену 400–600 кг/м³. Межа міцності при стиску 70 кгс/см². Зміна лінійних розмірів (усадка) при 60°C не перевищує 0,4%. Питома ударна в'язкість 10 кгс/см². Межа міцності при розтяганні 15 кгс/см². Відносне подовження при розтяганні не перевищує 1,5%. Межа міцності при вигинанні 50 кгс/см². Газопроникність від 2 до 15 л/кгс·с·см. Крайовий кут змочування 110°±5%.

У виробництві напівпровідникових приладів широко застосовують поліетиленові труби як сполучні шланги в установках для очищення різних газів, а також трубопроводів для подачі й розливу особливо чистої води. Крім того, з поліетилену виготовляють посуд для зберігання й транспортування рідких неорганічних хімікатів.

Фторопласт – порівняно новий матеріал, що відноситься до пластмас полімерів, і є похідним етилену, де атоми водню заміщені фтором. Введення фтору в молекулу полімеру різко змінює його властивості. Фтор дуже міцно зв'язується з вуглецем, а також зміцнює основний вуглецевий ланцюг полімерної молекули, у результаті чого значно зростає тепло- і хімічна стійкість одержуваного матеріалу. Так, фторопласт-4 можна застосовувати в діапазоні температур від -250 до $+250^{\circ}\text{C}$ (тобто температурний інтервал його застосування дорівнює 500°C). Фторопласт відрізняється високими діелектричними властивостями, що мало залежать від температури, і, крім того, він гарний вакуумний матеріал.

Найбільш уживані два типи фторопласту (табл. 11.3): фторопласт-4 (політетрафторетилен) і трохи поступається йому за властивостями фторопласт-3 (політрифторхлоретилен).

Таблиця 11.3

Властивості фторопласту

Характеристика	Фторопласт-4	Фторопласт-3
Густина, г/см^3	2,1–2,3	2,9–2,16
Температура плавлення кристалів, $^{\circ}\text{C}$	327	210
Максимальна робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	+250	100
Мінімальна робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	-269	-195
Теплопровідність, $\text{кал/с}\cdot\text{град}\cdot\text{см}$	0,0006	0,00014
Межа міцності при розтяганні, кгс/см^2	140–200	350–400
Межа міцності на вигині, кгс/см^2	110–140	600–800
Питомий опір, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	25	13
Температура розкладання, $^{\circ}\text{C}$	415	315

Із всіх відомих пластичних мас фторопласт – найбільш хімічно стійкий матеріал. Його стійкість до хімічного впливу більша, ніж у золота, платини, скла, порцеляни, емалі, – всіх тих матеріалів, які застосовують для захисту від корозії в найбільш сильнодіючих агресивних середовищах. Агресивні хімічні речовини (міцні й розведені кислоти, концентровані розчини лугів, найсильніші окислювачі) не діють на фторопласт навіть при високих температурах. Фторопласт не змочується водою та не набухає в ній, не розчиняється ні в одному розчиннику і не горить.

Фторопласт добре обробляється на механічних верстатах для холодної обробки металів різанням (причому кращих результатів обробки досягають на високих швидкостях різання й малій подачі різального інструменту). При закріпленні заготовок із фторопласту в патронах і оправках варто враховувати м'якість матеріалу й можливі при цьому деформації, які можуть відбитися на точності розмірів оброблюваного виробу. Вироби із фторопласту після обробки мають точні розміри й гладку поверхню.

Форму виробу із фторопласту змінюють пресуванням і видавлюванням. Таблетку або пластину із фторопласту в гарячому стані поміщають у нагріту до 260–320°C прес-форму, закривають, а всередині її підтримують тиск від 100 до 350 кгс/см² до повного охолодження виробу. Чим повільніше йде остигання, тим менше усадка й більша стабільність розмірів виробу. Вироби із фторопласту, які використовуються при робочих температурах нижче 150–175°C, можна виготовляти штампуванням: готову спечену таблетку фторопласту нагрівають до 380°C, потім поміщують у холодну форму й штампують при тиску 350–370 кгс/см². Такі вироби не дають великої стабільності розмірів у холодній формі. Істотне значення при механічній обробці має нагрівання фторопласту. Наприклад, при свердлінні глибокого отвору свердло може сильно розігрітися й розігріти фторопласт, що приводить до збільшення розмірів отвору.

При нагріванні фторопласт не переходить у в'язкий стан, тому його не можна зварювати. Вироби із фторопласту можна з'єднувати між собою флюсовим зварюванням. Флюсом у цьому випадку служать фторовуглеводне масло (5ч) і тонкий порошок фторопласту-4Д (35ч). Тому, що фторовуглеводне масло при кімнатній температурі має більшу в'язкість, для кращого змішування його варто підігріти до 70°C. Добре перемішаний флюс можна зберігати необмежений час. При повторному вживанні флюс підігрівають до 70°C.

Для зварювання обидві підготовлені поверхні змазують тонким шаром флюсу й здавлюють пресом або іншим пристосуванням так, щоб тиск був однаковим у всіх точках шва й не перевищував 2,5–3,5 кгс/см². Потім вироби нагрівають до температури зварювання в термостаті або накладними електронагрівачами, що мають форму шва, рівномірно по обидва боки шва.

У напівпровідниковому виробництві із фторопласту виготовляють посуд для хімічної обробки (травлення) $p - n$ - переходів у дуже агресивних середовищах, наприклад у суміші азотної та плавикової кислот, а також різні пристосування (колодки) для температурних випробувань напівпровідникових приладів, тому, що він добре переносить різку зміну температур у великих межах. Крім того, його з успіхом використовують у вакуумних вентилях і заглушках.

11.4. КВАРЦ, АЛУНД, ОРГАНІЧНЕ СКЛО, ГУМА

Кварц - це двоокис кремнію, що одержують плавленням промитого чистого кварцового піску, що містить не більше 0,25% сторонніх домішок. Кварц високої чистоти одержують плавленням кращих сортів гірського кришталю або із чистого кремнію синтетичним шляхом.

Кварц має дуже низький коефіцієнт теплового розширення ($5,8 \cdot 10^{-7}$), високу температуру розм'ягчення (вироби з кварцу можна нагрівати без помітної деформації до 1300°C), пропускає промені видимого спектру, ультрафіолетові і інфрачервоні. Він – один з найкращих діелектриків, стійкий до кислот (крім HF) і води. Розплавлений кварц в'язкий, тому його дуже важко звільнити від бульбашок газу. З розплавленого кварцу роблять заготовки у вигляді трубок або прутів (штабиків) для різноманітних виробів, які потім обробляють звичайними для складового виробництва методами. Однак обробку кварцу проводять при більш високих температурах.

У напівпровідниковому виробництві із кварцу виготовляють ампули для проведення процесів дифузії, труби для вакуумних трубчастих печей, термостійку технологічну тару й деталі вакуумних установок, а із кварцу високої чистоти – тиглі для вирощування монокристалів германію й кремнію.

Тиглі кварцові синтетичні призначені для обробки особливо чистих напівпровідникових матеріалів і в залежності від діаметру виготовляються п'яти типів: А, Б, В, Г, Д, а за фізико-хімічними властивостями - двох сортів. Тиглі А мають діаметр від 60 до 80 мм,

висоту від 40 до 70 мм, товщину стінки 0,7 мм і різнотовщинність не більше 1,2 мм. Тиглі Б, В, Г і Д мають однакову висоту (від 40 до 70 мм) і товщину стінок (0,5 мм) і розрізняються по зовнішньому діаметрі й різнотовщинності. Зовнішній діаметр тиглів відповідно лежить у межах від 80 до 110 від 110 до 120, від 140 до 160 мм, а різнотовщинність тиглів Б дорівнює 1,5 мм, В - 1,8, а Г і Д - 2,5 мм.

Тиглі першого сорту допускають вміст домішок у наступних кількостях: $10^{-5}\%$ алюмінію, $8 \cdot 10^{-5}\%$ кальцію, $1 \cdot 10^{-5}\%$ титану, $2 \cdot 10^{-6}\%$ фосфору, $1 \cdot 10^{-6}\%$ бору, $1 \cdot 10^{-6}$ марганцю, $2 \cdot 10^{-6}\%$ хрому, $2 \cdot 10^{-5}\%$ заліза, $2 \cdot 10^{-6}\%$ нікелю, $1 \cdot 10^{-6}\%$ міді, $3 \cdot 10^{-6}\%$ олова, $5 \cdot 10^{-6}\%$ свинцю. Тиглі другого сорту допускають дещо більший вміст домішок: $5 \cdot 10^{-6}\%$ бору, $5 \cdot 10^{-5}\%$ алюмінію, $7 \cdot 10^{-6}\%$ фосфору, $3 \cdot 10^{-4}\%$ кальцію, $1 \cdot 10^{-4}\%$ титану, $5 \cdot 10^{-6}\%$ марганцю, $7 \cdot 10^{-6}\%$ хрому, $7 \cdot 10^{-5}\%$ заліза, $7 \cdot 10^{-6}\%$ нікелю, $5 \cdot 10^{-6}\%$ міді, $8 \cdot 10^{-6}\%$ олова, $1 \cdot 10^{-5}\%$ свинцю.

Алунд електровакуумний являє собою керамічну масу, виготовлену із плавненого білого електрокорунду (Al_2O_3). Його використовують для ізоляційного покриття підігрівачів і виробництва керамічних виробів для напівпровідникової техніки. За зовнішнім виглядом алунд – порошок зі слабким сірим, рожевим або жовтим відтінком. До складу алунда входить 0,07% Na_2O , 0,03% Fe_2O_3 , 0,001% Cl , 15% SiO_2 , 0,05% MgO , інше – Al_2O_3 . Питома електропровідність суспензії алунда в метанолі в співвідношенні 5:4 дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см. Усадка алунда при прожарюванні не перевищує 20%.

Електровакуумний алунд випускається чотирьох марок: КО і П для покриття підігрівачів, К – для виготовлення керамічних виробів для високочастотної техніки та У для покриття різних деталей.

Труби алундові вакуумнощільні довжиною до 2500 мм із внутрішнім діаметром 55 мм і зовнішнім до 66 мм застосовують як робочі труби для дифузійних печей, призначених для проведення дифузійних і окисних процесів на напівпровідникових матеріалах при температурі до $1500^\circ C$. Матеріал, з якого виготовляють труби, складається з 98% Al_2O_3 , 0,55% MgO , 1,45% $SiO_2 + Na_2O + CaO + Fe_2O_3$. Густина матеріалу $3,5 \text{ г/см}^3$. Водопоглинання не перевищує 0,05%.

Органічне скло стійке проти дії спирту, масла, бензину, води, лугів, але розчиняється в ароматичних і хлорованих вуглеводнях (наприклад, у дихлоретані). Електрична міцність близько 20 кВ/мм.

Діелектрична проникність 3,2 - 3,6. Межа міцності при вигинанні до 1500 кгс/см². Теплостійкість від 50 до 75°С. Водопоглинання за 24 г становить до 0,5%. Випускають органічне скло у вигляді листів розміром від 300×400 до 550×975 мм і товщиною від 2 до 80 мм.

Деталі з органічного скла можна надійно склеювати дихлоретаном або клеєм, що складається з 50–60% ацетону, 40–50% етилацетату й 0,5% органічного скла. При склеюванні деталі підігрівають до 40° С, потім на них щіточкою наносять клей і щільно притискають одна до одної.

Органічне скло гарно обробляється звичайними механічними методами та гарячим штампуванням і застосовується для виготовлення різних касет, технологічної тари, деталей ряду пристосувань, а також скафандрів і хімічних шаф.

Гума листовая – вулканізована технічна гума, призначена для виготовлення прокладок, клапанів, ущільнювачів і інших деталей. Залежно від призначення і ступеня твердості випускається листовая гума м'яка (М), середньої твердості (С) і підвищеної твердості (П) декількох марок: КЛ - кислотнолужностійка, Т - теплостійка, М - морозостійка й Б - маслобензостійка.

Границя міцності при розриві м'якої гуми дорівнює 40 кгс/см², середньої твердості - 45 кгс/см² і підвищеної твердості - 60 кгс/см², а відносне подовження при розриві відповідно дорівнює 350, 275 і 200%.

Листова гума поставляється у вигляді пластин довжиною від 250 до 1000 мм, шириною від 250 до 800 мм і товщиною від 2 до 60 мм і рулонів довжиною від 500 до 10 000 мм, шириною від 200 до 1750 мм і товщиною від 0,5 до 50 мм.

Деталі, виготовлені з листової кислотнолужностійкої гуми, призначені для роботи при температурах від - 30 до +50°С, з теплостійкої - від - 35 до +90°С, з морозостійкої - від - 45 до + 50°С, а з маслобензостійкої - від - 30 до + 50°С.

11.5. ГАЗИ

У виробництві напівпровідникових приладів і інтегральних схем при термічній обробці кристалів і пластин напівпровідникових матеріалів, а також деталей і елементів приладів застосовують різні гази і їхні суміші, до чистоти яких висувають високі вимоги, тому що наявність домішок у вигляді сторонніх газів і завислих часток може привести до погіршення стану поверхні оброблюваних виробів і зниженню електричних параметрів готових приладів.

Загальний вміст домішок у вихідних газах дорівнює 0,5-1,0%. Основну масу домішок, що попадають у газ за рахунок газовиділень стінок апаратур, становлять пари води. У вихідних газах можуть утримуватися такі домішки, як окис вуглецю, сірчистий газ, хлор, фтор. Щоб звести до мінімуму забруднення газів, всі трубопроводи, вентилі й частини установок необхідно виготовляти з високочистих вакуумних матеріалів з низьким газовиділенням (нержавіючої сталі, міді, алюмінію, скла, фторопласту, поліетилену та ін.) і ретельно промивати.

В атмосфері газів виготовляють $p - n$ - переходи (сплавкою та дифузією), витягують злитки кремнію і германію, очищають їх і т.д. Крім того у спеціальних скафандрах, наповнених азотом, інертними газами або висушеним повітрям, збирають прилади або заповнюють цими газами прилад перед остаточною герметизацією. Інертні гази й азот перешкоджають окислюванню напівпровідникових матеріалів і сплавів. Водень, маючи гарні відновлюючі властивості, є захисним середовищем, сприяє сплавці й пайці, відновлює при підвищених температурах окисні плівки германію й кремнію, а також багатьох металів. Вуглеводневі скраплені гази, що застосовуються в якості палива, для енергетичних і інших цілей, випускаються трьох марок: пропан, бутан і суміш пропану й бутану.

Гази, у тому числі й повітря, що використовуються при проведенні технологічних операцій, повинні бути ретельно очищені від пилу, домішок інших газів і парів води. Технологічні процеси, які проводяться у газовому середовищі, легше піддаються автоматизації й механізації, чим процеси, проведені у вакуумі.

Гази, що застосовуються у виробництві напівпровідникових приладів, як правило, контролюють на вміст вологи, кисню й пилю. В окремих випадках проводять перевірку на вміст інших домішок (вуглекислого газу, хлору, сірчистого газу та ін.). Вміст кисню в газах не повинен перевищувати $2 \cdot 10^{-4}\%$. Точка роси повинна відповідати – 70°C . Наявність реакційноздатних домішок (вуглеводнів, сірки, хлору та ін.) повинно бути менше $2 \cdot 10^{-4}\%$. Гази не повинні вміщувати капель і пари масел. Величина, запылювання газів не повинна перевищувати $1 \cdot 10^{-4}$ мг/см³.

Транспортують гази в металевих балонах, які пофарбовані у колір, що відповідає певному виду газу. Крім того, на балонах є напис, що позначає марку газу, наприклад “Аргон сирий” або “Стиснене повітря”. Маркування балонів з газами наведена в табл. 11.4.

Таблиця 11.4

Маркування балонів з газами

Газ	Фарбування балона	Надпис	Кольори надпису	Кольори смуги
Азот	Чорне	Азот	Жовтий	Коричневий
Аміак	Жовте	Аміак	Чорний	–
Аргон сирий	Чорне	Аргон сирий	Білий	Білий
Аргон технічний	Чорне	Аргон технічний	Синій	Синій
Аргон чистий	Сіре	Аргон чистий	Зелений	Зелений
Ацетилен	Біле	Ацетилен	Червоний	–
Бутилен	Червоне	Бутилен	Жовтий	Чорний
Водень	Темно-зелене	Водень	Червоний	–
Повітря	Чорне	Стисле повітря	Білий	–
Гелій	Коричневе	Гелій	”	–
Кисень	Блакитне	Кисень	Чорний	–
Сірководень	Біле	Сірководень	Червоний	–
Фосген	Захисне	–	–	–
Фреон	Алюмінієве	Фреон	Чорний	Синій
Хлор	Захисне	–	–	Зелений
Етилен	Фіолетове	Етилен	Червоний	

Водень Н₂ – безбарвний горючий газ, що не має запаху; найлегший газ, (1 л водню при нормальних умовах має масу 0,09 г). Молекулярна вага 2,016. Густина 0,018 г/см³. Температура кипіння - 253°C .

Застосовується як середовище для багатьох технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів.

Якщо до струменя водню, що виходить із якого-небудь вузького отвору, піднести запалений сірник, водень загоряється й горить полум'ям, яке не світиться. При підпалюванні суміші, що складається із двох обсягів водню й одного обсягу кисню, відбувається майже миттєве з'єднання газів, що супроводжується сильним вибухом. Така суміш називається гримучим газом. Температура водневого полум'я досить висока (1000°C), а при введенні в нього кисню в надлишковій кількості можна одержати температуру $2500 - 3000^{\circ}\text{C}$.

Водень технічний залежно від методів одержання випускається чотирьох марок: А, Б, В і Г. Водень А одержують електролізом води, Б – залізопаровим методом і взаємодією феросиліцію з розчином лугу, В – електролізом хлористих солей, а Г – паровою конверсією вуглеводневих газів. Вміст водню у перерахунку на сухий газ у продукті А дорівнює 99,8%, у Б – 98%, у В – 97,5% і у Г – 95%, а загальний вміст домішок у вигляді кисню, азоту, окису вуглецю, метану, двоокису вуглецю не перевищує відповідно 0,2, 2, 2,5 і 5%. Вміст водяної пари у водню всіх марок при температурі 20°C і тиску 760 мм рт. ст. дорівнює 25 г/м^3 , а в балонах під тиском не більше 1 г/м^3 .

Суміші технічного водню з хлором, киснем і повітрям вибухонебезпечні. Нижня межа вибуху суміші водню з повітрям дорівнює 4 об. %, а верхня - 75 об. %. Нижня межа вибуху суміші водню з киснем також дорівнює 4 об. %, а верхня межа - 94 об. %. Суміш водню з хлором у співвідношенні 1:1 вибухає на світлі. При роботі з воднем необхідно дотримувати обережності.

Азот N_2 – безбарвний газ, що не має запаху. Безбарвний він також у рідкому й твердому станах. Молекулярна вага 28,016. Густина рідкого азоту при -184°C дорівнює $0,75 \text{ г/см}^3$ і $1,2 \text{ г/см}^3$ при 0°C . Температура плавлення -210°C , а кипіння -196°C .

Молекула газоподібного азоту двохатомна й не розпадається на окремі атоми навіть при високих температурах. У хімічному відношенні азот інертний, при кімнатній температурі не реагує з металами, за винятком літію. При нагріванні з'єднується з деякими металами, наприклад з магнієм, кальцієм, а при дуже високих температурах безпосередньо з'єднується з киснем і воднем.

У напівпровідниковій технології азот застосовують як інертне середовище, а рідкий азот використовують для наповнення пасток у вакуумних системах.

Одержують азот з атмосферного повітря скрапленням з наступною ректифікацією. Вміст чистого азоту в газоподібному продукті коливається від 99 до 99,9%, а в рідкому дорівнює 96%. Кількість кисню в газоподібному азоті не перевищує 1%, а в рідкому – 4%.

Аргон Ar₂ – безбарвний газ, майже у два рази важчий за повітря (1 л аргону при нормальних умовах має масу 1,781 г) і володіє малою теплопровідністю. Молекулярна вага 39,94. Густина 1,78 г/см³. Температура кипіння –122°C, а плавлення – 189°C.

У напівпровідниковій технології аргон використовують при витягуванні монокристалів і сплавці напівпровідникових матеріалів з електродними сплавами, при зборці приладів в інертному середовищі, а також як захисне середовище при дуговому зварюванні, пайці та в інших технологічних процесах виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем.

Випускається аргон трьох марок: А, Б і В, у яких вміст чистого продукту відповідно дорівнює 99,99, 99,96 і 99,9%, кисень не перевищує 0,005, азот 0,1, а волога 0,03%. Аргон А застосовують для зварювання й плавки активних і рідких металів (Ti, Zr, Nb) і сплавів на їхній основі, а також для зварювання особливо відповідальних виробів з інших металів на заключних етапах виготовлення приладів. Аргон Б використовують для плавки сплавів на основі алюмінію й магнію, а також інших сплавів, чутливих до домішок газів, розчинних у металі. Аргон В застосовують для зварювання й плавки нержавіючих хромонікелевих жароміцних сплавів, легованих сталей різних марок і чистого алюмінію.

Гелій He – інертний газ, найлегший із всіх інертних газів, не горить і не підтримує горіння. При кімнатній температурі звичайне скло, залізо, паладій і платина непроникні для гелію, однак він проникає через кварцове скло, а при високих температурах – через фосфор. Атомна вага 4,00260. Густина 0,138 г/см³. Температура плавлення – 272°C, а кипіння –269°C. При випарюванні рідкого гелію була одержана найнижча температура, усього на декілька десятих градусів вище абсолютного нуля.

У напівпровідниковій техніці гелій застосовують для тих же цілей, що й аргон.

Кисень газоподібний O_2 – безбарвний газ без запаху й смаку, який одержується з атмосферного повітря методом глибокого охолодження або електролізом води. Молекулярна вага 32,00. Густина 1,42 г/см³. Температура кипіння $-182,9^\circ\text{C}$. Вміст чистого кисню в робочому продукті коливається від 99,5 до 99,7 об. %, вміст водяної пари при нормальних умовах не перевищує 0,005 г/м³. Температура насичення кисню при тиску 760 мм рт. ст. дорівнює -63°C . Технічний кисень містить до 0,7 об. % водню.

Рідкий кисень – блакитнувата рідина без запаху з температурою кипіння $-182,97^\circ\text{C}$, одержується з атмосферного повітря методом глибокого охолодження. Вміст чистого кисню в робочому продукті коливається від 99,2 до 99,7%, вміст ацетилену в 1 л рідкого кисню при температурі 20°C и тиску 760 мм рт. ст. не перевищує 0,04 мл., масла – 0,01 мг, а двоокису вуглецю – 3 мл.

Ацетилен C_2H_2 – безбарвний газ зі слабким запахом, одержується під впливом води на карбід кальцію, а також із природних газів. Молекулярна вага 26,03. Густина 0,9 г/см³. Горить на повітрі яскравим полум'ям, що коптить. При згорянні ацетилену в суміші з киснем температура досягає 3200°C . Суміші ацетилену з повітрям вибухонебезпечні. Ацетилен містить домішки у вигляді повітря (до 2%), фосфористого водню (до 0,02%), сірководню (до 0,05%). Температура плавлення -80°C , а кипіння $+83^\circ\text{C}$.

Фреон II – легко кипляча рідина зі слабким запахом чотирьохлористого вуглецю. Застосовується в напівпровідниковій техніці як холодильний агент при проведенні кліматичних випробувань напівпровідникових приладів і випускається двох сортів: А і Б. Температура кипіння при тиску 760 мм рт. ст. фреону сорту А дорівнює $23,2^\circ\text{C}$, а сорту Б – $19,2^\circ\text{C}$. Кінцева температура перегонки при тиску 760 мм рт. ст. для продуктів обох сортів дорівнює 25°C . Вміст вологи в продукті сорту А не перевищує 0,0025%, а в продукті сорту Б - 0,01%, а нелетучий залишок для сорту А дорівнює 0,03%, а для сорту Б - 0,1%.

Фреон-113 – безбарвна рідина зі слабким специфічним запахом, що використовується як теплоносій. Температура кипіння при тиску 760 мм рт.ст. дорівнює $47,6^\circ\text{C}$. Густина при 20°C дорівнює 1,57 г/см³.

Електропровідність $2,2 \cdot 10^{-13}$ (Ом·см)⁻¹. Діелектрична постійна 2,44. Фреон-113 не горючий, в суміші з повітрям не загорається і не вибухає, слабо токсичний. Кінцева концентрація в робочому приміщенні 7000 мг/м³. При дії високої температури може розкладатися з утворенням хлористого водню, фтористого водню, фосгену та інших фторвміщуючих продуктів.

Пропан C₃H₈ – газ, що містить 4% етан-етилену, 93% пропан-пропілену й 3% бутан-бутилену. Рідкий залишок при температурі –20°C становить 2об.%. Тиск насиченої пари при температурі –20°C дорівнює 1,6кгс/см², а при температурі +45°C – 16 кгс/см². Вміст сірководню в 100 м³ пропану не перевищує 5г. Молекулярна вага 44,09. Густина 2 г/см³. Температура плавлення при тиску 760 мм.рт.ст. дорівнює –187,6°C, а температура кипіння –42°C.

Бутан C₄H₁₀ – газ, що містить 4% пропан-пропілену, 93% бутан-бутилену й 3% пентан-амілену. Молекулярна вага 58,12. Густина 2,7 г/см³. Температура плавлення дорівнює –140°C, а температура кипіння –10°C. Рідкий залишок при +20°C дорівнює 2 об. %, а тиск насичених пар при +45°C дорівнює 4,2–5,0 кгс/см². Вміст сірководню в 100 м³ бутану не перевищує 5г.

Аміак рідкий NH₃ – газ, який застосовується у технологічних процесах виробництва напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Молекулярна вага 17,032. Густина 0,77 г/см³. Температура кипіння дорівнює 34°C. Вміст чистого аміаку в робочому продукті дорівнює 99,9%, волога не перевищує 0,1%, масло – 0,15 мг, а нелетучий залишок – 0,5мг. Продукт діє подразнюючи верхні дихальні шляхи й слизуваті оболонки очей. При попаданні на шкіру викликає опік. Суміші аміаку з повітрям вибухонебезпечні. Нижня межа вибуху відповідає 16,5 об. %. Гранично припустима концентрація в повітрі виробничих приміщень 20 мг/м³.

Вуглекислий газ CO₂ – рідина без запаху й смаку. Вміст двоокису вуглецю в робочому продукті коливається від 98 до 99,5%, а вологи – 0,1%. Температура сублимації дорівнює 78,5° С.

Гідразин (H₂N – NH₂)·H₂O – безбарвна гігроскопічна рідина, яка димить на повітрі і легко поглинає з повітря двоокис вуглецю і водню. Змішується з водою і спиртом, нерозчинний в ефірі і хлороформі, ядовитий. Молекулярна вага 50,06. Випускається двох марок: ЧДА і Ч, в

яких вміст чистого продукту дорівнює 99,5 і 99%, залишок після прожарювання не перевищує 0,005 и 0,02%, а кількість домішок у вигляді сульфатів, хлоридів, заліза і важких металів коливається від 0,001 до 0,005%.

Фтористий водень HF – безбарвна рідина з різким дратівливим запахом, що димить на повітрі й одержується при розкладанні плавикового шпату сірчаною кислотою. Молекулярна вага 20,006. Температура кипіння 19,5°C. Вміст чистого продукту 99,9%, волога не перевищує 0,08%, сірчистий газ – 0,01%, сірчана кислота – 0,05% і кремнієфтористоводнева кислота – 0,05%. Має високу токсичність. Гранично припустима концентрація фтористого водню в повітрі робочого приміщення 0,5 мг/м³.

11.6. МАСЛА, РІДИНИ Й ЗАМАЗКИ ДЛЯ ВАКУУМНОЇ ТЕХНІКИ

Виробництво напівпровідникових приладів і інтегральних схем тісно пов'язане з використанням вакуумної техніки. Для одержання низького вакууму (порядку 10⁻³ мм.рт.ст.) звичайно застосовують масляні механічні насоси, а для одержання високого вакууму (порядку 10⁻⁶ мм.рт.ст.) – масляні пароструминні. Масло, що заповнює баки, у яких розташовані статори механічних насосів, призначено для змащення й ущільнення зазорів між деталями ротора й статора, герметичності сальника вала й забезпечення надійності роботи випускного клапана. У пароструминному насосі масло нагрівається до температури випару, а масляна пара, що утворилася, служить носієм часток і молекул газу, що перебувають у робочому об'ємі вакуумної установки.

Крім масел у вакуумній техніці широко застосовують різні рідини й замазки. Вакуумні рідини використовують у паромасляних (дифузійних) насосах, якщо потрібно одержати високий вакуум у робочій камері, а вакуумні замазки – для одержання вакуумно-щільних рознімних частин установки, а також окремих елементів робочої

камери. Особливо часто вакуумні замазки застосовують у вакуумних установках, виконаних зі скла або скляних елементів.

Вибір тих або інших масел, рідин і замазок визначається їхнім застосуванням і регламентується технологічним процесом виробництва напівпровідникових приладів. Деякі матеріали взаємозамінні (так, у паромасляних насосах можуть бути використані вазелінове, силіконове або інше масло).

Масло ВМ-4 для форвакуумних насосів – рідина темно-коричневого кольору. Кінематична в'язкість при 50°C дорівнює 47–57 сст, а при 100°C – 8–11 сст. Коксівність не перевищує 0,2%, а зольність – 0,005%. Температура спалаху 206–213°C. Температура охолодження –15°C. Пружність пар при 20°C дорівнює $4 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.

Масла Д-1, ВМ-1 і ВМ-2 для високовакуумних насосів – безбарвні рідини, які виробляються з нафти. Кінематична в'язкість при 50°C дорівнює 65–69 сст. Зольність не перевищує 0,01%. Температура спалаху 234–248°C. Температура кипіння при залишковому тиску 0,01 мм рт. ст. дорівнює 140–150°C. Температура охолодження –11°C. Граничний тиск при 20°C масла ВМ-1 дорівнює $2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., а масла ВМ-2– $3,5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Пружність пар при 20°C від $4 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ мм.рт.ст.

Масла годинникові МБП-12, МЗП-6 і МЦ-3 – однорідні прозорі або ясно-коричневі рідини. Годинникове масло виготовляють із кісткового масла, змішаного з діоктилсебаціонатом або із фракцією вакуумної перегонки нафтових масел або з їхньою сумішшю. Кінематична в'язкість масла МБП-12 при 50° С дорівнює 19–22 сст, МЗП-6 –23–26 сст, а МЦ-3 –27–30 сст. Температурний робочий діапазон від –10 до +50°C. Випаровуваність не перевищує 0,2%. Розтікання 0,5%. Температура охолодження –20° С для масел МБП-12 і МЗП-6 і –15° С для МЦ-3.

Масло приладове – мінеральне масло сіркокислотного очищення, яке застосовується для змащування контрольно-вимірювальних приладів, що працюють при низьких температурах. Кінематична в'язкість при 50°C дорівнює 6,3–8,5 сст. Зольність не перевищує 0,005%. Температура спалаху 120°C. Температура охолодження –60°C.

Рідини ПЕС-В-1 і ПЕС-В-2 для дифузійних насосів – прозорі й нетоксичні суміші поліетилсілоксанів. Кінематична в'язкість від 40 до

52 сст. Пружність пари при 20°C не перевищує $5 \cdot 10^{-8}$ мм.рт.ст. для ПЕС-В-1 і 10^{-6} мм.рт.ст. для ПЕС-В-2. Граничний вакуум для ПЕС-В-1 дорівнює $2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., а для ПЕС-В-2 – $1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.

Кремнійорганічна рідина ПФМС-4 – безбарвна або жовтувата суміш поліметалфенілсилоксанів, що киплять при температурі вище 360°C при залишковому тиску не більше 0,2 мм.рт.ст., призначена для виготовлення термостійких мастил і масел, що працюють при високих температурах у якості теплопровідникових середовищ, а також у якості високотемпературної нерухомої фази в газорідинній хроматографії. При нормальних умовах нетоксична. Може використовуватися тривалий час при 300°C і короткочасно при 350°C. Середня теплоємність при температурах від 20 до 100°C дорівнює 0,37 ккал/г·град. Коефіцієнт теплопровідності при 50°C дорівнює 0,119 ккал/м·г·град. Температура охолодження –20°C. Випаровуваність при 300°C на протязі 30 г не перевищує 55%. Вміст кремнію 21,6-23,1 %.

Рідина ВКЖ-94 – прозора безбарвна кремнійорганічна рідина, призначена для високовакуумних насосів. Кінематична в'язкість при 50°C дорівнює 16–30 сст. Пружність пар при 20°C дорівнює $5 \cdot 10^{-8}$ мм.рт.ст. Температура кипіння при тиску пари $1 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. дорівнює 120–160°C. Граничний вакуум по іонізаційному манометру не нижче $2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Вміст кремнію 54–56%. Величина рН = 6÷7.

Вакуумне мастило – однорідна липка мазь від жовтого до темно-коричневого кольору з характерною для каучуку структурою, призначена для ущільнення скляних і металевих рухливих з'єднань вакуумних установок і складає з 15% натурального каучуку, 20% церезину й 65% продукту, отриманого після вакуумного розгону вазелінового медичного масла з кінематичною в'язкістю при 50°C у межах від 65 до 120 сст. і температурою спалаху не нижче 234°C. Температура каплепадіння 50°C.

Вакуумна замазка – однорідна пластична маса від жовтого до темно-коричневого кольору, призначена для ущільнення розбірних з'єднань вакуумних установок і складає з 11% вакуумного мастила, 9% церезину, 40% продукту, отриманого після вакуумного розгону вазелінового медичного масла й 40% каоліну.

11.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФАРБУВАННЯ Й МАРКУВАННЯ

Готові напівпровідникові прилади й інтегральні схеми фарбують і маркують. Фарбування надає приладам гарний вигляд, захищає корпуси від корозії й зовнішніх впливів, а також запобігає попаданню світла всередину корпусу через скляний ізолятор. Залежно від конкретного технологічного процесу фарбування може бути одношарове й багатшарове. У маркуванні, нанесеного на поверхню пофарбованого корпусу приладу фарбою інших кольорів (наприклад, на чорному тлі білою фарбою або на світлому – чорною), вказують тип приладу, дату його виготовлення й завод-виготовлювач.

Основною вимогою, пропонованою до матеріалів для фарбування напівпровідникових приладів і інтегральних схем, є їхнє гарне зчеплення з різними деталями корпусів (балонами, фланцями, ізоляторами, виводами й ін.). Фарбоване покриття не повинне відшаровуватися від корпусу й лущитися, а у вологій атмосфері – спучуватися й набухати. Крім того, фарбувальні матеріали повинні мати високий питомий опір (порядку 10^{13} – 10^{14} Ом·см), що дозволяє знизити поверхневі струми витoku приладів. Також, маркувальні фарби повинні давати чіткий розбірливий малюнок (літерний і цифровий), бути механічно міцними й витримувати багаторазове тертя м'якими матеріалами.

Грунтовки фенольно-формальдегідні – суспензії пігментів і наповнювачів лаку на основі синтетичних фенольно-формальдегідних смол з додаванням рослинних масел і розчинників. Грунтовки випускаються чотирьох марок: ФЛ-03-К (коричнева), ФЛ-03-ЧК (червоно-коричнева), ФЛ-03-Ж (жовта) і ФЛ-013 (коричнева), призначені для покриття металевих поверхонь деталей напівпровідникових приладів і наносяться тонким шаром у вигляді плівок, стійких до зміни температури від -50 до $+60^{\circ}\text{C}$. Для одержання робочої рідини з необхідною в'язкістю грунтовки розбавляють ксилолом або кам'яновугільним сольвентом. Час висихання грунтовок при 20°C не перевищує 2 г, а при 100 – 110°C – 35 хв.

Емаль НЦ-25 – розчин нітроцелюлози, смоли, пігменту, пластифікатора й диспергатора в суміші летучих органічних розчинників. Застосовується для фарбування попередньо заґрунтованих металевих поверхонь і сушиться при температурі не вище 60°C. Час висихання плівки емалі при 20°C дорівнює 1 г.

Емаль ЕП-51 – розчин алкідно-епоксидної смоли Е-30 і колоксиліну в суміші летучих органічних розчинників з додаванням пігментів і пластифікаторів. Призначена для захисту від корозії в атмосферних умовах попередньо заґрунтованих металевих поверхонь. Час висихання плівки емалі при 20°C дорівнює 3 г, а при 80°C – 1,5 г.

Емаль ЕП-933 – суспензія пігментів і наповнювачів у розчині епоксидної і низькомолекулярної смол у суміші органічних розчинників. Призначена для фарбування корпусів напівпровідникових приладів і захисту поверхні кристалів від зовнішніх впливів. Емаль складається із двох компонентів: колірної пасти й затверджувача в розчині органічних розчинників. Виготовляють емаль змішуванням пасти й стверджувача безпосередньо перед вживанням у співвідношенні 3:1. Плівка емалі має сірі кольори. Кінематична в'язкість емалі 15–20 сст. Вміст сухого залишку не перевищує 50%. Емаль стійка до зміни температури в межах від –60 до +125°C. Час висихання плівки емалі при 100°C дорівнює 2,5 г. Плівки стійкі до спирто-бензинової суміші в співвідношенні 1:2 при 22°C на протязі 2 г, а вологостійкість їх при відносній вологості 95–98% і температурі 40°C дорівнює 96 г.

Емалі ГФ-163 і ПФ-163 – суспензії пігментів у глифталевому або пентафталевому лаку з добавкою сикативу й розчинника. Призначені для фарбування напівпровідникових приладів, що експлуатуються всередині приміщень, а також в атмосферних умовах. Перед застосуванням емалі розбавляють до робочої в'язкості бензином. Час висихання емалі ГФ-163 при 150°C дорівнює 1,5 г, а емалі ПФ-163 при 100°C – 2,5 г. Плівки стійкі до впливу води й бензину при 18–22°C протягом 24 г, а також масла при 150°C протягом 20 г.

Маркувальна емаль ЕП-572 – суспензія пігментів у розчині епоксидної смоли Е-40 і органічних розчинників. Емаль випускається білого, червоного, жовтого, зеленого й чорного кольорів і призначена для маркування пластмасових, керамічних, металевих і скляних виробів. Комплектно з емаллю поставляють затверджувач – поліетиленполіамін,

що додають в емаль перед вживанням у співвідношенні на 100 г емалі 5 г поліетиленполіаміну. Час висихання плівки емалі при 60°C дорівнює 2 г, а при 140°C – 30 хв. Придатність емалі після додавання стверджувача 24 г. Міцність плівки на вигинання при товщині 10–20 мкм (температура сушіння 60°C, час сушіння 2 г) дорівнює 5 кгс/см².

Фарба маркувальна МК-25 – розчин ідітолу й спирторозчинного нігрозину в етиловому спирті. Застосовується для маркування напівпровідникових приладів і виробів електронної техніки; наноситься через трафарет або методом прокатки через гумовий штамп; випускається сіро-чорних кольорів. Час висихання при 18–23°C не перевищує 2 г. Після висихання фарба стійка до дії скипидару, уайт-спіриту, масла протягом 24 г.

Цапон-лаки – розчини нітроцелюлози в летучих органічних розчинниках з додаванням пластифікаторів. Для одержання кольорових цапон-лаків додають органічні барвники. Цапон-лаки застосовують у вигляді в'язких рідин, що не містять механічних домішок і пластівчастих часток. В'язкість цапон-лаків різних марок змінюється від 25 до 50 сст. Вміст сухого залишку становить 6%. Час висихання лаку не перевищує 20 хв. Температуростійкість лежить від –40 до +80°C.

Бакелітовий лак – прозорий розчин від червонуватого до червонобурих кольорів резольних смол в етиловому спирті. Залежно від вихідної сировини й умов переробки випускаються бакелітові лаки СКС-1 на основі трикрезолу; СБС-1 на основі фенольної фракції; СБС-1ФФ і ЕФ на основі фенолу, у яких вміст смоли дорівнює 50-70%. Швидкість полімеризації лаків СКС-1, СБС-1, СБС-1ФФ дорівнює 55–90 с, а лаку ЕФ-50–120 с. Вміст води в смолі не перевищує 5–70%. Температура розм'ягчення 60–75°C.

Літопон сухий – пігмент білого кольору, що складається з 28% сірчистого цинку 72%, сірчаноокислого барію і застосовується для виготовлення масляних і лакових фарб.

11.8. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПАКУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ

Готові напівпровідникові прилади й інтегральні схеми перед відправленням споживачеві підлягають ретельному пакуванню для захисту їх від ушкоджень при транспортуванні й зберіганні. Вироби паковують у папір, картон, поліетиленову плівку, целофан і вату. Упаковані матеріали, що безпосередньо стикаються з поверхнею корпусів напівпровідникових приладів, не повинні змінювати їхнього зовнішнього вигляду (зберігати якість фарбування й маркування), а також порушувати первісну форму приладів і їхніх зовнішніх виводів (згинати прилади й виводи). Крім того, вони повинні згладжувати зовнішні деформуючі навантаження, які виникають при транспортуванні готової продукції, і захищати готові прилади від впливу зовнішнього середовища (вологи, сонячної радіації, холоду й ін.).

Залежно від конкретних вимог пакувальні матеріали застосовують у різних сполученнях і комбінаціях. Так, одні прилади (наприклад, мікромодулі) спочатку пакують у поліетиленову плівку, а потім укладають у картонні коробки з ватою, інші (наприклад, діоди Д808, Д223 і т.д.) спочатку розміщують на картонній підставі, що має прорізи й гнізда, що потім поміщують у поліетиленовий пакет, а пакет – у картонну коробку з ватою. Таким чином, кожний клас напівпровідникових приладів і інтегральних схем вимагає певної технологічної послідовності проведення пакувальних операцій і застосування спеціального комплексу пакувальних матеріалів.

Папір пакувальний – водонепроникний, двохшаровий папір, призначений для пакування виробів і захисту їх від впливу вологи. Залежно від основи, з якої роблять папір (№ 1, № 2, № 3), його випускають трьох марок: А, Б і В у рулонах шириною 600, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 і 2000 мм. Паропроникність паперу при витримці в парах води при 22°C і відносній вологості 65% протягом 24 г дорівнює 25 г/м². Водонепроникність при висоті водяного стовпа 300 мм не менш 6 г. Маса 1 м² паперу марки А дорівнює 100–140Гм, марки Б–190–250Гм, а марки В – 200–280Гм.

Папір парафінований – м'який пакувальний папір, просочений парафіном, випускається марок БП-1 - БП-7. Для пакування напівпровідникових приладів найбільш часто застосовують папір БП-5. Кількість парафіну на папері не повинна, перевищувати 30–50% від маси чистого паперу. Паропроникність паперу протягом 24 г дорівнює 20–60 г/м². Вологість становить 4%.

Калька паперова натуральна – папір на основі сульфітної целюлози, що випускається марок А (для копіювання креслень тушшю) і Б (для електрофотографічного копіювання). Калька А поставляється в рулонах шириною 878 мм і довжиною, 40 і 100 м, а Б – у бобінах шириною 420 і 625 мм і діаметром 180–200 мм, а крім того, у вигляді листів з розмірами 440×640; 320×440 і 220×320 мм. Прозорість кальки 60%. Вологість не перевищує 6%. Число смітинок на 1м² не повинно перевищувати 150 шт.

Картон гофрований – склеєна комбінація із гладкого й гофрованого паперу. Призначений для виготовлення тари для транспортування напівпровідникових приладів, а також як пакувальний матеріал. Залежно від числа шарів гофрований картон виготовляють декількох марок: Д (двошаровий, що складається з одного гладкого й одного гофрованого шарів паперу), Т (тришаровий, що складається із двох зовнішніх гладких і одного внутрішнього гофрованого шарів паперу) і П (п'ятишаровий, що складається із трьох гладких – двох зовнішніх і одного внутрішнього й двох гофрованих – внутрішніх шарів паперу). Висота хвилі гофрованого шару паперу в картоні може бути двох видів: велика (від 4 мм і більше) і дрібна (від 1,8 до 3,5 мм). П'ятишаровий картон може мати змішані шари гофрованого паперу: один шар з великою хвилею, а інший – із дрібною. Гофрований картон повинен витримувати без утворення поверхневих тріщин і розшарування не менш 10 подвійних вигинань на 180°. Вологість картону не перевищує 12%.

Плівка поліетиленова – пакувальний матеріал, виготовлений з поліетилену низької щільності методом екструзії з наступним пневматичним розтяганням. Випускається поліетиленова плівка марок А і Б, які відрізняються межею міцності при розриві. Плівка А має межу міцності при розриві 120 кгс/см², а плівка Б – 100 кгс/см². Відносне подовження при розриві плівки А становить 300%, а плівки Б – 200%.

Морозостійкість плівки -60°C . Плівка, що випускається, має наступні розміри: товщину від 0,03 до 0,08, від 0,81 до 0,12, від 0,121 до 0,15 і від 0,151 до 0,2 мм, ширину 230 і 600 мм і довжину від 3 до 25 м.

Целюлозна плівка (целофан), застосовується для пакування, випускається залежно від фізико-механічних показників марок А і Б. Плівка марки А має велику величину розривного навантаження ($7,5 \text{ кгс/мм}^2$) у поздовжньому напрямку в порівнянні із плівкою марки Б (6 кгс/мм^2). У поперечному напрямку обидві марки целюлозної плівки мають розривне навантаження 3 кгс/мм^2 . Розривне подовження плівок у поздовжньому напрямку не перевищує 10%, а в поперечному 14%. Нормована вологість плівок 12%. Водопроникність протягом 24 с не перевершує $0,5 \text{ г/дм}^2$. Міцність термосклеювання 100 г .

Алігнін – тонкий крепірований папір шириною від 600 до 700 мм і довжиною від 600 до 2000 мм, що застосовується в якості пакувального матеріалу. При опусканні 1 м алігніну у воду він усмоктує до 12 мг води. Вологість не перевищує 6%. Алігнін містить від 0,4 до 1,0% попелу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які матеріали в напівпровідниковому виробництві прийнято називати допоміжними й для яких цілей їх використовують?
2. Які види азбестових матеріалів ви знаєте?
3. Назвіть марки дрібнозернистого графіту.
4. Які властивості вініпласту, фторопласту й поліетилену дозволяють використовувати їх у процесах виробництва напівпровідникових приладів?
5. Як маркують різні гази в балонах?
6. Які види вакуумних масел, рідин і замазок ви знаєте?
7. Які лакофарбові матеріали використовують для фарбування й маркування виробів напівпровідникової техніки?
8. Які матеріали використовують для пакування напівпровідникових матеріалів і інтегральних схем?

ДОДАТОК

Додаток містить виробничі рецепти і технологічні рекомендації для приготування самих різних допоміжних хімічних матеріалів, використовуваних переважно в інформаційній техніці. Враховуючи основне призначення додатку, в ньому приведені перш за все рекомендації, рецептура і технологічні інструкції, що дозволяють готувати і використовувати ці матеріали в умовах звичайної лабораторної, цехової і аматорської практики.

Всі виробничі рекомендації складені так, щоб необхідний матеріал виходив для твердих матеріалів в кількості 1 кг, а для рідких 1 л. Це спрощення усуває перерахунок при приготуванні великих і менших порцій.

Описані рецепти, в більшості випадків використані у виробництві, вимагають тільки найпростіших лабораторних і цехових пристосувань. Рекомендації вибрані так, щоб у більшості виробничих процесів не було необхідності в складних і дорогих приладах або апаратах. Необхідне устаткування і пристосування напевно знайдуться в кожній технологічній або хімічній лабораторії або експериментальному цеху, а також в майстрових любительських технічних кружків.

Основним пристосуванням є точні лабораторні ваги, на яких зважуються всі необхідні складові частини. Для цього достатні звичайні лабораторні ваги до 500 або 1000 г. Кількість рідини краще всього відмірювати в циліндрових скляних мензурках, а їх щільність вимірювати ареометрами різних діапазонів.

Розчинення, кип'ятіння і всякий нагрів рідин проводяться в більшості випадків у лабораторному посуді з хімічного скла, звичайних (конічних) колбах, стаканах і широких пробірках. Пастоподібні маси розмішуються, нагріваються і випаровуються у фарфорових або емальованих випарних чашках або в залізному, латунному і неіржавіючому посуді. Порошкові складові частини можна розмішувати

і розтирати в тонкі порошки у фарфорових або скляних ступах товкачами, тверді матеріали можна дробити в металевих ступах.

Нагрівання звичайно проводиться над газовим пальником на металевому триножнику або на кухонній газовій або електричній плиті із закритою спіраллю. Скляні посудини захищаються від прямої дії полум'я підкладеним азбестовим папером, армованою дротяною сіткою.

Для травильної, окислюючої, гальванічної, металізуючої і інших ванн при малому об'ємі робіт використовуються скляні, фаянсові, фарфорові ванни, великі кристалізаційні чашки і стакани.

Рідини фільтруються в більшості випадків звичайним фільтрувальним папером, бавовняною або скляною ватою у скляних воронках, закріплених в лабораторних штативах над збираючою посудиною. Для перемішування найчастіше використовуються скляні, металеві, а іноді і дерев'яні палички або мішалки з пластмас. Пастоподібні матеріали можна розмішувати фарфоровими товкачами, мішалками і шпателями.

Матеріали плавляться і обпалюються в спеціальних плавильних тиглях з фарфору, кераміки, шамота, сталі, графіту і т.д. над газовим пальником. Якщо температура недостатня, використовується газова або електрична плавильна піч. З розжареними тиглями маніпулюють за допомогою довгих хімічних залізних кліщів.

Новодур – фірмова назва удароміцного сополімера стиролу з акрилонітрилом і бутадіен-акрилонітрильним каучуком (ФРН).

ЗАСОБИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

ТВЕРДІ І ПОРОШКОВІ ЗАСОБИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛІВ

1. Твердий універсальний засіб

У великій фарфоровій ступці добре розтерти (з 600 мл води):

120 г декстрину

400 г тонко розмолотої крейди

60 г вуглекислого магнію

140 г кремнезему.

Після ретельного розтирання суміші додати у форму (бруски, кубики), які висушити і скласти.

2. Твердий мильний універсальний засіб

У широкій фарфоровій чашці при нагріванні розчинити в 100 мл

води 600 г ядерного мила і після повного розчинення додавати частинами при безперервному перемішуванні:

100 г тонко розмеленої крейди

60 г паленої магнезії

40 г винного каменя (виннокислого кислого калію).

Добре розмішану масу розлити у форми і після охолодження розрізати на шматки потрібної форми.

3. Твердий мильний засіб для алюмінію

У фарфоровій чашці розчинити при нагріванні в 100 мл води 500 г мила. Потім додати:

60 г окислу магнію

60 г окислу кремнію

60 г кислоти винної

60 г порошкової крейди.

Ретельно розім'яти, дати суміші охолонути і потім розрізати на шматки потрібної величини.

4. Твердий мильний засіб для алюмінію

У широкій фарфоровій чашці розчинити при помірному нагріванні приблизно в 150 мл води 600 г ядерного мила. Після розчинення додати наступну суміш, яку потрібно наперед приготувати в ступі:

80 г кислоти лимонної

70 г окислу магнію

80 г вуглекислого кальцію осадового

60 г землі, інфузора.

Добре перемішати нагріту суміш і розлити у форми або чашки, де дати охолонути.

5. Твердий мильний засіб для срібла

У широкій фарфоровій або емальованій чашці розчинити при нагріванні в 100 мл води 300 г білого мила. В одержаний розчин додати по частинах:

150 г кислоти щавлевої

500 г вуглекислого кальцію.

Суміш добре розтерти до отримання однорідної маси, якій дати остигнути і надати потрібну форму.

6. Твердий мильний універсальний засіб для металів

У широкій фарфоровій чашці розчинити при нагріванні в 100 мл

води 850 г ядрового мила. Після розчинення додати:

80 г окислу заліза і 20 г амонію вуглекислого.

Після перемішування і охолодження масу розрізати на шматки потрібної форми.

7. Твердий універсальний засіб для металів

На помірному вогні розплавити:

500 г олеїну

120 г стеарину.

Після перемішування додати в гарячу суміш 380 г кремнезему, знову розтерти, розлити у форми або надати потрібну форму вручну і дати охолонути.

8. Порошок для очищення алюмінію

У ступі розмішати:

400 г окислу магнію

600 г крейди тонкого помелу.

Добре розтерту суміш просіяти через дрібне сито.

9. Порошок для очищення срібла

У ступі добре розтерти:

780 г кремнезему,

100 г крейди тонкого помелу,

120 г пігменту червоного,

Після ретельного перемішування порошкову суміш просіяти через дрібне сито.

10. Порошок для очищення нікелю

У фарфоровій ступі добре розмішати і розтерти:

450 г кремнезему,

170 г окислу магнію,

380 г пігменту червоного.

Одержаний порошок після перемішування просіяти через дрібне сито.

11. Порошок для очищення міді і латуні

У ступі ретельно розтерти і розмішати:

400 г винного каменю

200 г пігменту червоного

400 г кремнезему.

Готовий порошок просівається через дрібне сито.

12. Порошок для очищення міді

У фарфоровій ступі розмішати:

400 г порошкового кремнезему,

300 г сірчанокиислового натрію

200 г землі, інфузора

100 г гіпсу паленого порошкового.

Порошок ретельно перемішати і розтерти, після чого розфасувати в добре закриті жерстяні банки або пляшки. При очищенні мідних деталей, виробів або посуду в порошок додається невелика кількість води.

РІДКІ І ПАСТОПОДІБНІ ЗАСОБИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛІВ

13. Рідкий універсальний засіб

У фарфоровій чашці розмішати:

300 г відмученої крейди і 30 г олеїну. При безперервному розмішуванні додати 300 мл спирту етилового денатурованого.

У суміш додати 150 мл води і 150 мл аміаку (25%).

Все знову добре перемішати і перелити в бутиль з широким горлом. Перед застосуванням необхідно суміш знову добре перемішати.

14. Рідкий універсальний засіб

У широкій фарфоровій чашці розчинити в 600 мл води, нагрітої до 70° С, при постійному перемішуванні:

25 г кислоти щавлевої

25 мл спирту етилового денатурованого

360 мл аміаку (4%-ного)

65 г олеїну.

У готовий розчин додати 150 г каоліну і 150 г кремнезему. Все добре розмішати і злити в бутиль. Перед застосуванням склад необхідно добре розмішати.

15. Рідкий засіб для міді і латуні

У 800 мл води розчинити 60 г щавлевої кислоти. Після повного розчинення додати 150 г землі, інфузора тонкого помелу, і все добре розмішати.

16. Рідкий засіб для срібла

Дуже ефективний засіб для очищення срібних або посріблених деталей:

860 мл води

80 г тіомочевини

10 г змочувача (Syntaron L).

Після повного розчинення невеликими частинами при безперервному перемішуванні додати 60 г концентрованої соляної кислоти. Готовому розчину дати відстоятися і після освітлення злити в бутлі.

17. Пастоподібний засіб для кольорових металів

У широкій фарфоровій чашці розплавити:

100 г парафіну

200 г олеїну

200 г жиру тваринного.

Після розплавлення суміші, частинами додати при безперервному перемішуванні 500 г осадового вуглекислого кальцію. Однорідну пастоподібну масу перелити в банки з широким горлом.

18. Пастоподібний засіб для сталі

У стакані спочатку змішати:

36 г масла талевого

36 г скипидару

38 г аміаку

360 мл води.

Готовий розчин перелити в ступу і розтерти з наступною сумішшю:

120 г вуглекислого кальцію

200 г тонкого карбїду кремнію

120 г тонкого скляного порошку

80 г порошку графіту.

Добре розім'яту пасту зберігати в банках з широким горлом.

19. Універсальна паста для очищення металів

У фарфоровій чашці розтерти:

500 г технічного вазелїну

100 г гасу

200 г порошку крейди

200 г кремнезему

100 г порошку пемзи.

Готову пасту зберігати в скляних або жерстяних банках.

20. Універсальна паста для очищення металів

У широкій фарфоровій чашці розплавити:

150 г олеїну

40 г стеарину

50 г церезину.

У розплавлену і перемішану суміш додати 300 г технічного вазеліну, і суміш ретельно розтерти. Всипати по частинах 300 г пороша крейди і 200 г кремнезему. Все знову ретельно перемішати до отримання абсолютно однорідної пасту. Одержану пасту перелити в нагрітому стані в посуд з широким горлом.

21. Універсальна паста для очищення металів

У 250 мл води розмішати 200 г ядерного мила і 20 г картопляної муки до отримання однорідної маси. Потім по частинах при безперервному перемішуванні всипати 400 г тонко розмеленого порошку пемзи, 80 г тонкого карбїду кремнію і 80 г пігменту червоного. Знову розтерти в ступі. Готову пасту зберігати в бутлі з широким горлом або жерстяній банці.

ЗАСОБИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СКЛА, КЕРАМІКИ І ФАРФОРУ

Скло є одним з основних матеріалів при виробництві електричних ламп, електронних приладів, кінескопів; воно використовується також як ізоляційний матеріал, а в хімічних і вакуумних лабораторіях є найпоширенішим матеріалом, який служить для виготовлення різних деталей, пристроїв, приладів, лабораторного посуду і т.п. Також широко застосовуються в інформаційній техніці кераміка і фарфор. Оскільки в цій галузі промисловості якість виробу особливо сильно залежить від чистоти використаних матеріалів, перед застосуванням необхідно скляні, керамічні і фарфорові вироби ретельно очистити від пилу і жирних забруднень.

Для знежирення найчастіше використовуються органічні розчинники:

- чистий бензин
- тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець)
- трихлоретилен
- ацетон
- ефір

– хлороформ.

При роботі необхідно дотримувати вимоги безпеки, оскільки розчинники дуже вогненебезпечні та небезпечні для здоров'я.

Якщо деталі і вироби з скла, кераміки і фарфору не дуже забруднені, то досить використовувати один з наступних засобів:

а) етиловий спирт з невеликою кількістю аміаку

б) водні розчини:

– тринатрійфосфату з невеликою кількістю синтетичного миючого засобу

– вуглекислого натрію кристалічного

– біхромату натрію або балія

– марганцевокислого калію

– хлорату калію

– хлорнокислого калію

– кислоти оцтової (8–10%-ний розчин)

– різних синтетичних миючих засобів

Краще всього жирні забруднення віддаляються зануренням у свіжу хромовосірчану кислоту, яку готують розчиненням 10 г біхромату калію в 1 л концентрованою сірчаною кислотою. Знежирені і ретельно очищені деталі обполіскують дистильованою водою і сушать в електричній сушарці. При роботі з кислотами необхідно дотримувати вимоги безпеки і користуватися захисними гумовими рукавицями, гумовими фартухами і окулярами або щитками для захисту обличчя.

Плями і місцеві забруднення можна видалити із скла, кераміки або фарфору протиранням наступними засобами:

22. 10–30%-ний розчин перекису водню (густина розчину залежить від ступеня забруднення)

23. Водний розчин

150 г вуглекислого натрію кристалічного,

60 г гіпохлорита кальцію,

5 г щавлевокислого калію,

1000 мл води.

24. Водний розчин

250 г гіпохлориту натрію,

1 000 мл гарячої води.

25. Розчин для очищення

50 г хлорного вапна

50 г вуглекислого калію або натрію

1 250 мл води.

Після розчинення поставити на 2–3 дні для осадження. Чистий зеленуватий розчин відокремити від опадів і перелити в бутлі з притертою пробкою.

26. Пастоподібна суміш

50 г кремнезему

100 г мучної крейди

розтерти в ступі з водою до необхідної густини.

27. Пастоподібна суміш

250 г вуглекислого кальцію

500 мл денатурованого етилового спирту

100 мл води

100 мл аміаку.

Вказаними засобами можна також очистити великі скляні і фарфорові плити, пластини і гладкі поверхні різних деталей і конструктивних елементів.

РОЗЧИНИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ІРЖІ

Враховуючи, що іржа з масляними та іншими забрудненнями, що покривають залізні і сталеві деталі, погано очищається механічним шляхом (особливо на профільованих поверхнях), застосовують спеціальні хімічні засоби, які не тільки видаляють іржу, але одночасно знежирюють, труять і пасивують поверхню металу.

28. Промислова суміш В для зняття іржі

Суміш досить широко застосовується і містить, головним чином, фосфорну кислоту, сполука, мочевино-формальдегідів, і етиловий спирт. Видалення іржі цим розчином проводять зануренням або обприскуванням. Робоча температура нормальна (біля 20° С) або для прискорення процесу збільшується до 30–40°С. Видалення іржі відбувається за 5–40 хв. Очищені деталі сушать. На металевій поверхні залишається захисна фосфатна плівка.

Нижче вказані інші суміші для видалення іржі, які легко приготувати.

29. Розчин для видалення іржі

1 000 мл води

15 г концентрованої фосфорної кислоти

4 г бутилового спирту.

Склад наносять на забруднені місця і залишають до висихання.

Потім деталь очищають щіткою. Водою обмивати не потрібно.

30. Розчин для видалення іржі

Спочатку готується розчин:

680 мл води

160 мл спирту етилового денатурованого

60 г емульгатора.

Після ретельного перемішування додають 200 г концентрованої фосфорної кислоти. Поверхню деталі протирають цим розчином, поки вся іржа розчиниться. Потім поверхню обмивають теплою водою і на очищену поверхню наносять пасивуючу суміш.

31. Пасивуюча суміш

60 г таніну

200 г аміаку концентрованого,

780 мл води.

Після пасивації деталь витирають і сушать (гарячим повітрям).

32. Розчин для видалення іржі

1 000 мл води,

15 г кислоти винної

280 г кислоти фосфорної концентрованої. Після зняття іржі деталь потрібно промити водою і висушити. Робоча температура ванни біля 20° С.

33. Розчин для видалення іржі

340 мл кислоти соляної концентрованої

660 мл води

4 г інгібітора (дибутилсульфіду).

Ця суміш особливо придатна для очищення внутрішніх стінок і частин металевих посудин, трубок, казанів і т.п. Деталі знежирюються при постійному русі (перемішуванні) розчину. Після закінчення робіт розчин виливається з посудини, та прополіскується водою. Робоча температура суміші біля 20° С.

34. Розчин для видалення іржі

1 000 мл води

6 г азотнокислого калію

3 г хромового ангідриду

285 г кислоти фосфорної концентрованої

12 г кислоти винної

8 г фосфату цинкового

3 г тіомочевини.

Після повного розчинення додають 6 г ізопропилового спирту. Готовий розчин також знежирює і пасивує очищені поверхні. Робоча температура 60–80° С. Деталі після знежирення необхідно промити водою і висушити.

35. Розчин для видалення іржі

1000 мл води

280 г кислоти фосфорної

30 мл спирту бутилового

120 мл спирту етилового денатурованого,

1 г гідрохінону.

Видалення іржі проводять при звичайній температурі. Очищені предмети необхідно обмити водою і висушити.

36. Розчин для видалення іржі

Цей широко вживаний розчин містить:

30–35% кислоти фосфорної,

2% спирту бутилового,

68–63% води.

Деталі після видалення іржі, при звичайній температурі обмивають водою і сушать.

ПОЛІРУВАЛЬНІ ЗАСОБИ ДЛЯ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ

ПОЛІРУВАЛЬНІ ЗАСОБИ ДЛЯ МЕТАЛІВ

37. Суміш для полірування кольорових металів

Для полірування деталей з міді, латуні, бронзи і т.д. краще всього приготувати наступну суміш:

260 г емульсивного масла (Hydrol, Simplicin)

480 мл. води

100 г меленої пемзи (найтоншої) або землі, інфузора

60 г аміаку концентрованого.

38. Суміш для полірування, латуні

Для приготування суміші розплавити:

12 г озокериту

430 г стеарину.

Після повного розплавлення і ретельного перемішування додати 400 г віденського вапна і 158 г закису-окислу заліза. Знову розмішати до отримання однорідної пасти, яку розлити в паперові форми (у вигляді стрижнів). Після твердіння суміш залишити в паперовій упаковці, яка при використанні поступово відривається.

39. Суміш для полірування нікелю

У фарфоровій чашці або стакані розплавити:

400 г стеарину

20 г озокериту.

У розплавлену масу додати 560 г віденського вапна і 20 г лікоподію. Після ретельного перемішування гарячу масу розлити в паперові форми.

40. Суміш для полірування цинку

У фарфоровій або емальованій чашці розплавити:

680 г вазеліну технічного

120 г стеарину

120 г озокериту.

Після розплавлення додати 80 г закису-окислу заліза і розмішати. Оскільки суміш дуже м'яка, вона розливається в металеві або скляні банки з широким горлом.

41. Суміш для полірування алюмінію

У ступі розтерти:

160 г стеаринового масла,

160 г білої глини (ретельно розмеленої),

680 г землі, інфузора.

Після утворення однорідної напівтвердої маси пасту помістити в скляні або жерстяні банки з широким горлом.

42. Суміш для полірування сталі і хрому

Цю дуже ефективну суміш можна використовувати також для деталей з неіржавіючої сталі. Спочатку розплавити:

60 г парафіну

380 г стеарину.

У одержаній масі по частинах розмішати 560 г хромового ангідриду. Густину можна підібрати додаванням невеликої кількості технічного вазеліну. Після ретельного перемішування однорідну пасту в гарячому вигляді розлити в паперові форми, які служать обгорткою.

43. Суміш для полірування сталі і хрому

Паста, яку можна застосувати і для притирання деталей, виготовляється наступним способом. У широкій чашці або емальованій посудині розплавити:

30 г гасу

160 г стеарину

100 г вазеліну технічного.

Після ретельного перемішування в розплавлену суміш додати невеликими порціями 710 г карбиду кремнію (дуже тонкого) і суміш розтирати до тих пір, поки вийде абсолютно однорідна паста. Пасту в гарячому вигляді перелити у форми.

ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ ХІМІЧНИМ СПОСОБОМ У ВАННАХ

Ефекту полірування металів можна досягти хімічним способом, тобто простим зануренням в спеціальні ванни без застосування електричного струму. При невеликих масштабах для цих ванн використовуються лабораторні скляні або фарфорові стакани і ванни. Великі ванни виготовляються із спеціальних сталей.

44. Полірувальний розчин

920 г кислоти фосфорної концентрованої,

60 г кислоти азотної концентрованої,

20 г азотнокислого натрію

1 г азотнокислої або сірчанокислої міді

0,1 г змочувача (Syntaron CP або Neokal).

Робоча температура ванни 90–100°C

При поліруванні, яке протікає від 0,5 до 4 хв, виділяється велика кількість задушливої і отруйної пари. Тому до ванн необхідна ефективна витяжна вентиляція.

45. Полірувальний розчин

700 мл кислоти фосфорної концентрованої

100 мл кислоти азотної концентрованої
200 мл кислоти сірчаної концентрованої
1 г сірчаної кислоти або азотної кислоти міді.

Робоча температура ванни від 100 до 110° С. Робочі умови такі ж, як і в попередньому рецепті. Обидва розчини особливо добре полірують алюміній і його сплави. Ці розчини можна використовувати і для інших металів, проте за інших робочих умов (час полірування, температура).

ПОЛІРУВАННЯ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ СПОСОБОМ

Дуже добре металеві деталі поліруються електролітичним способом в спеціальній ванні за допомогою електричного струму. Для цього використовується постійний струм. Предмети для полірування підвішуються у ванні, як аноди.

46. Полірування сталі, заліза і його сплавів

У скляному або фарфоровому посуді приготувати наступний розчин:

300 мл кислоти сірчаної концентрованої
600 мл кислоти фосфорної концентрованої
100 мл води.

Температура ванни підтримується біля 70° С, щільність струму 60–70 А/дм². Полірування триває 1–5 хв. Відполіровані деталі після витягання з ванни промити в проточній воді, занурити в 10%-ний розчин вуглекислого натрію і знову промити в проточній воді. Сушити в струмені теплого повітря.

47. Полірувальний електроліт

150 г хромового ангідриду
840 мл кислоти оцтової крижаної
42 мл води.

Розчин нагрівати до температури 70°С, поки повністю розчиниться хромовий ангідрид. Готовий розчин остудити. Робоча температура ванни 17–19° С, щільність струму від 0,09 до 0,14 А/дм² при напрузі близько 20 В, полірування закінчується за 4–6 хв.

48. Спеціальний полірувальний електроліт для сталевих деталей

Електроліт особливо придатний для усунення шорсткості, для підготовки поверхні під покриття з твердого хрому і т.п. Він містить

460 г кислоти фосфорної, насиченої додатково фосфорним ангідридом, 360 г кислоти етилосірчаної. Кислоти змішати при температурі біля 250° С (нагрів 12–15 хв). Потім додати 10 г кислоти дисульфобензойної, розчиненої в 80 г спирту етилового денатурованого, і 60 мл води і ретельно розмішати. Робоча температура ванни не більше 55°С, щільність струму від 10 до 100 А/дм² при напрузі 10 В. Час полірування в цій ванні коливається від 1 до 22 хв залежно від температури, щільності струму і розмірів деталей. Найсприятливіші умови – при температурі 25–28°С і щільності струму 20 А/дм². Полірування закінчується через 12 хв.

49. Універсальний полірувальний електроліт

У цьому електроліті можна полірувати, окрім сталевих і залізних, також хромові, кадмієві, свинцеві, кобальтові, алюмінієві та інші предмети.

Для приготування електроліту 185 мл кислоти хлорної по частинах влити при постійному перемішуванні і охолодженні в 765 мл ангідриду кислоти оцтової. Температура не повинна перевищувати 30°С, готовому розчину дати відстоятися 24 години.

Максимальна робоча температура ванни 30° В, щільність струму 4,5–12 А/дм² при напрузі 50 В. Полірування закінчується через 10–12 хв. Рекомендується в свіжій ванні відполірувати спочатку декілька предметів з алюмінію, після часткового насичення розчину алюмінієм можна упевнено полірувати решту металів.

Враховуючи склад (небезпека вибуху), рекомендується використовувати електроліт лише в невеликих кількостях і у жодному випадку не у виробничих приміщеннях.

50. Універсальний полірувальний електроліт

Універсальний електроліт для полірування металевих деталей готується в лабораторних масштабах в скляному або фарфоровому посуді, а у виробничих умовах – у ваннах, виготовлених із стійкої сталі. Емальовану посуду застосовувати не можна із-за руйнування емалі гарячою фосфорною кислотою.

Електроліт для полірування має наступний склад:

1 000 мл кислоти фосфорної концентрованої

150 г хромового ангідриду.

Як катод використовуються смуги або стрижні з тієї ж сталі, з якої

виготовлена ванна, або з чистого алюмінію. Для збільшення терміну служби ванни рекомендується вкласти катоди в керамічні діафрагми, які наповнити фосфорною кислотою (наступить катодне відновлення хромової кислоти до Cr). Площа катодів повинна бути якомога менше. Робоча температура ванни коливається при отриманні нормального блиску від 100 до 110° С. Високий блиск виходить при температурі від 80 до 95° С. Щільність струму для нормального блиску 20–40 А/дм², для високого блиску 80–100 А/дм². Напруга, необхідна для нормального блиску, 20–22 В, для високого блиску 30–35 В. Нормальний блиск виходить за 1–2 хв, високий блиск за 30–60 сек.

Електролітичне полірування необхідно проводити у вентиляваному приміщенні (витяжній шафі) або при використанні витяжних пристроїв, сполучених з верхньою кромкою ванни.

Описаний полірувальний електроліт можна використовувати для самих різних металів. У алюмінію і його сплавів рекомендується негайно після полірування провести електролітичне оксидування, забарвлення і остаточне покриття поверхні. Цим способом утворюється стійке поверхнєве покриття.

51. Полірувальний електроліт для неіржавіючої сталі

Дуже добре зарекомендував себе електроліт для полірування деталей з неіржавіючої сталі, який має наступний склад:

370 мл кислоти фосфорної концентрованої

560 мл гліцерину

70 мл води.

Робоча температура ванни 100–120° С, щільність струму 80–160 А/дм². Полірована поверхня утворюється протягом 5–10 хв.

52. Полірувальний електроліт для промислового застосування

200 г кислоти сірчаної концентрованої

575 г кислоти лимонної,

225 мл води.

Робоча температура ванни 65–95° С, щільність струму 10–15 А/дм². Полірована поверхня утворюється за 1–10 хв.

53. Полірувальний електроліт

260 г кислоти сірчаної концентрованої

620 г кислоти ортомиш'якової

120 мл води.

Робоча температура біля 60° С, щільність струму 10–50 А/дм².

54. Полірувальний електроліт для міді і її сплавів

Добрі результати досягаються при застосуванні рецепту 50. Для деяких видів мідних і латунних виробів достатній розчин 900 г ортофосфорної кислоти в 1 000 мл води. При напрузі 1,5 В час полірування дорівнює 15–30 хв. Якщо підвищити напругу 19,5 В щільність струму до 40 А/дм², то полірування закінчується через 5 хв.

55. Полірувальний електроліт для міді та її сплавів

1 000 мл води

10 г кислоти сірчаної концентрованої,

12,5 г кислоти оцтової,

12,5 г ангідриду хромового,

37,5 г двохромовоокислого натрію.

Робоча температура електроліту 60–75° С, щільність струму 25–50 А/дм².

56. Полірувальний розчин для алюмінію

Для алюмінію і його сплавів придатні універсальні електроліти, приготовані за рецептами 49 і 50. Рекомендується також електроліт, що містить:

576 мл спирту етилового денатурованого,

40 г хлористого алюмінію безводного

180 г хлористого цинку безводного,

64 г спирту бутилового нормального,

128 мл води.

Полірування проводиться при напрузі 20–24 В. Рекомендується через 1 хв деталь з ванни вийняти (при цьому порушується пасивація) і знову занурити, повторивши це протягом полірування кілька разів.

57. Комбіноване полірування алюмінію двома електролітами

Алюміній полірують спочатку в 2,5%-ному розчині борофторо-водню при температурі не більше 30° С і щільність струму 1–2 А/дм². Через 5–10 хв деталь виймають з ванни, добре промивають і проводять анодне окисдування в 7%-ному розчині сірчаної кислоти при щільності струму близько 1,25 А/дм². Після промивання в холодній проточній воді виріб занурюють в гарячу воду.

58. Полірувальний електроліт для нікелю і його сплавів

Для цих металів можна використовувати універсальний полірувальний електроліт або спеціальний електроліт, який має такий склад:

765 мл ангідриду кислоти оцтової

185 мл кислоти хлорної

50 мл води.

Робоча температура ванни 22–30° С, щільність струму 5–30 А/дм² при напрузі близько 19 В.

59. Полірувальний електроліт для срібла

Краще всього для цього підходить лужний полірувальний електроліт складу:

30 г ціаністого срібла

37 г ціаністого калію

1 000 мл води.

Робоча температура біля 20° С.

ПОЛІРУВАЛЬНІ ЗАСОБИ ДЛЯ ПЛАСТМАС**60. Полірування органічного скла**

При поліруванні можна використовувати звичайні матерчаті круги діаметром 25–300 мм і шириною 20–30 мм, вживані в заводській практиці; швидкість обертання 1–400 об/хв. Полірувальні круги повинні бути виготовлені з високоякісної саржі. На них наносяться тверді типи полірувальних паст. Сильно подряпані деталі і вироби спочатку потрібно відшліфувати (напилком, наждачним папером, на шліфувальному верстаті). При поліруванні необхідно уникати перегріву, а тому полірування проводиться з перервами, щоб поліровані поверхні охолодилися.

Невеликі деталі в любительській практиці можна полірувати віденським вапном або відмученою крейдою. Ці порошкові матеріали потрібно розмішати з водою до консистенції рідкої кашки, яка наноситься фетром, ватою або фланеллю на поліровані поверхні. Поверхні поліруються при періодичному змочуванні. Аматори застосовують для цієї мети також зубні пастки, які містять поліруючі складові частини.

61. Полірування полівінілхлориду

Твердий не пом'якшений полівінілхлорид (вініпласт) полірують матерчатими, повстяними або ганчірковими кругами. Використовуються круги діаметром 200–250 мм із швидкістю обертання 2 000 об/хв. Для полірування нерівних поверхонь можна використовувати круги шириною 60–100 мм, для невеликих поверхонь досить ширини 40 мм.

Для полірування на круг наноситься тверда полірувальна паста або твердий віск, і полірований предмет злегка притискається до круга.

Високий блиск при остаточному поліруванні досягається короткочасним поліруванням на матерчатому крузі без пасти.

Пластифікований полівінілхлорид можна відполірувати між двома скляними або металевими (хромованими) плитками, що нагріваються, при температурі 140–160° С і дуже слабкому тиску протягом 5–10 хв.

62. Полірування пластмас з акрилових смол

Відливання і деталі з акрилових смол полірують в мокрому вигляді віденським вапном або відмученою крейдою, а також полірувальними пастами, що наносяться на повстяні або матерчаті круги.

63. Полірування твердого поліаміду

Поліамідні деталі поліруються аналогічно деталям з твердого поліхлорвінілу згідно рецепту 61.

64. Полірування поліефірних смол

Деталі з поліефіру можна добре відполірувати аналогічно деталям з органічного скла або відливанням з акрилових смол згідно рецептам 60 і 62.

ЗНЕЖИРЮЮЧІ ЗАСОБИ

ХІМІЧНЕ ЗНЕЖИРЕННЯ

Очищення деталей і виробів від жирів відноситься у заводській і лабораторній практиці до найзвичайніших операцій і в більшості випадків проводиться за допомогою різних хімічних речовин. Це – органічні розчинники або лужні розчини, а також комбіновані засоби промислового випуску.

65. Знежирення у ваннах з розчинниками

Сильно забруднені деталі і вироби можна грубо знежирити

промивкою в солярці, дизпаливі або скипидарі. Після цього знежирення деталі промивають у технічному бензині, технічному бензолі, ксилолі або толуолі. Ці розчинники придатні для основного очищення у звичайній заводській практиці і для деталей, які будуть потім, наприклад, піддаватися механічній обробці.

Ретельне і остаточне знежирення досягається зануренням або промивкою в чистому бензині, трихлоретилені або тетрахлоретані (чотирихлористому вуглеці).

Недоліком цих хімікалій є їх вогнебезпечність і вибухонебезпека (бензин, бензол, ксилол, толуол) і отруйність пари (трихлоретилен, тетрахлорметан, бензин, бензол, ксилол, толуол). Тому з ними дозволяється працювати тільки в окремих, добре вентильованих приміщеннях.

66. Знежирення в лужних ваннах

Лужні знежирюючі засоби промислового випуску мають позначення:

Алкон S – для знежирення сталі

Алкон DL – для знежирення кольорових металів, легких металів і їх сплавів.

Розчини цих засобів застосовуються в гарячому вигляді, причому рекомендується перемішування розчину або рух знежирюваних деталей. Лужні знежирюючі засоби можна, крім того, приготувати за такими рецептами.

67. Лужний розчин для сталі і чавуну

У воді розчинити:

200 г їдкого натру

500 г рідкого скла

280 г фосфату натрію (кристалічного)

30 г змочувача (Syntaron CP).

Розчин доповнити водою до об'єму в 1 л. Одержаний концентрований розчин в практичному використанні розбавляти у відношенні від 1 : 10 до 1 : 30.

68. Лужний розчин для сталі

Приблизно в 600 мл води розчинити:

15 г фосфату натрію (кристалічного)

35 г рідкого скла

2 г змочувача (Syntaron CP).

Розчин доповнити водою до об'єму в 1 л.

69. Лужний розчин для міді і її сплавів

У воді розчинити:

35 г їдкового натру,

62 г натрію вуглекислого безводного,

14 г фосфату натрію (кристалічного),

6 г змочувача.

Розчин доповнити до об'єму в 1 л.

70. Лужний розчин для кольорових і легких металів

600 г рідкого скла

200 г натрію вуглекислого безводного

180 г фосфату натрію (кристалічного)

20 г змочувача (Syntaron CP).

Для знежирення кольорових металів застосовується 5–8%-ний розчин цього концентрованого розчину, для знежирення легких металів 2–4%-ний розчин.

71. Розчин для кольорових і легких металів:

26 г рідкого скла

8 г фосфату натрію

4 г натрію вуглекислого безводного.

Все розчинити у воді і доповнити до об'єму в 1 л.

72. Знежирення в емульсивних ваннах

Емульсивні ванни є по суті емульсивними сумішами органічних розчинників і води, в які додається емульгатор, що перешкоджає відділенню емульсивного розчину. Ці розчини дешеві, ефективні і не мають недоліків ванн з органічних розчинників. Проста емульсивна ванна містить:

800 г гасу

40 г триетаноламіну

70 г кислоти олеїнової

10 г трикрезолу.

При застосуванні розчин розбавляється водою у відношенні від 1 : 10 до 1 : 50.

73. Знежирюючий засіб Декаброн Т

Цей засіб промислового випуску і його можна використовувати

для всіх металів як зануренням, так і обливанням і протиранням при нормальній температурі. Він містить такі речовини:

- 200 мл масла карболового
- 500 мл трихлоретилену
- 60 мл трикрезолу
- 60 мл нефтесульфїту
- 180 мл емульгатора (наприклад, рідкого мила)
- 2 мл рідкого скла
- 40 мл води.

Звичайні забруднення знімаються вже через півхвилини, товсті жирні нашарування віддаляються за 10–20 хв. Суміш не потрібно розбавляти водою.

74. Емульсивний знежирюючий засіб Декаброн

Ця суміш також призначена для всіх металів. Вона має такий склад:

- 540 мл масла карболового
- 5мл рідкого скла
- 6мл кислоти олеїнової,
- 60 мл нафтосульфонату
- 300 мл емульгатора (наприклад, рідкого мила)
- 85 мл води.

Готова суміш розбавляється однією або двома частинами води. Робоча температура ванни 80–90° С. Після знежирення необхідно чисті деталі промити гарячою водою.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЗНЕЖИРЕННЯ

Тут йдеться по суті про знежирення в лужних ваннах електричним струмом, який прискорює процес і збільшує ефективність ванн. Продукти електролізу (водень, кисень), що з'являються на електродах, тобто на знежирюючих деталях, руйнують шар жирних забруднень, які після цього легше усуваються і змішуються з електролітом. Перевагою цього способу є велика швидкість знежирення. Особливо вигідне це в цехах, де проводиться гальванопокриття, а отже, є в розпорядженні джерела постійного струму.

Ванни готуються розчиненням хімікалій у необхідній кількості води. Вагова кількість хімікалій, вказана в рецепті, відповідає вмісту

цих речовин в 1 л готового електроліту.

75. Універсальна ванна для електролітичного знежирення металів

У воді розчинити:

15 г/л гідроокису натрію

30 г/л натрію вуглекислого

55 г/л фосфату натрію кристалічного.

Робоча температура ванни 60–80° С, щільність струму 5–7 А/дм² при напрузі 6–10 В. Вироби, що підлягають знежиренню, підвішують у ванну не більше ніж на 5 хв.

Цю ванну можна використовувати для знежирення сталі, заліза, чавуну, кольорових металів, які підвішують у ванні і включають як аноди або катоди. Нікель, олово і свинець включають тільки як катоди і лише на короткий час. Для цинку необхідно зменшити щільність струму до 3 А/дм².

76. Ванна для електролітичного знежирення латуні

У воді розчинити:

15 г/л їдкого натру

10 г/л вуглекислого натрію безводного

5 г/л фосфату натрію вторинного

2,2 г/л змочувача (наприклад, Syntapon)

0,3 г/л декстрину

Робоча температура ванни 60–70° С, щільність струму 6–7 А/дм².

77. Ванна для електролітичного знежирення магнію і його сплавів

У воді розчинити:

25 г/л фосфату натрію

25 г/л натрію вуглекислого безводного.

Ванна використовується при температурі 95° С, щільність струму 1–2 А/дм²

ЗАСОБИ ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ І ВОРОНІННЯ МЕТАЛІВ

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ І ВОРОНІННЯ МЕТАЛІВ

Металеві деталі з продуктами корозії (оксиди, сульфіді, карбонати і інші забруднення), що пристали, необхідно ретельно очищати перед подальшим застосуванням. Найшвидше і ефективніше це можна

зробити за допомогою травлення і вороніння в спеціальних ваннах. Їх основними складовими частинами є в більшості випадків неорганічні кислоти в різних концентраціях.

Приготування ванн для травлення і вороніння аналогічно приготуванню знежирюючих ванн. Кількість окремих речовин в рецептах вказана в грамах на один літр готового розчину. Для приготування розчину вказані речовини потрібно розчинити у воді, а після розчинення розчин доповнити водою до одного літра.

78. Основні розчини для травлення заліза і сталі

Найпростішими ефективними розчинами для травлення залізних і сталевих деталей є розбавлені неорганічні кислоти, особливо 20%-на сірчана кислота, травлення в якій проводиться при 45–50° С, або 20–25%-на соляна кислота, в якій деталі трують при нормальній температурі.

Для травлення служить також 10–15%-на фосфорна кислота, нагріта до 60–70° С. Травлення в цій ванні зручно для деталей, які тільки лакуватимуться або залишаться без подальшої обробки поверхні. Якщо після травлення буде гальванічне покриття, то ця ванна не придатна.

79. Розчин для травлення заліза і сталі

Розчин готують в керамічній або скляній ванні, викладеній свинцем. У воді розчинити:

175 г кислоти сірчаної концентрованої

75 г травильної присадки (інгібітор S-9 або DBS).

Робоча температура ванни 80–90° С. Промисловий інгібітор, що випускається під маркою S-9, є відносно дешевою присадкою. Він виходить в результаті розпаду білків і містить, головним чином, амінокислоти. Другий тип інгібітору DBS, що містить дибензилсульфоксид, значно дорожче, проте ефективніше.

80. Розчин для травлення заліза і сталі

У воді розчинити:

150 г кислоти соляної концентрованої

75 г травильної присадки (інгібітор S-9 або DBS).

81. Розчин для травлення заліза і сталі

У воді розчинити:

150 г кислоти фосфорної концентрованої

50 г травильної присадки (інгібітор S-9 або DBS). Робоча температура розчину 40–70° С.

82. Розчин для травлення неіржавіючої сталі

Неіржавіючу сталь хромову необхідно перед зануренням в травильний розчин помістити в розплавлений гідроокис калію (біля 350° С), а хромонікелеву сталь можна обробляти прямо в розчині наступного складу:

500 мл кислоти соляної концентрованої

50 мл кислоти азотної концентрованої

500 мл води.

Робоча температура 50° С.

83. Розчин для травлення чавуну

У воді розчинити:

150 г кислоти сірчаної або соляної концентрованої

100 г кислоти фосфорної.

84. Розчин для травлення чавуну

У воді розчинити:

50 г кислоти соляної концентрованої.

50 г кислоти плавикової.

85. Розчин для травлення міді і її сплавів

Простий розчин складається з 75 г концентрованої сірчаної кислоти, розчиненої у воді. Розчин використовується при нормальній і підвищеній температурах.

86. Розчин для вороніння міді

990 г кислоти азотної концентрованої

5 г хлористого натрію

5г сажі.

87. Розчин для вороніння міді, латуні і бронзи

У воді розчинити:

500 г кислоти азотної концентрованої

250 г кислоти сірчаної концентрованої

10 г хлористого натрію.

З розчином краще працювати при низькій температурі, рекомендується ванну охолоджувати (проточною холодною водою).

88. Блискуче вороніння міді і її сплавів

500 мл кислоти сірчаної концентрованої

500 мл кислоти азотної концентрованої
10 мл кислоти соляної концентрованої
5 г сажі.

Нормальна робоча температура ванни біля 20° С. Обезжирювання деталі проводиться занурюванням у ванну на 10–30 сек.

89. Матове вороніння міді

При труїнні на міді виходить шорстка (до матової) поверхня.

Склад ванни:

600 г кислоти азотної, розбавленої 40%
400 г кислоти сірчанної концентрованої
3 г хлористого натрію
2 г сірчаноокислого цинку.

90. Розчин для вороніння міді і латуні

На латуні розчин утворює ясно-жовтий наліт, на міді світло-рожевий. Розчин містить:

250 мл кислоти азотної концентрованої
150 мл кислоти соляної концентрованої
100 мл спирту етилового денатурованого
500 мл води.

Деталі труять лише короткочасним зануренням у ванну, після чого негайно промивають водою.

91. Розчин для травлення і вороніння цинку

Основний розчин містить 200 г концентрованої соляної кислоти на 1 л води.

92. Розчин для сильного травлення

При сильному труїнні поверхня збільшується завдяки помірному витравленню. Розчин містить:

50% кислоти азотної концентрованої
50% кислоти сірчаної концентрованої.

93. Травильний розчин для полірування цинкових покриттів

Розчин містить кислоту азотну, розбавлену 5–10%.

94. Лужний розчин для цинку

Розчин складається з розбавленого до 40% гідроксиду натрію. Використовують при нормальній температурі або нагрівають до 60° С.

95. Розчин для травлення алюмінію і його сплавів

Найчастіше для травлення алюмінію використовують розчин

гідроокису натрію (100 г/л). Робоча температура ванни 60–70° С. Можна додати також хлористого натрію 20 г/л. При такому травленні виходить темна поверхня, яку можна освітлити у ванні, що містить розбавлену азотну кислоту (500 г/л).

96. Розчин для травлення алюмінієвих сплавів, що містять кремній

У воді розчинити:

500 г/л кислоти азотної концентрованої

100 г/л кислоти плавикової.

Ванна повинна бути викладена свинцем, новодуром або ебонітом. Робоча температура нормальна.

97. Розчин для травлення алюмінієвих сплавів, що містять магній (легкі сплави)

250 г/л кислоти азотної концентрованої

100 г/л біхромату калію.

Робоча температура ванни 80–85° С.

Розчин утворює поверхню (пасивуючу плівку), особливо придатну для сполука клеями. У воді розчинити:

98. Нейтралізуючий розчин при кислотному травленні

Кислотний шар нейтралізується промиванням в одному з наступних водних розчинів:

а) 10 г/л гідроокису натрію

б) 30 г/л гашеного вапна (свіжого)

в) 20 г/л вуглекислого натрію безводного

г) 50 г/л аміаку.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ВАННИ ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ

Окрім хімічного травлення зануренням у розчини, описані вище, сталеві деталі можна травити електрохімічним способом, який використовує дію електричного струму у ванні при електролізі.

99. Лужний розчин для травлення сталі

У воді розчинити:

65 г/л гідроокису натрію

35 г/л ціаністого натрію

10 г/л хлористого натрію.

Робоча температура розчину коливається біля 45° С, щільність

струму 3–6 А/дм². Застосовується постійний струм, напрям якого міняється через кожні 30 сек. Оброблювані поверхні служать при цьому поперемінно анодом і катодом.

100. Кислотний розчин для травлення сталі

У ванні проводиться так зване анодне травлення або протравлення сталевих предметів. Розчин складається з розбавленої до 60–70% сірчаної кислоти. Його під час травлення необхідно охолоджувати, оскільки він сильно нагрівається. Деталі служать у ванні анодом і підвішуються вже під струмом. Щільність струму близько 20 А/дм². Для задовільного протравлення поверхні достатньо занурення на якийсь час від декількох секунд до 2 хв (залежно від розмірів деталі).

ФАРБУВАННЯ І ПАТИНУВАННЯ МЕТАЛІВ

Ця обробка поверхні проводиться в більшості випадків хімічною дією патинуючих розчинів на поверхню металу. У виробництві метали фарбують і патинують не тільки з міркувань декоративності і естетики, але і захисту, оскільки при цьому утворюється антикорозійна захисна плівка.

ФАРБУВАННЯ СТАЛІ І ЗАЛІЗА

101. Розчин для синього і коричневого відтінків

Відтінок найлегше виходить на відшліфованих і полірованих деталях. З цією метою знежирені деталі поміщаються в розплавлену суміш 450 г азотнокислого калію і 550 г азотнокислого натрію. Якщо потрібно одержати коричневий відтінок, то фарбування проводиться при 240° С, для синього відтінку потрібна температура 300° С. Після рівномірного фарбування деталей потрібно промити водою, висушити і законсервувати маслом або спеціальним мастилом, що одержується розплавленням і змішуванням 50% озокериту і 50% вазеліну технічного.

102. Розчин для синього кольору

1 000 мл води

100 г заліzosинеродистого калію

100 г хлорного заліза.

При зануренні сталевих деталей в киплячу ванну спочатку з'являється сивий колір, потім синій (до темно-синього).

103. Розчин для чорного кольору

Чорний колір можна одержати, спочатку провівши хімічне міднення (за рецептами 165 або 164), а потім зануривши деталь в розчин 20 г сірчистого натрію в 1 000 мл води.

104. Розчин для темно-коричневого кольору

Цей відтінок виходить зануренням в розчин або протиранням тканиною, змоченою в розчині що складається з:

75 г сірчаноокислої міді

150 г азотноокислої міді

625 мл води

100 мл спирту етилового денатурованого.

Протирання кілька разів повторюється, утворювані продукти стираються з металевого виробу і розчин знову наноситься. Нарешті, предмет промивається водою і консервується маслом або воском.

105. Розчин для чорного кольору

800 г гідроокису натрію

1 000 мл води

15 г пірогалолу

20 г азотнокислого амонію.

Робоча температура ванни 130–145° С. Деталі занурюються у ванну на 10–20 хв. Після закінчення фарбування предмет промивають водою і занурюють в розчин 2,5 г винної або лимонної кислоти в 1 000 мл води. Знову промивають водою, сушать і консервують воском або маслом.

106. Розчин для сірого кольору

Сірий колір виходить зануренням в концентрований розчин трихлористої сурми, потім деталь промивають гарячою водою, сушать і консервують.

107. Розчин для сріблястого кольору

Колір досягається протиранням гарячою сумішшю, що містить:

300 г трихлористої сурми

600 г закису-окислу заліза

75 г миш'яковистої кислоти.

Суміш заздалегідь нагрівають у водяній бані.

108. Розчин для чорно-синього кольору

Колір досягається наступним шляхом:

100 г порошкової сірки нагрівають у широкій фарфоровій чашці з 900 г терпентинового ефірного масла до тих пір, поки вся сірка розчиниться. Добре очищені і висушені сталеві деталі протирають цією сумішшю і обережно нагрівають над помірним полум'ям. Через короткий час з'являється потрібний колір. Після закінчення процесу деталь обережно витирають і при необхідності полірують і консервують.

109. Розчин для чорно-синього кольору

Такий колір можна одержати протиранням трихлористою сурмою. Потім забарвлена деталь промивається водою і консервується вазеліном.

110. Розчин для чорно-синього кольору

Для отримання чорно-синього кольору на сталі рекомендується занурення деталі в розчин:

25 г хлористого амонію

25 г хлористої ртуті (увага – отрута!)

1 000 мл води.

Занурення або протирання кілька разів повторюють, поки буде досягнутий потрібний відтінок. Після цього деталь промивають і консервують.

ФАРБУВАННЯ ЦИНКУ

111. Розчин для чорного кольору

Колір виходить протиранням розчином 60 г азотнокислого марганцю в 1 000 мл дистильованої води. Деталь висушити на повітрі і різко нагрівати над полум'ям. Потім вичистити щіткою. Покриття дуже стійке.

112. Розчин для чорного кольору

800 мл денатурованого спирту

90 г хлористої сурми

80 г кислоти соляної концентрованої.

Предмети протерти готовим розчином, висушити і відполірувати.

113. Розчин для чорного кольору

Колір виходить протиранням розчином 20 г хлористої міді в 800 мл води. Якщо забарвлення вийшло нерівномірним, весь процес повторити.

114. Розчин для густого чорного кольору

Плівку можна використовувати для гравірування шкал, циферблатів і т.п. Вона виходить протиранням або змочуванням розчином:

180 г сірчаноокислої міді
80 г хлорнуватисто кислого калію
1 000 мл води.

Предмети необхідно заздалегідь добре знежирити, обмити розбавленою соляною кислотою і водою, а потім занурити в розчин для почорніння. Застосовується тільки свіжий розчин.

115. Розчин для оливково-зеленого кольору

Таке забарвлення і одночасно антикорозійне покриття досягається хроматуванням за рецептом 152.

116. Розчин для кольору бронзи

Колір досягається зануренням у розчин 800 г сірчаноокислої міді в 1 000 мл води. Як тільки з'явиться плівка міді, додати в розчин 80 г молочнокислої амонію і нагрівати його.

117. Розчин для веселкового фарбування

Різні веселкові відтінки можна одержати на цинкових предметах зануренням в розчин наступного складу:

60 г винноокислої міді
80 г гідроокису натрію
1 000 мл води.

Колір на поверхні міняється залежно від тривалості занурення.

ФАРБУВАННЯ ОЛОВА

118. Розчин для кольору бронзи

Бронзове забарвлення олов'яних предметів досягається зануренням в розчин або протиранням тканиною, змоченою в розчині, що складається з:

50 г сірчаноокислої міді
50 г сірчаноокислої заліза
1 000 мл води.

Після занурення в розчин деталі потрібно висушити, очистити щіткою, протерти і знову занурити в розчин наступного складу:

200 г оцтовокислої міді

800 г розбавленої (10%-ний) кислоти оцтової.

Деталі висушити, при необхідності відполірувати і законсервувати.

119. Розчин, що створює малюнки кристалів

Малюнки кристалів на олов'яних покриттях можна одержати зануренням і протиранням розчином:

300 г кислоти соляної концентрованої

150 г кислоти азотної концентрованої

450 мл води.

Предмету дати просохнути. Одержану поверхню можна захистити прозорим лаком.

ФАРБУВАННЯ МІДІ ТА ЇЇ СПЛАВІВ

120. Розчин для чорного кольору

Найпростіший спосіб отримання чорної плівки на мідних деталях полягає в протиранні їх розчином сіроантимонату натрію або свіжою сірчистою ртуттю, яка виходить у вигляді чорного осаду з розчину сірчаної кислоти ртуті і сірчистого натрію.

121. Розчин для чорного кольору

Стійке чорне покриття утворюється зануренням в розчин:

500 г азотної кислоти міді (або марганцю)

1 000 мл води.

Предмет після витягання з розчину висушити і злегка нагрівати на полум'ї. До азотної кислоти міді можна додати 2 г азотної кислоти срібла. Стійкіша плівка виходить, якщо предмет перед фарбуванням протравити близько 10 хв в розбавленій соляній кислоті.

122. Розчин для матового чорного покриття

Покриття утворюється на мідних і латунних деталях зануренням в розчин:

200 г хлористої платини

1 000 мл води.

Предмети висушити в нагрітій сушарці і відполірувати.

123. Розчин для чорного кольору

Цей розчин придатний для виготовлення циферблатів, шкал і т.п. Покриття виходить при зануренні очищених і знежирених деталей в розчин:

5 г гідроокису натрію
10 г персульфату калію
1 000 мл води.

Після виснаження розчин освіжається додаванням нових порцій персульфату. Розчин використовується при температурі 100° С.

124. Розчин для коричневого кольору

У кип'ятильній посудині приготувати розчин:

500 г сірчаноокислої міді кристалічної
500 г хлористого цинку
1 000 мл води.

Сірчаноокислу мідь необхідно заздалегідь добре розтерти. Мідні деталі протирають готовим розчином, сушать і після фарбування промивають водою

125. Розчин для коричневого кольору

Цей колір одержується при протиранні розчином:

12 г сірчистого кальцію
40 г хлористого амонію
1 000 мл води.

126. Розчин для жовтувато-коричневого кольору

Жовтувато-коричневий відтінок одержується при зануренні деталі в киплячий розчин:

200 г хлорнуватистоокислого калію
100 г азотноокислого амонію
1 000 мл води.

127. Розчин для червонувато-коричневого кольору

Червонувато-коричневий колір на мідних і бронзових деталях можна одержати зануренням в киплячий розчин:

100 г молочнокислого натрію
40 г сірчаноокислої міді
1 000 мл води.

Деталі можна кип'ятити також в розчині 100 г молочнокислої міді.

128. Розчин для зеленувато-жовтого кольору

Зеленувато-жовтий відтінок на мідних деталях виходить зануренням у розчин або протиранням тканиною, змоченою в розчині, що складається з:

20 г хлористого амонію

10 г оцтовокислої міді
1 000 мл дистильованої води.

129. Розчин для коричневого кольору на латуні

У широкому стакані або чашці приготувати розчин:

1 000 мл дистильованої води
180 г вуглекислого натрію
100 г сірчистої сурми.

Деталі, що підлягають фарбуванню, після ретельного очищення і знежирення занурюють у нагрітий розчин на 30 хв.

130. Розчин для коричневого кольору на латуні

Колір досягається в киплячому розчині:

80 г сірчаноокислої міді
40 г сірчаноокислого заліза
800 мл дистильованої води.

131. Розчин для кольору кориці на латуні

Цей відтінок виходить при тривалому зануренні в киплячий розчин:

100 г хлорнуватисто кислого натрію (або калію)
100 г сірчаноокислої міді
1 000 мл дистильованої води.

132. Розчин для темного коричневого кольору

Колір досягається зануренням в киплячий розчин:

10 г сірчаноокислої міді
60 г марганцевокислого калію
1 000 мл води.

133. Розчин для сталевого кольору на латуні

Це досягається змочуванням в такому розчині:

165 г азотної кислоти
1200 г соляної кислоти
32,5 г миш'яковистої кислоти
42,5 г дрібних залізних ошурків.

Суміш добре розмішати і злити в бутиль з притертою пробкою.

134. Розчин для фіолетового кольору на латуні

Нагріті латунні деталі протерти розчином 100 г хлористого амонію в 900 г соляної кислоти (20%) або розчином тієї ж кількості хлористого амонію в 900 мл денатурованого спирту. Після протирання спиртним

розчином деталь обпалити на полум'ї (при цьому обгорають залишки нанесеного розчину).

135. Розчин для чорного кольору на латуні

Деталі протирають 50%-ним розчином азотнокислої міді або занурюють в холодний або злегка нагрітий розчин, що складається з 100 г вуглекислої міді і 700 г аміаку. Після фарбування деталі висушити в сушарці і відполірувати.

136. Розчин для жовтого, оранжевого (до червоного) кольору

100 г гідроокису натрію

200 г вуглекислої міді

1000 мл води.

Необхідний колір і відтінок виходять залежно від тривалості занурення.

137. Розчин для жовтого, оранжевого (до червоного) кольору

1000 мл кислоти оцтової розбавленої (10%-ний)

16 г хлористого амонію

4 г кислого щавлевокислого калію.

138. Розчин для зеленувато-коричневого кольору на бронзі

1000 мл кислоти оцтової розбавленої (10%-ний),

30 г вуглекислого амонію,

10 г хлористого натрію,

100 г кислого виннокислого калію,

10 г вуглекислої міді.

Деталі сушать 24 г при невеликій температурі, а потім фарбування повторюється, поки не буде одержаний потрібний відтінок.

139. Розчин для зеленого кольору на бронзі

800 г кислоти оцтової розбавленої (10%-ний),

40 г кислого щавлевокислого калію,

160 г хлористого амонію.

Протирання або змочування потрібно кілька разів повторити, поки предмет одержить потрібний відтінок.

ФАРБУВАННЯ СРІБЛА

140. Розчин для фіолетового кольору

Цей колір срібних або посріблених предметів досягається зануренням у розчин:

25 г сірчистого натрію безводного

10 г вуглекислого натрію

1 000 мл води.

Одержаний розчин нагрівати до 80°C і предмет занурити на декілька секунд.

141. Розчин для фіолетового кольору

4 г сірчистого амонію,

8 г хлористого амонію,

1000 мл води.

142. Розчин для сталевого кольору

Забарвлення досягається зануренням срібних або посріблених предметів в окислений розчин хлористої сурми.

143. Розчин для чорного кольору

Чорний колір на срібних або посріблених предметах виходить кип'ятінням в розчині 200 г сірчановатистокислого натрію в 1000 мл води.

ФАРБУВАННЯ ЗОЛОТА

144. Розчин для червоного кольору

Червоний колір золотих або позолочених предметів виходить при зануренні в розплавлену суміш:

650 г кислого виннокислого калію.

250 г хлористого натрію

100 г ацетату міді.

Після витягання предмет короткий час прогріти над вогнем і занурити у розчин розбавленої сірчаної кислоти. Потім промити водою і просушити.

145. Розчин для червоного кольору

Червоний колір досягається зануренням в розплавлену суміш такого складу:

200 г сірчаноокислого калію алюмінію

200 г азотнокислого натрію

200 г закису-окислу заліза

100 г сірчаноокислого цинку.

Вказану суміш злегка підігрівають разом з предметом.

146. Розчин для зеленого кольору

Зелений колір можна одержати у ванні:

600 г азотнокислого натрію,

200 г сірчаноокислого заліза,

100 г сірчаноокислого калію алюмінію,

100 г сірчаноокислого цинку.

Складові частини розплавити. Предмети забарвлюються зануренням в гарячий розчин.

147. Отримання матової поверхні

Матову поверхню одержують, посипаючи золотий предмет сумішшю:

400 г сірчаноокислого калію алюмінію

560 г хлористого натрію.

Суміш тонко розтерти в ступі. Після нанесення суміші предмет нагрівати над полум'ям.

148. Розчин для оранжевого кольору

Золотисто-оранжевий відтінок виходить при зануренні в розчин:

50% тіосульфату натрію

50% ацетату свинцю.

Розчин повинен мати температуру від 80° до 90°С. Після витягання предмети очистити м'якою щіткою.

ПАСИВУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

Пасивуючі розчини створюють хімічним або електрохімічним способом на поверхні металів захисний шар з'єднань (в більшості випадків оксидів або солей), які стійкі до дії навколишнього середовища і захищають основний матеріал від подальшого пошкодження. Крім того, пасивування може закривати пори, наявні в поверхневому шарі металу.

Якщо в рецептах кількість хімікатів указується в г/л, це означає кількість в грамах на 1 л готового водного розчину.

ПАСИВУВАННЯ ХРОМАТУВАННЯМ

149. Хроматування сталевих поверхонь

Розчинити 2 г хромового ангідриду в 1 000 мл води. Робоча температура розчину від 90° до 95° С.

150. Хроматування латунних поверхонь

Ванна містить розчинені у воді:

185 г/л хромового ангідриду,
30 г/л сірчаної кислоти концентрованої,
4,5 г/л хлористого натрію.

151. Хроматування кадмієвих поверхонь

У 1000 г концентрованої сірчаної кислоти розчинити 80 г двохромовоокислого калію. Деталі ретельно промити водою і висушити теплим повітрям (не більше 60° С).

152. Хроматування цинкових поверхонь

Розчинити у воді:

20 г/л ортофосфату натрію
50 г/л ангідриду хромового
24 г/л сірчаноокислого натрію.

Робоча температура ванни біля 25° С.

153. Хроматування алюмінію і його сплавів

Рекомендований розчин протравлює алюміній і одночасно хроматує його. Для його отримання розчинити у воді:

36 г/л хромового ангідриду,
68 г/л фосфорної кислоти концентрованої.

Розчин необхідно нагрівати до кипіння.

154. Хроматування алюмінію і його сплавів

Розчинити у воді:

168 г/л хромового ангідриду
36 г/л кислоти сірчаної концентрованої
Робоча температура ванни від 60° до 70° С.

ПАСИВУВАННЯ ФОСФАТУВАННЯМ

155. Фосфатування сталі

Розчинити у воді:

2 г/л кислоти фосфорної,
2 г/л хлористого заліза.

Розчин використовують при температурі від 90° до 95° С.

156. Фосфатування цинку і кадмію

Краще всього застосовувати промислові препарати Synfat A₁, A₂, B₁.

ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ

При оксидуванні алюмінію і його сплавів, що виконується хімічним або електролітичним шляхом, на поверхні металу утворюється захисний шар оксиду з склоподібною структурою, який захищає метал від подальшого окислення і готує поверхню для подальшої обробки (фарбування, склеювання і т. д.).

Хімічне оксидування проводиться простим зануренням алюмінію і його сплавів у розчин.

157. Розчин для оксидування алюмінію

Розчинити у воді:

4 г/л ангідриду хромового

3,8 г/л фторосилікату натрію.

Розчин використовують при нормальній температурі. На чистому алюмінії оксидуючий шар утворюється приблизно через 10 хв, на його сплавах – приблизно через 20 хв.

158. Розчин для оксидування алюмінію

Розчинити у воді:

60 г/л вуглекислого натрію,

20 г/л хромокислого натрію.

Розчин використовують при температурі від 90° до 100°С. Для оксидування необхідно від 5 до 10 хв.

159. Розчин для оксидування дюралюмінію

Розчинити у воді:

10 г/л ангідриду хромового,

6 г/л фторосилікату натрію.

Розчин використовується при нормальній температурі. Оксидний шар утворюється за 20 хв.

160. Розчин для оксидування алюмінію

Розчинити у воді:

68 г/л вуглекислого натрію,

26 г/л хромокислого натрію,

3,2 г/л ортофосфату натрію.

Робоча температура від 90 до 100° С, оксидування триває 5–10 хв.

161. Розчин для оксидування алюмінію

Розчин для обробки при нормальній температурі одержують, розчинивши у воді:

62 г/л кислоти фосфорної

8 г/л ангідриду хромового

4 г/л фтористого натрію.

Час оксидування близько 10 хв.

При хімічному оксидуванні в одному з вказаних вище розчинів рекомендується під час обробки перемішувати розчин. З витягнутих деталей дати розчину повністю стекти, деталі добре промити в холодній воді і, якщо поверхня далі не оброблятиметься (наприклад, зміцнюватися), провести пасивування (наприклад, хроматування). Деталь занурюється у розчин з температурою 40°–50°C на 10–15 сек. Оскільки одержаний оксидний шар досить пористий і не утворює достатнього захисту металу, то необхідно ущільнити (закрити) пори в оксидній плівці. Це досягається сушкою при температурі 140°–180°C протягом 3–4 хв деталей, вийнятих з оксидуючого розчину, без промивки.

Електролітичне оксидування алюмінію (анодування)

162. Розчин для анодування алюмінію

Найчастіше електролітичне оксидування алюмінію проводиться у ванні такого складу:

225 г кислоти сірчаної концентрованої

800 мл води.

Розчин використовують при температурі 22°C. Катоди виготовляють з чистого алюмінію. Їх поверхня повинна відповідати поверхні деталей, що оксидуються, які підвішуються як аноди між двома катодами. Щільність розчину підтримується рівною 1,158 г/см³. Щільність струму 1–2,5 А/дм² при постійному струмі або 3 А/дм² при змінному. Час оксидування залежить від величини оброблюваних поверхонь. Оксидування дрібних предметів закінчується за 15–30 хв, а предмети, у яких потрібно створити товсту оксидну плівку, оксидують до 60 хв.

Після утворення необхідної оксидної плівки деталь ретельно промити в проточній воді і в нейтралізуючій ванні (приблизно 5%-ний розчин аміаку). Після цього вона знову промивається у воді.

Оксидна пориста поверхня, яка не забезпечує достатнього захисту, ущільнюється, що досягається кип'ятінням протягом 10–30 хв в дистильованій воді.

Іноді необхідно фарбувати окисдовану поверхню. Це виконується перед кип'ятінням. Для цієї мети застосовуються спеціальні фарбники.

163. Розчин для анодування алюмінію

Розчин для електролітичного оксидування алюмінію містить:

50 г щавлевої кислоти

1 000 мл дистильованої води.

Розчин використовують при нормальній температурі, або його нагрівають до 40° С. Щільність струму від 0,5 до 1,5 А/дм² при постійній напрузі 60 В. Час анодування коливається від 30 до 60 хв залежно від величини деталей. Одержані оксидні плівки мають, жовтувате забарвлення. Цей відтінок не змінюється після витягання з ванни і не вицвітає. Оксидна поверхня алюмінієвих деталей промивається в проточній воді і нейтралізуючому розчині, після чого поверхня забарвлюється і ущільнюється таким же способом, як і в рецепті 162.

ХІМІЧНА МЕТАЛІЗАЦІЯ

Металізація без електричного струму, що проводиться хімічним способом, дуже вигідна завдяки меншій вартості в порівнянні з електролітичною металізацією (немає потреби в джерелах постійного струму, вимірювальних приладах, регулюючих пристроях і т. д.). Робочі процеси при хімічній металізації достатньо прості, шар утворюється за короткий час, проте при цьому не можна одержати такі товсті покриття, як при електролітичному методі. Хімічно можна металізувати неметалеві деталі (пластмас, скло, кераміку, шкіру, дерево і т.п.)

МІДНЕННЯ

164. Розчин для міднення

Мідь осідає хімічним способом досить легко, на сталі і чавуні можна одержати задовільне покриття. Застосовується такий розчин:

1000 мл води

8–50 г сірчаної кислоти міді

8–50 г кислоти сірчаної концентрованої.

Металізація проводиться після ретельного очищення і знежирення простим зануренням на декілька секунд у вказаний розчин. Міднення деталі витягують з розчину, промивають водою і сушать.

165. Розчини для міднення

Склад А:

115 г кислого виннокислого калію

143 г вуглекислого натрію кристалічного

500 мл води.

Склад Б:

63 г сірчаноокислої міді

500 мл води.

Після розчинення розчини А і Б змішують.

НІКЕЛЮВАННЯ**166. Розчин для нікелювання**

Нікелеві покриття осідають на сталі, міді або латуні зануренням в розчин такого складу:

1000 мл води

60 г хлористого нікелю кристалічного

70 г сірчаноокислого нікелю кристалічного

10 г гіпофосфіту натрію

30 г лимоннокислого натрію.

Значення рН розчину повинне бути рівне 5. Робоча температура розчину 95°С. Очищення і знежирені деталі нікелюються від 3 до 5 г до отримання покриття необхідної товщини.

167. Розчин для нікелювання

1000 мл води

40 г хлористого нікелю кристалічного

10 г гіпофосфіту натрію

10 г хлористого амонію.

Значення рН розчину рівне від 8 до 9 (досягається додаванням невеликої кількості аміаку).

Розчин використовують при 90° С. Предмети залишають в розчині на 1–3 г. Деталі з шаром нікелю промити у воді і висушити. Їх можна обережно відполірувати.

168. Розчин для нікелювання

Склад розчину:

1000 мл води

50 г сірчаноокислого амонію нікелю,

40 г хлористого амонію.

Рекомендується безперервно перемішувати розчин, а також додати невелику кількість металевого цинку.

ХРОМУВАННЯ

169. Розчин для хромування

Деталі із сталі, мідь і латунь хімічно хромують в розчині, який складається з:

1000 мл води,

14 г фтористого хрому,

7 г гіпофосфіту натрію, г лимоннокислого натрію

10 мл кислоти оцтової льодової концентрованої,

10 мл гідроокису натрію 20%-ний.

Робоча температура біля 80°C. Очищені і знежирені деталі металізуються 3–8 г. При хімічному хромуванні сталевих предметів рекомендується їх спочатку хімічно поміднити

ЛУДІННЯ

170. Розчин для лудіння

Деталі із заліза, мідь, латунь можна хімічно лудити в розчині наступного складу:

20 г хлористого олова,

200 г молочнокислого натрію,

1000 мл води.

171. Розчин для лудіння

Дрібні деталі можна лудити в розчині:

10 л хлористого олова,

300 г сірчаноокислого амонію алюмінію,

1000 мл води.

172. Розчин для лудіння цинку

Цинкові предмети лудять у ванні наступного складу:

10 г хлористого олова,

20 г кислого виннокислого калію,

1000 мл води.

Лудіння проводять, занурюючи деталь в розчин або поливаючи її розчином.

СРІБЛЕННЯ**173. Простий розчин для сріблення**

Срібло можна легко виділити зануренням в наступний розчин:

10 г азотнокислого срібла,

35 г ціаністого калію,

1000 мл води.

174. Розчин для сріблення

25 г азотнокислого срібла

1 250 г хлористого натрію

1250 г кислого виннокислого калію.

Розчин використовують нагрітим.

175. Розчин для сріблення неметалічних матеріалів**Склад А:**

300 г азотнокислого срібла (хімічно чистого)

1 000 мл дистильованої води.

Після повного розчинення при постійному перемішуванні додають 10 або 15%-ний аміак, поки одержаний осад повністю розчиниться. У цей момент додають ще 2,5 мл аміаку і готовий склад переливають в бутиль коричневого кольору. Зберігати його в холодному місці. При змішуванні аміаку з розчином азотнокислого срібла іноді настає різка реакція, тому рекомендується дотримуватися підвищеної обережності і працювати по можливості у витяжній шафі.

Склад Б – відновний:

245 г виннокислого натрію-калію (сегнетова сіль)

940 мл дистильованої води.

Після розчинення при помішуванні додати 30 мл формальдегіду (40%-ного). Готовий склад перелити в бутиль. Перед срібленням з вказаних складів готують розчини В і Г.

Склад В:

100 мл складу А

900 мл дистильованої води.

При постійному помішуванні додати невелику кількість 5%-ного розчину азотнокислого срібла, щоб з'явилася слабка сіра муть. Склад профільтрувати і зберігати в темному бутілі. Він повинен бути використаний протягом 24 г.

Склад Г:

200 мл складу Б

800 мл дистильованої води.

Склад перелити в бутиль. Деталі, призначені для хімічного сріблення, добре очистити, знежирити (окрім іншого, також віденським вапном) і підготувати до занурення або обливання розчином для сріблення. Розчин для сріблення готують безпосередньо перед срібленням з складів В і Г (100 мл складу В і 20 мл складу Г). Після змішування розчин каламутніє. У цей момент потрібно проводити сріблення, оскільки починає випадати шар срібла. Цим методом можна хімічно сріблити не тільки метали, але і скло, фарфор, кераміку, пластмаси і т.п. Після одноразового використання розчин для сріблення повністю виснажується і для сріблення інших виробів необхідно приготувати новий розчин з складів В і Г.

ЗОЛОЧЕННЯ

176. Розчин для золочення

Золотом можна покрити на менш благородні метали зануренням в спеціальний розчин без застосування електричного струму. Цей метод дуже вигідний, особливо при нанесенні шару золота на предмети і деталі, для яких не можна використовувати гальванічну металізацію. Для приготування ванни розчинити у воді:

1,5 г/л ціаністого золота-калію

10 г/л ціаністого калію

8 г/л ортофосфату натрію

4 г/л сірчистокислого натрію

1,5 г/л гідроксиду натрію.

Після розчинення розчин доповнити водою до об'єму 1 л.

Предмети занурюються при постійному перемішуванні на декілька секунд в цю ванну, нагріту до кипіння. Після витягання добре промиваються холодною водою, а потім сушаться в помірно нагрітій сушарці.

177. Розчин для золочення

Розчинити у воді:

1 г/л хлористого золота

80 г/л пірофосфору натрію.

178. Розчин для золочення

1 г/л хлористого золота
80 г/л пірофосфату натрію
2 г/л ціаністого калію.

Золоті покриття від ясно-жовтого до зеленуватого відтінків виходять при додаванні до вказаного розчину невеликої кількості 10%-ного азотнокислого срібла.

ПЛАТИНУВАННЯ

179. Розчин для платикування

Металеві покриття платиною одержують простим хімічним виділенням платини при зануренні предметів із заліза, міді, латуні в киплячий розчин наступного складу:

10 г хлористої платини
200 г хлористого натрію
1 000 мл води.

Після платикування предмети промити содовим розчином.

180. Розчин для платикування

У ювелірній справі платикування проводять за допомогою протирання наступною сумішшю:

25% хлористої платини,
25% хлористого амонію,
50% кислого виннокислого калію.

Платинові покриття добре поліруються.

ГАЛЬВАНІЧНІ ПОКРИТТЯ

Гальванічний метод нанесення металевих покриттів в спеціальних ваннах за допомогою електричного струму в технічній практиці є найпоширенішим способом обробки поверхні.

РОБОЧІ УМОВИ

Гальванічні ванни готують, якщо не обумовлено інакше, розчиненням речовин, вказаних в рецептах, у воді. Кількість речовин в рецептах відповідає вмісту їх в 1 л готового розчину. Тому при приготуванні електроліту спочатку розчиняють вказані речовини в достатній кількості води, а після повного розчинення розчин

доповнюють водою до 1 л.

Для електролітичного осадження металів необхідне достатньо потужне джерело постійного струму. Широко застосовуються напівпровідникові випрямлячі з трансформатором або електромашинні агрегати. Для гальванотехніки використовується низька напруга в межах від 2 до 12 В і відносно великий струм (до 100 А і більше). Для дрібних деталей в лабораторних умовах часто досить батареї акумуляторів.

Електричний струм регулюють реостатами в анодному ланцюзі (позитивний полюс) електричного струму. Тут же включається і амперметр для його вимірювання.

Контроль необхідної кислотності електроліту проводиться вимірюванням рН (показник концентрації іонів водню) за допомогою індикаторного паперу, який при змочуванні електролітом показує рН зміною кольору, або електронними приладами, так званими рН-метрами, на яких величина рН вказується безпосередньо на шкалі.

Власне виділення металевих покриттів проводиться в спеціальних ваннах в самих різних посудинах. Невеликі деталі можна покривати в скляних або фарфорових стаканах або мисках. Для крупніших деталей в цеховій практиці використовуються вже великі ванни (в більшості випадків із сталевих листів), облицьовані різними матеріалами залежно від складу використаних електролітів і робочих температур.

Облицьовання ванн

Кислі електроліти:

для осадження Cu – новодур, гума, свинець, скло;

Zn – новодур, гума, свинець, скло;

Sn – новодур, гума, свинець, скло;

Ni – новодур, гума, свинець, скло;

Pb – новодур, гума;

Fe – новодур, гума, свинець, скло;

Cr – свинець, скло.

Лужні електроліти при нормальній температурі:

для осадження Cu – скло, армоване дротом;

Zn – скло, армоване дротом;

Cd – скло, армоване дротом;

Ag – новодур, гума, емаль.

Для повноти вкажемо також матеріали для облицювання ванн при інших електролітичних або допоміжних роботах, які не пов'язані безпосередньо з осадженням металевих покриттів, але описані в попередніх розділах.

Облицювання ванн

Електролітичне знежирення – скло, армоване дротом;

електролітичне полірування – свинець, скло;

анодування в кислій ванні – свинець, скло;

анодування з хромовим ангідридом – свинець, скло;

промивка в холодній воді – новодур, гума;

промивка в кислій воді – свинець, гума.

Деталі, призначені до покриття, підвішуються у ванні підключаються до негативного полюса як катоди. Вони з'єднуються найчастіше мідним дротом або спеціальними підвісами, які призначені для декількох предметів.

Аноди в більшості випадків виготовляються з того ж матеріалу, який осідає, причому в більшості випадків у формі пластин або листів. В деяких випадках (при осадженні рідкісних металів) використовуються нерозчинні аноди з графіту, неіржавіючої сталі або платини. Аноди також підвішуються у ванні і з'єднуються з позитивним полюсом джерела електричного струму. Через певний час аноди необхідно витягувати з ванни і очищати від нашарувань опадів. Це проводиться промивкою в струмені води і очищенням щіткою.

Деталі, призначені для гальванічної металізації, необхідно спочатку добре очистити і позбавити від всіх нашарувань. Це виконується механічно (шліфовкою, щіткою) або хімічно (травлення, видалення іржі). Потім поверхню перед зануренням в електроліт необхідно ретельно знежирити (хімічно або електролітично) і промити проточною водою.

При роботі з гальванічними ваннами необхідно дотримувати відповідні вимоги техніки безпеки. Враховуючи, що більшість, електролітів містить активні речовини (кислоти, гідроокиси), необхідно працювати в захисних гумових рукавицях, гумовому фартусі, а в цехах також в гумових чоботях. При переливанні електроліту, фільтрації і т.п. рекомендується також застосовувати захисні окуляри або щиток для обличчя.

Деякі речовини для гальванічних ванн є сильними отрутами (ціаніди, сполука ртуті, миш'яку, сурми), і працювати з ними можуть тільки кваліфіковані особи, які мають дозвіл на роботу з отрутами.

НІКЕЛЮВАННЯ

Нікелеві покриття використовуються у виробництві як найбільш поширені гальванічні покриття всіх найважливіших матеріалів (мідь, латунь, сталь, цинк, чавун), причому як антикорозійний захист, так і в декоративних цілях. Покриття, одержані в звичайних нікелюючих ваннах, бувають матовими або напівблискучими. Розроблений також тип ванни так званого блискучого нікелювання. Одержані при цьому нікелеві покриття немає необхідності додатково полірувати на відміну від матових або напівблискучих покриттів.

181. Нікелювання для отримання матових м'яких покриттів

217 г/л сірчаноокислого нікелю,

46 г/л хлористого нікелю,

31 г/л борної кислоти.

Робоча температура ванни 50–70° С, щільність струму 1,5–5 А/дм², значення рН від 5 до 6.

182. Нікелювання для отримання напівтвердих покриттів

250 г/л хлористого нікелю

2,5 г/л кислоти бору.

Робоча температура 60° С, щільність струму 2–10 А/дм², рН = 2,0.

183. Нікелювання для отримання твердих покриттів

150 г/л сірчаноокислого нікелю

20 г/л хлористого амонію,

25 г/л кислоти бору.

Робоча температура ванни 50–60°С, щільність струму 2,5– 5 А/дм², значення рН від 5,6 до 5,9.

184. Нікелювання повільне (універсальне застосування)

100 г/л сірчаноокислого нікелю

25 г/л сірчаноокислого амонію нікелю

19 г/л хлористого натрію

19 г/л борної кислоти

Робоча температура не менше 16° С, щільність струму 0,5–1 А/дм², значення рН від 5 до 6.

185. Нікелювання з глибинним ефектом (для складних деталей)

170 г/л сірчаноокислого нікелю,

120 г/л сірчаноокислого натрію

20 г/л хлористого калію,

20 г/л борної кислоти.

Робоча температура 30–40° С, щільність струму 1,5–2,5 А/дм², рН=5,3.

186. Нікелювання чорне

65 г/л сірчаноокислого нікелю,

39 г/л сірчаноокислого амонію нікелю,

33 г/л сірчаноокислого цинку,

14 г/л роданіду натрію.

Робоча температура ванни від 25 до 30° С, щільність струму від 0,05 до 0,15 А/дм², значення рН=5 до 6.

187. Блискуче нікелювання

240 г/л сірчаноокислого нікелю,

30 г/л хлористого нікелю,

45 г/л мурашинокислого нікелю,

2,5 г/л формальдегіду,

0,75 г/л сірчаноокислого амонію,

30 г/л борної кислоти,

4,5 г/л сірчаноокислого кобальту.

Робоча температура ванни від 60 до 70° С, щільність струму від 0,7 до 10 А/дм², рН=3,7.

МІДНЕННЯ

Мідні покриття використовуються, в основному, тільки як підкладка для наступних гальванічних покриттів (нікелювання, хромування, лудіння). Чисто мідні покриття без подальшого захисного шару не застосовуються ні як антикорозійний захист, ні для декоративних цілей. Проте мідні покриття дуже поширені в гальванопластиці (виготовлення друкарських форм, барабанів, матриць для грамофонних пластинок), де використовуються ванни того ж типа, що і при гальванічному мідненні.

188. Матове міднення

Від 160 до 230 г/л сірчаноокислої міді,
від 60 до 78 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Розчин використовується при нормальній температурі, рекомендується перемішування електроліту. Щільність струму від 2 до 6 А/дм.

189. Блискуче міднення

200 г/л сірчаноокислої міді,
50 г/л кислоти сірчаної концентрованої,
0,04 г/л тіомочевини
0,8 г/л меляси (або 0,4 г/л тіомочевини).

Робоча температура не більше 20° С. Щільність струму не більше 7 А/дм².

190. Швидке міднення

250 г/л сірчаноокислої міді
20 г/л кислоти сірчаної концентрованої
2 г/л хромового ангідриду.

Робоча температура від 18 до 25°С рекомендується перемішування. Щільність струму 5 А/дм².

191. Ціаністе міднення

45 г/л ціаністої міді,
55 г/л ціаністого натрію,
15 г/л вуглекислого натрію
3 г/л гідроокису натрію.

Робоча температура від 40 до 50°С, щільність струму від 1,5 до 2 А/дм², рН=10,5.

192. Ціаністе блискуче міднення

120 г/л ціаністої міді,
175 г/л ціаністого калію,
60 г/л вуглекислого калію,
10 г/л роданіду калію,
41,5 г/л гідроокису калію.

Робоча температура від 70 до 85° С, щільність струму від 3 до 6 А/дм².

193. Ціаністе міднення гладких поверхонь

26 г/л ціаністої міді,

35 г/л ціаністого натрію,

30 г/л вуглекислого натрію

45 г/л сегнетової солі (виннокислий натрій-калій).

Робоча температура від 55 до 70° С, щільність струму від 2 до 6 А/дм².

194. Пірофосфатне міднення

З лужних електролітів цей має найбільше значення. Він має наступний склад:

30 г/л пірофосфату натрію (вільний Na₄P₂O₇)

30 г/л міді (у вигляді сірчаної кислоти міді).

Оскільки приготування цього розчину складно, опишемо процес приготування для лабораторних потреб 10 л електроліту. У ванні (новодурова, скляна, сталева з гумовим обкладанням) розчинити в 5 л води 2 360 г кислого пірофосфату натрію. Розчин ретельно перемішати (механічною мішалкою або стислим повітрям), після чого невеликими частинами додавати гідроокис калію в кількості близько 1 400 г до досягнення значення рН=8,5 (при розчиненні електроліт сильно нагрівається). У іншому скляному або емальованому посуді приготувати розчин 1 200 г сірчаної кислоти міді в 3,5 л гарячої води. Готовий ще теплий розчин вливається частинами при постійному перемішуванні пірофосфату у ванну. Після цього розчин ще 2 г перемішується. Одержаний розчин у більшості випадків каламутний, тому він переливається в робочу ванну через фільтр з активованого вугілля. У іншій допоміжній посудині готується ще розчин 250 г кислого пірофосфату натрію в 12 л води, який нейтралізується з допомогою близько 200 г гідроокису калію і через фільтр з активованого вугілля переливається в робочу ванну. Цим заповнюється недостаток вільного пірофосфату натрію. Невеликою кількістю сірчаної кислоти кислотність доводиться до рН = 7,2 - 8.

Робоча температура ванни від 55 до 80° С, щільність струму при перемішуванні 1,6 А/дм², без перемішування – від 0,5 до 1,5 А/дм².

ХРОМУВАННЯ

Електролітичне нанесення хрому є одним з найважливіших і найпоширеніших видів гальванічних покриттів. Хромові покриття мають дуже добрі хімічні і фізичні властивості. Це перш за все висока

стійкість до корозії як при нормальній, так і при підвищеній температурі, велика твердість з малим коефіцієнтом тертя, стійкість до механічного зносу і високий коефіцієнт віддзеркалення світла.

Хромові покриття наносяться на нікелеві, мідні, латунні або цинкові підкладки як антикорозійний захисний або декоративний шар. Спеціальні тверді покриття підвищують стійкість до зносу різних сталевих і чавунних деталей, а також служать для збільшення розмірів (наприклад, деталей, розміри яких унаслідок зносу виходять за межі допусків) до необхідної величини.

195. Матове хромування

400 г/л хромового ангідриду

58 г/л гідроокису натрію

7,5 г/л з'єднань хрому (сірчаноокислий хром, сірчаноокислий хром-калій, хромоокислий хром і т. п.)

0,75 г/л сірчаної кислоти.

Робоча температура ванни від 20 до 30° С, щільність струму від 25 до 50 А/дм², відношення площ анода і катода 2:1. Покриття дуже добре поліруються.

196. Декоративне хромування

400 г/л хромового ангідриду,

4 г/л сірчаної кислоти концентрованої.

Робоча температура від 25 до 65° С, щільність струму від 20 До 100 А/дм².

197. Тверде хромування

250 г/л хромового ангідриду

2,5 г/л сірчаної кислоти концентрованої.

Робоча температура від 25 до 65° С, щільність струму від 20 до 100 А/дм².

ЦИНКУВАННЯ

Одним з найпоширеніших способів електрохімічної обробки поверхні є цинкування. Цинкові покриття, які можна піддати подальшій обробці (фосфатуванням, хроматуванням і т. п.), дуже добре чинять опір дії атмосфери і води. Товсті шари (понад 70 мкм) вже не пористі і їх можна використовувати для поверхневого захисту і в гарячій воді. Весь процес достатньо дешевий і простий, що дуже вигідно для широкого

промислового використання.

198. Блискуче цинкування

450 г/л сірчаноокислого цинку,

100 г/л сірчаноокислого натрію

4,5 г/л кислоти нафталіндісульфонової з сірчаноокислим алюмінієм.

Щільність струму від 3 до 8 А/дм², рН = 3,8 - 4,5.

199. Цинкування

240 г/л сірчаноокислого цинку

10 г/л глюконату цинку

15 г/л сірчаноокислого алюмінію кристалічного

5 г/л блискоутворюючої присадки, що містить:

3,5 г натрієвої солі сульфонованого лігніну

0,6 г меляси

0,5 мл трифтороцтової кислоти.

Щільність струму від 0,2 до 10 А/дм², рН = 6.

200. Блискуче цинкування

215 г/л сірчаноокислого цинку

30 г/л сірчаноокислого натрію

27,5 г/л сірчаноокислого амонію

5 г/л хлористого натрію

10 г/л декстрину.

Щільність струму від 1 до 2 А/дм², рН=3,5 - 4.

201. Матове цинкування

250 г/л сірчаноокислого цинку,

30 г/л сірчаноокислого алюмінію,

15 г/л хлористого амонію,

30 г/л кислоти борної.

Значення рН=3,5 - 4,5. Щільність струму без перемішування від 1 до 3 а/дм², при перемішуванні від 5 до 15 А/дм².

202. Ціаністе цинкування (напівблискуче)

78 г/л ціаністого цинку,

88 г/л ціаністого натрію,

117 г/л гідроокису калію.

Робоча температура від 15 до 25° С, щільність струму від 2 до 6 А/дм².

203. Фтороборатове цинкування

Цей електроліт придатний для швидкого, а також безперервного цинкування сталевих і чавунних деталей.

200 г/л фтороборату цинку

54 г/л хлористого амонію

35 г/л фтороборату амонію

1 г/л екстракту солодкового кореня.

Цей електроліт особливо придатний для цинкування в дзвонах і барабанах. Робоча температура від 25 до 35° С, щільність струму від 2,5 до 80 А/дм², рН=3,5 - 4.

204. Фтороборатове цинкування

180 г/л фтороборату цинку,

30 г/л хлористого амонію,

25 г/л фтороборату амонію,

1 г/л екстракту солодкового кореня.

Робоча температура від 20 до 30° С, щільність струму від 4,3 до 9,7 А/дм², рН = 5 - 5,4.

205. Лужне блискуче цинкування

Для приготування цього електроліту перед додаванням блискоутворюючої присадки електроліт необхідно очистити порошком цинку.

50 г/л ціаністого цинку

30 г/л гідроокису натрію

100 г/л ціаністого натрію

4 г/л окислу молібдену

0,75 г/л ваніліну.

Рекомендується відношення площ анода і катода рівне 2 : 1. Робоча температура нормальна, щільність струму від 2,5 до 5 А/дм².

206. Лужне блискуче цинкування

40 г/л ціаністого цинку,

46 г/л ціаністого натрію,

75 г/л гідроокису натрію,

4 г/л вуглекислого натрію,

1,3 г/л сірчаноокислого нікелю,

9 г/л сірчановатистого натрію,

3 г/л сірчистоокислого натрію.

Робоча температура від 18 до 34° С, щільність струму від 1 до 4 А/дм².

КАДМІЮВАННЯ

Захист поверхні кадміюванням все ще широко застосовується, хоча останнім часом вона починає замінюватися дешевшим і доступнішим цинкуванням. За стійкістю до атмосферних і хімічних чинників між цими металами немає великої різниці.

207. Ціаністе (лужне) кадміювання

30 г/л окислу кадмію

120 г/л ціаністого натрію

10 г/л гідроокису натрію

2 г/л сірчаноокислого нікелю

1 г/л касторової сульфонованої олії.

Робоча температура від 18 до 25° С, щільність струму від 1 до 2,5 А/дм².

208. Кислотне кадміювання

17 г/л окислу кадмію

22,5 г/л кислоти сірчаної концентрованої

30 г/л сірчаноокислого алюмінію

75 г/л сірчаноокислого натрію

10 г/л блискоутворюючих органічних присадок (різних колоїдів і т. п.).

Робоча температура від 50 до 60° С, щільність струму від 1 до 2 А/дм².

209. Пасивуючий розчин

Одержане кадмієве покриття в більшості випадків обробляється в оксидуючих ваннах. Їх дія на кадмієвий шар, головним чином, пасивуюча. Розчин має такий склад:

100 г/л хромового ангідриду

2 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Деталі з кадмієвим покриттям занурюються у ванну на дуже короткий час (від 2 до 6 сек).

Для обробки кадмієвих поверхонь можна також використовувати хромативуючий розчин для цинку, проте вид кадмієвих покриттів після того, що травить в такій ванні відрізняється від цинкових покриттів.

ЛУДІННЯ

Електролітичне осадження олова набуває в промисловості все більшого значення і використання. Завдяки вигідним хімічним властивостям і стійкості до корозії воно служить як поверхневий захист від атмосферних чинників, найчастіше залізних і сталевих деталей.

210. Лужне лудіння

75 г/л оловянокислого натрію,

11,5 г/л гідроокису натрію,

25 г/л оцтовокислого натрію.

Робоча температура від 65 до 70° С, щільність струму від 2 до 4 А/дм².

211. Лужне лудіння

210 г/л оловянокислого калію

22 г/л гідроокису калію.

Робоча температура від 75 до 85° С, щільність струму 16 А/дм².

212. Лужне лудіння

40 г/л оловянокислого калію

40 г/л гідроокису калію.

Робоча температура 90° С, щільність струму 100 А/дм².

213. Лужне лудіння

105 г/л оловянокислого натрію

9,5 г/л гідроокису натрію.

Робоча температура від 60 до 80° С, щільність струму від 0,6 до 3 А/дм².

Щоб при лудінні не виникала груба поверхня (присутність двовалентних іонів), в електроліт додається невелика кількість окислювача (перекис водню, перборат натрію).

214. Кислотне лудіння

54 г/л сірчанонокислого олова,

100 г/л сірчаної кислоти концентрованої,

25 г/л крезолу або фенолу,

2,5 г/л клею.

Ванну використовують при нормальній температурі. Щільність струму 2,5 А/дм².

215. Кислотне лудіння

49,5 г/л сірчанонокислого олова,

80 г/л кислоти сірчаної концентрованої,

90 г/л кислоти сульфокрезолової,

2 г/л желатину,

1 г/л β -нафтолу.

Робоча температура ванни не більше 30° С, щільність струму 3 А/дм².

216. Фтороборатове лудіння

Цей електроліт, що містить велику кількість олова, використовується для швидкого нанесення олов'яних покриттів при великій щільності струму.

200 г/л фтороборату олова

50 г/л кислоти фтороборатної вільної

25 г/л кислоти борної

6 г/л клею

1 г/л β -нафтолу.

Електроліт використовується при нормальній температурі або підігрітим не вище за 40° С. Відношення площі анодів і катодів повинно бути рівне 2:1. Щільність струму від 2,5 до 12,5 А/дм².

СРІБЛЕННЯ

Срібні покриття дуже часто використовуються в техніці завдяки їх високій корозійній стійкості, хорошій електропровідності (широке використання в електротехніці) та інших фізичних властивостях (при виготовленні підшипників ковзання, обробці поверхні деталей, приладів, дрібних виробів широкого вжитку). Стійкість до хімічних речовин використовується у хімічній промисловості, де срібні покриття створюють поверхневий захист у самих різних апаратах.

217. Попереднє сріблення

Цей електроліт придатний для осадження тонкого срібного покриття (основи товщиною близько 0,05 мкм) на сталі і кольорових металах перед власне срібленням у більш концентрованих електролітах. Попереднє сріблення, яке триває від 10 до 30 сек, покращує адгезію верхнього покриття.

2 г/л ціаністого срібла

70 г/л ціаністого натрію

10 г/л вуглекислого натрію.

Робоча температура від 20 до 30° С, щільність струму від 1 до 2,5 А/дм². Аноди виготовляються з неіржавіючої сталі.

218. Попереднє сріблення

При срібленні сталі спочатку проводять сріблення в електроліті рецепту 217, а потім вказаним електролітом. Для кольорових металів достатньо останнього.

6 г/л ціаністого срібла

70 г/л ціаністого натрію

10 г/л вуглекислого натрію.

Робоча температура електроліту від 18 до 20° С, щільність струму від 0,5 до 1,5 А/дм². Аноди виготовляються з неіржавіючої сталі. Тривалість попереднього сріблення для сталі (після сріблення в електроліті по рецепту 217) від 30 сек до 2 хв, а для кольорових металів – від 30 до 60 сек.

219. Сріблення для технічних і декоративних цілей

30 г/л ціаністого срібла

70 г/л ціаністого калію

10 г/л вуглекислого калію

0,4 г/л сірчановатистокиислового натрію

1–2 мл/л аміаку.

Замість двох останніх компонентів можна використовувати сірковуглець або сірчановатистокиислий амоній.

Електроліт використовують при нормальній температурі, щільність струму від 0,1 до 1,0 А/дм².

220. Сріблення

10 г/л ціаністого срібла,

30 г/л ціаністого натрію,

10 г/л вуглекислого натрію,

0,4 г/л сірчановатистокиислового натрію,

1–2 мл/л аміаку.

Осадження срібного покриття з цим електролітом протікає поволі. Він придатний для нанесення тонких шарів.

221. Швидке сріблення

Електроліт придатний для осадження товстих срібних покриттів (у декілька міліметрів) в дуже короткий час. Використовується виключно в технічних цілях, а не для декоративної металізації.

100 г/л ціаністого срібла
100 г/л ціаністого калію
25 г/л вуглекислого калію
15 г/л гідроокису калію
2 мл/л аміаку
0,5 г/л сірчаноокислого натрію.

Електроліт використовується при температурі від 40 до 55° С. Без перемішування щільність струму від 1 до 6 А/дм², при перемішуванні – від 6 до 15 А/дм². Відношення площ анода і катода від 1 : 1 до 4 : 1.

ЛАТУНУВАННЯ

Латування поширене у техніці значно менше, чим міднення, цинкування і т.п. Латунні покриття використовуються, головним чином, як антикорозійні і декоративні покриття на сталевих, цинкових і алюмінієвих деталях (їх необхідно захищати прозорими лаками). Крім того, ними поліпшується зчеплення гуми із сталлю. Ці покриття застосовуються також як підшар при декоративному хромуванні сталі або цинку.

222. Латунювання тонким шаром

20 г/л ціаністої міді
20 г/л ціаністого цинку
40 г/л ціаністого натрію
15 г/л вуглекислого натрію
1,5 г/л аміаку

У електроліт додається також одна з наступних блископодібних присадок: від 0,001 до 0,01 г/л триокису миш'яку, розчиненого у гідроокисі натрію, 0,01 г/л декстрину, розчиненого у гарячій воді, від 0,3 до 0,5 г/л фенолу, розчиненого у гідроокисі натрію, від 0,5 до 1,0 г/л крезолсульфонату натрію.

Робоча температура ванни від 22 до 28° С, щільність струму від 0,1 до 0,8 А/дм², рН = 10-11,5, відношення площ анода і катода від 2 : 1 до 3 : 2.

223. Швидке латунювання

40 г/л ціаністої міді
42 г/л ціаністого цинку
80 г/л ціаністого натрію

10 г/л гідроокису натрію.

Робоча температура електроліту від 45 до 55° С, щільність струму від 0,5 до 6 А/дм², рН = 11,5-12,5. Відношення площ анода і катода 3:1.

224. Біле латунювання

Обложений шар білої латуні містить від 20 до 30% міді і від 80 до 70% цинку. Він має деякі вигідні механічні властивості (велику твердість і стійкість до стирання).

50 г/л ціаністого калію міді

60 г/л ціаністого цинку

40 г/л ціаністого натрію

60 г/л гідроокису натрію

1 г/л сірчистого натрію.

Робоча температура електроліту від 20 до 30° С, щільність струму від 1 до 3 А/дм².

225. Декоративне латунювання (осадження томпаку)

Для осадження спеціальних покриттів (сплавів міді з цинком, які містять більше 80% міді), це застосовується головним чином як декоративне покриття предметів:

15 г/л ціаністого калію

10 г/л вуглекислого натрію

20 г/л кислого сірчаноокислого натрію

2 г/л хлористого амонію.

Електроліт використовується при нормальній температурі. Щільність струму від 0,1 до 0,2 А/дм². Відношення площ анода і катода 2:1.

ЗАЛІЗНЕННЯ

Цей тип гальванічних покриттів дуже мало поширений. Залізні покриття не годяться ні як антикорозійні, ні як декоративні, хоча містять дуже чистий метал. Вони використовуються головним чином в поліграфічній промисловості для покриття матриць, а також для обробки деталей машин або при ремонті зношених інструментів. Крім того, цим способом можна приготувати особливо чисте залізо для робіт у галузі фізики і хімії.

226. Повільне залізнення

180 г/л сірчаноокислого заліза,

40 г/л сірчанокиислового магнію,
27 г/л кислого вуглекислого натрію.

Електроліт використовується при нормальній температурі, щільність струму від 0,1 до 0,15 А/дм².

227. Тверде залізнєння

350 г/л сірчанокиислового залізоамонію,
0,25 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Електроліт використовується при нормальній температурі, щільність струму 2 А/дм².

228. Залізнєння з м'яким покриттям

375 г/л хлористого заліза,
185 г/л хлористого кальцію.

Електроліт використовується при температурі від 90 до 110°C, щільність струму 30 А/дм², рН=2.

ПОКРИТТЯ СУРМОЮ

Покриті гальванічним способом сурм'яні покриття можуть бути використані як антикорозійний захист деталей тільки при дії сухої атмосфери закритих приміщень. У цьому випадку після полірування вони можуть замінити декоративне хромування. У вологому повітрі або у зовнішній атмосфері ці покриття захищаються тонкою плівкою оксидів.

229. Покриття сурмою

Обкладене покриття дрібнозернисте, від напівблискучого до блискучого, добре полірується.

100 г/л триокису сурми,
210 г/л кислоти лимонної,
240 г/л лимоннокислого натрію.

Робоча температура електроліту від 20 до 70° С, щільність струму від 0,5 до 5,4 А/дм², рН = 3,5 - 3,7.

230. Покриття сурмою

Покриття добре покриває основу і добре полірується.

160 г/л сурми (у вигляді фтористої сурми),
140 м/л кислоти сірчаної концентрованої,
125 г/л кислоти лимонної.

Електроліт використовується при температурі від 18 до 25°C,

щільність струму від 5 до 8 А/дм².

231. Матове покриття сурмою

Обкладені матові покриття мають тонку структуру і добре поліруються. Вони дуже схожі на хромові покриття.

105 г/л сурми (у вигляді фтористої сурми)

200 г/л кислоти лимонної

14 г/л аміаку

0,75 г/л вісмуту (у вигляді азотнокислого вісмуту).

Робоча температура електроліту від 28 до 25° С, щільність струму від 1 до 2 А/дм². Обкладені покриття містять до 3% вісмуту. Сіль вісмуту в електроліті викликає роздрібнення кристалічних частинок у шарі сурми.

ПОЗОЛОЧЕННЯ

Гальванічне позолочення найчастіше застосовується у електротехнічній промисловості, оптиці, точній механіці і приладобудуванні. Крім того, воно використовується в декоративній, ювелірній справі та виготовленні прикрас.

Мідні, латунні, нікелеві та срібні поверхні можна золотити безпосередньо.

На предмети сталеві, алюмінієві, цинкові та свинцеві, необхідно перед позолоченням нанести підшарове покриття (нікелеве, мідне, срібне).

232. Жовте золочення

4 г/л ціаністого золота-калію

15 г/л ціаністого калію

8 г/л вуглекислого калію (або фосфорнокислого натрію кристалічного).

Робоча температура електроліту від 60 до 70° С, щільність струму від 0,1 до 1,5 А/дм². Після витягання з ванни деталь треба очистити латунною щіткою, а потім знову її можна помістити у ванну для нанесення наступного шару. Останній шар полірується шовковим або фланелевим диском.

233. Хлористе позолочення

Для осадження покриттів товщиною більше 10 мкм використовуються хлористі електроліти, які одержують розчиненням

хлористого золота в соляній кислоті. Він має наступний склад:

16 - 30 г/л золота (у вигляді кислоти золотохлористоводневої)

90 - 150 г/л кислоти соляної концентрованої.

Електроліт використовується при нормальній температурі, щільність струму $0,5 \text{ А/дм}^2$.

234. Електролітичне полірування золотих покриттів

Позолочені деталі з товстим покриттям або предмети із золота можна електролітично полірувати у ванні:

30 г/л жовтої кров'яної солі (ферроціаністий калій)

20 г/л ціаністого калію.

Предмет, призначений для полірування, підвішується як анод, катодом є сталева пластина площею в 10 разів більше площі анода. Робоча температура електроліту 90° С , щільність струму 30 А/дм^2 .

АЛЮМІНІЮВАННЯ

Гальванічне алюмініювання дуже мало поширене. Для приготування електроліту використовується не вода, а розчинники.

235. Алюмініювання

80 мл ксилолу

16 мл бензолу

8 г/л чистого алюмінію

40 г/л бромистого алюмінію

40 г/л хлористого алюмінію

80 мл бромистого Етилу.

Всі компоненти електроліту повинні бути повністю зневоднені, інакше осадження електроліту не відбудеться. Електроліт використовується при нормальній температурі, щільність струму $0,9 \text{ А/дм}^2$.

236. Алюмініювання

332,5 г/л хлористого алюмінію

6 г/л гідрату літію (або алюмінію-літію)

1 000 мл/л етилового ефіру.

Робоча температура від 18 до 25° С , щільність струму 5 А/дм^2 . За 1 г осідає покриття товщиною до 50 мкм (за тривалий час товщина покриття може досягти 0,5 мм).

237. Хлористий електроліт для алюмініювання

Алюмінієве покриття можна проводити безпосередньо з розплавлених хлоридів. Головним чином хлористого алюмінію і хлористого натрію, змішаних у відношенні від 1:1 до 3:2.

Робоча температура розплавленого електроліту на 30–40°C більше температури плавлення суміші. Можна додати 0,2% хлористого свинцю, що дозволить проводити товщі покриття. Щільність струму від 0,5 до 1 А/дм².

ОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ

Поширено дуже мало (дорога сировина). Кобальтові покриття за кольором не відрізняються від нікелевих, проте вони твердіші і крихкіші.

238. Кобальтування

400 г/л сірчаноокислого кобальту,

18,5 г/л хлористого натрію,

37,5 г/л борної кислоти.

Робоча температура від 18 до 25° С, щільність струму від 1 до 17 А/дм².

239. Кобальтування

187,5 г/л сірчаноокислого кобальт-амонію кристалічного.

Електроліт використовується при нормальній температурі при щільності струму 4 А/дм².

ПЛАТИНУВАННЯ

Враховуючи абсолютно виняткову хімічну стійкість платини, постійно ведуться пошуки відповідних електролітів для гальванічного осадження цього металу. Осадження проводиться безпосередньо тільки на мідь або срібло. Решта металів (залізо, сталь, нікель) заздалегідь повинна бути покрита міддю або посріблені.

240. Платинування

Від 4 до 5 г/л платино-хлористоводневої кислоти

від 20 до 45 г/л ортофосфату амонію

від 100 до 240 г/л ортофосфату натрію кристалічного.

Робоча температура електроліту від 70 до 90° С, щільність струму не більше 1 А/дм². За 30–40 сек осідає блискуче покриття, при

тривалішому процесі покриття матові і сірі.

241. Платинування

10 г/л азотнокислого платино-амонію кристалічного,
100 г/л азотнокислого амонію,
10 г/л азотнокислого натрію,
50 г/л аміаку.

Електроліт використовується при температурі 95° С, щільність струму від 6 до 12 А/дм².

242. Чорне платинування

Досить поширений спосіб гальванічного осадження платини у вигляді платинової черні служить не як поверхневий захист, а як покриття спеціальних дуже активних електродів з металевої платини для фізико-хімічних приладів та різних хімічних процесів.

10 г/л хлористої платини
0,2 г/л оцтовокислого свинцю.

Предмет, призначений для нанесення платинової черні, підвішується як катод проти платинового анода у вказаному електроліті. Процес ведеться при нормальній температурі. Щільність струму 30 мА/дм².

РОДІЮВАННЯ

Електролітичне осадження родію досить розповсюджене в гальванотехніці, хоча це найдорожчий метал з групи платини. Родієві покриття мають дуже вигідні фізичні і механічні властивості, велику здатність відбивання світла, твердість, стійкість до стирання і до атмосферних чинників (покриття не чорніють, а завжди залишаються сріблясто-білими і блискучими). Безпосередньо родієві покриття можна реалізувати тільки на нікель і срібло, решту металів потрібно заздалегідь нікелювати або сріблити.

Основою електролітів служать у більшості випадків розчини сульфатів або фосфатів родію.

243. Родіювання

Від 2 до 3 г/л родію
25 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Робоча температура електроліту від 20 до 45° С, щільність струму від 0,5 до 10 А/дм².

244. Родіювання

2 г/л родію

від 10 до 40 мл/л кислоти фосфорної концентрованої.

Розчин використовується при нормальній температурі. Щільність струму не більше 0,2 А/дм² рН=2,8-3.

ВОЛЬФРАМУВАННЯ

Вольфрамкові покриття хімічно дуже стійкі, стійкі до дії високої температури, застосовуються дуже рідко, і всі роботи, що стосуються електролітичного осадження вольфраму, знаходяться у більшості випадків у стадії експериментів.

245. Вольфрамсування

38 г/л вольфрамвокислого натрію

60 г/л гідроокису натрію

60 г/л глюкози.

Робоча температура електроліту 95° С, щільність струму від 5 до 10 А/дм². Для вольфрамсування використовуються платинові аноди.

246. Вольфрамсування

125 г/л триокису вольфраму,

330 г/л вуглекислого натрію.

Робоча температура електроліту 100° С, щільність струму від 5 до 10 А/дм². Значення рН = 13.

247. Вольфрамсування

Окрім осадження покриттів з водних розчинів, вольфрамівий шар можна одержати з розплавлених вольфраматів у ванні з платиновими або вольфрамівими анодами.

38% вольфрамвокислого натрію

32% вольфрамвокислого літію

30% триокису вольфраму.

Ванна використовується при температурі біля 900° С, щільність струму від 10 до 80 А/дм².

ОСАДЖЕННЯ ІНДІЮ

Індієві покриття застосовуються перш за все із-за великої здатності дифундувати в інші метали (мідь, бронзу, латунь), дякуючи чому утворюються сплавні поверхневі шари із значною твердістю, що

не темніють і добре поліруються. Ці покриття придатні також для антикорозійного захисту і як засоби, використовувані при виготовленні підшипників (завдяки великим змащуючим і фрикційним властивостям).

248. Сульфатний електроліт

20 г/л сульфату індію

10 г/л сульфату натрію.

До розчину обох сульфатів додається концентрована сірчана кислота, поки значення рН стане рівним 2–2,7. Електроліт використовується при нормальній температурі. Щільність струму від 1 до 4 А/дм². Аноди виготовляються складеними з індію та неіржавіючої сталі (враховуючи розчинність металевого індію).

249. Фтороборатний електроліт

257 г/л фтороборату індію

28,2 г/л борної кислоти

49 г/л фтороборату амонію.

Значення рН = 1,0. Електроліт використовується при нормальній температурі. Щільність струму від 5 до 10 А/дм². Використовуються індієві, платинові або графітові електроди.

250. Ціаністий електроліт

22,5 г/л хлористого індію

150 г/л ціаністого калію

35 г/л гідроокису калію

35 г/л глюкози.

Можна використовувати як індієві аноди, так і аноди з неіржавіючої сталі або графіту. Електроліт використовується при нормальній температурі, щільність струму від 1,5 до 3 А/дм².

ОСАДЖЕННЯ ПАЛАДІЮ

Технічне використання паладієвих покриттів поки що недостатньо поширено. Ці покриття гладкі, блискучі і стійкі до корозії.

251. Осадження паладію

10 г/л хлористого натрію паладію

10 г/л азотнокислого натрію,

50 г/л хлористого натрію.

Робоча температура електроліту 50° С, щільність струму 1 А/дм², рН=4-5.

252. Осадження матового паладію

Товщі покриття, які необхідно додатково полірувати, осідають з наступного електроліту:

8 г/л амінітриду паладію

100 г/л азотнокислого амонію

10 г/л азотнокислого натрію.

Робоча температура рівна біля 50° С, щільність струму від 0,2 до 1 А/дм², рН=7. При меншому значенні рН можна отримати тонкі і блискучі покриття, які тривалий час зберігають свій блискучий вигляд.

ВИДАЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

У технічній практиці часто необхідно видаляти металеві покриття з металізованих деталей і предметів. Найпростішим є механічне очищення за допомогою полірувальних і шліфувальних пристроїв. Його вигідно використовувати головним чином для рівних поверхонь (листи, смуги, стрижні, трубки і т. д.). Для цієї мети служать тканинні, повстяні або дротяні диски з шліфувальними пастами. Цим способом можна усунути місцеві дефекти покриття, коли не потрібно усувати покриття зі всього виробу.

Видалення металевих покриттів хімічним шляхом полягає в зануренні деталей у ванну певного складу. Дію хімічного розчину можна збільшити підключенням джерела електричного струму до виробу. У цьому випадку йдеться про електролітичний процес, при якому предмет підвищується у ванну як анод. Для цього використовується як постійний, так і змінний струм.

У тих рецептах, де кількість компонентів указується в грамах на літр, мається на увазі вагова кількість компоненту на 1 л готового розчину.

ВИДАЛЕННЯ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

253. Хімічна ванна для сталевих виробів

Деталі занурюються в концентровану димлячу азотну кислоту при нормальній температурі.

254. Електроліт для сталевих виробів

Предмет занурюється у водний розчин 540 г/л азотнокислого натрію. Робоча температура від 90 до 93° С, щільність струму не менше

10 А/дм². Використовується постійний струм при регулярній зміні полярності.

255. Електроліт для сталевих виробів

240 г/л хромового ангідриду

30 г/л кислоти бору.

Робоча температура електроліту 85° С, щільність струму 1 А/дм².

256. Електроліт для виробів з міді або латуні

Предмет занурюється у водний розчин 14 г/л соляної кислоти. Робоча температура біля 20° С, щільність струму не більше 2 А/дм². Використовується постійний струм при регулярній зміні полярності. Катод вугільний.

257. Електроліт для виробів з міді і латуні

100 г/л роданіду натрію,

100 г/л сульфату натрію кислого.

Розчин використовується при нормальній температурі, щільність струму 2 А/дм².

258. Електроліт для виробів з цинку

Як електроліт використовується 50%-ний розчин сірчаної кислоти при температурі 65° С і напрузі 6 В.

259. Електроліт для виробів з магнієвих сплавів

20% кислоти плавикової,

2% азотнокислого натрію,

78% води.

Розчин використовується при нормальній температурі. Деталі підвішуються як аноди.

ВИДАЛЕННЯ МІДНИХ І ЛАТУННИХ ПОКРИТТІВ

260. Хімічний склад для виробів із сталі

500 г/л ангідриду хромового

50 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Розчин використовується при нормальній температурі.

261. Електроліт для виробів із сталі

90 г/л ціаністого натрію

15 г/л гідроокису натрію.

Електроліт використовується при нормальній температурі при напрузі не більше 6 В. Тонкі мідні покриття можна видаляти в цій ванні

простим зануренням, проте процес при цьому триваліший. Рекомендуються сталеві катоди.

262. Хімічний склад для сталевих виробів

330 г аміаку

70 г надсірчаноокислого амонію

600 мл води.

Деталі занурюються у розчин при нормальній температурі.

263. Хімічний склад для виробів з цинку

98 г/л гідроокису натрію,

150 г/л сірки порошкової.

Перед використанням розчин необхідно кип'ятити 30 хв, щоб розчинилася сірка. Розчин використовується при температурі від 80 до 95° С. Після видалення мідного покриття деталі промиваються в розбавленому ціаністому натрії, а потім у воді.

264. Електроліт для виробів з цинку

Предмет занурюється у водний розчин 120 г/л сірчистого натрію. Електроліт використовується при нормальній температурі і напрузі 2 В.

265. Електроліт для виробів з цинку

230 г/л ангідриду хромового

2,3 г/л кислоти сірчаної концентрованої.

Електроліт використовується при температурі від 20 до 25°С, щільність струму від 7 до 14 А/дм² при змінній напрузі від 6 до 12 В.

266. Хімічний склад для виробів з алюмінію

Покриття віддаляються простим зануренням в азотну кислоту.

267. Електроліт для виробів із сплавів магнію

Предмет занурюється у водний розчин 140 г/л сірчаноокислого натрію. Електроліз протікає при напрузі 2 В.

268. Хімічний склад для виробів із сплавів магнію

160 г/л сірки порошкової

105 г/л гідроокису натрію.

Розчин прокип'ятити. Деталі занурюються при температурі біля 90° С. Після видалення покриття деталі занурюються в розбавлений ціаністий натрій і ретельно промиваються водою.

ВИДАЛЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ

269. Електроліт для виробів із сталі, нікелю і сплавів магнію

Предмет занурюється в розчин 90 г/л гідроксиду натрію у воді. Робоча температура 20° С, щільність струму 2 А/дм²

270. Хімічний склад для виробів із сталі, нікелю, міді, латуні і сплавів магнію

Предмет занурюється в розбавлену соляну кислоту (10%) при температурі біля 50° С.

ВИДАЛЕННЯ ЦИНКОВИХ І КАДМІЄВИХ ПОКРИТТІВ

271. Хімічний склад для виробів із сталі, міді і латуні

1000 мл кислоти соляної концентрованої

20 г триоксиду сурми

100 мл води.

Предмет занурюється в розчин при нормальній температурі

272. Електролітичне видалення покриття з виробів із сталі, міді і латуні

Електролітичне видалення покриття проводиться в звичайних кадмієвих електролітах при анодному включенні деталей. Можна також використовувати електроліт для видалення мідних покриттів із сталі.

273. Хімічний склад для виробів із сталі, міді, латуні

Предмет занурюється у розчин 120 г/л азотнокислого амонію у воді. Розчин використовується при нормальній температурі.

ВИДАЛЕННЯ ОЛОВ'ЯНИХ ПОКРИТТІВ

274. Електроліт для виробів із сталі, міді і латуні

Електроліт готується розчиненням 120 г/л гідроксиду натрію у воді. Розчин використовується при нормальній температурі. Застосовується постійна напруга 6 В при регулярній зміні полярності джерела.

275. Електроліт для виробів із сталі, міді або латуні

60 г/л гідроксиду натрію

5 - 10 г/л виннокислого натрію-калію.

Електроліт використовується при температурі від 40 до 60° С. Постійна напруга від 2 до 4 В при регулярній зміні полярності джерела.

276. Хімічний склад для виробів із сталі, міді і латуні

90 г/л хлористого заліза

146,5 г/л сірчаної кислоти міді

40 мл/л оцтової кислоти (56%).

Розчин використовується при нормальній температурі. Його можна регенерувати додаванням невеликої кількості перекису водню.

ВИДАЛЕННЯ СВИНЦЕВИХ ПОКРИТТІВ

277. Хімічний склад для виробів із сталі, міді або латуні

200 г кислоти оцтової крижаної

200 г перекису водню (5%)

600 мл води.

Розчин використовується при нормальній температурі.

278. Електроліт для виробів із сталі, міді або латуні

Для зняття свинцевих покриттів із сталевих, мідних і латунних виробів може бути використаний електроліт по рецепту 275.

ВИДАЛЕННЯ СРІБНИХ І ЗОЛОТИХ ПОКРИТТІВ

279. Електроліт для виробів із сталі або нікелю

Використовується розчин і процес по рецепту 261. При нанесенні нового покриття на нікель необхідно активувати поверхню зануренням в розбавлену соляну кислоту.

280. Хімічний склад для виробів із сталі або нікелю

950 мл кислоти сірчаної концентрованої,

50 мл кислоти азотної концентрованої.

Розчин використовується при температурі 80° С.

281. Електроліт-для виробів із сталі або нікелю

Срібні покриття усуваються в електроліті, що містить розчин 30 г/л ціаністого натрію. Електроліт використовується при температурі біля 20° С, щільність струму від 1 до 2 А/дм².

ЗАСОБИ ДЛЯ ПАЯННЯ

Звичайний спосіб з'єднання металів паянням називається "м'яким" паянням. Для цього застосовуються припої з низькою температурою плавлення (не більше 300°С). Так зване "тверде" паяння припускає застосування тугоплавких припоїв з температурою плавлення вище 600 С.

У обох випадках для надійного виконання паяння необхідно деталі, що з'єднують, нагрівати до температури, вищої, ніж температура плавлення припою, щоб припой у місці паяння був повністю розплавлений.

Місце паяння необхідне механічно, а у разі потреби і хімічно очистити, знежирити, з нього необхідно видалити оксиди, якими покрита поверхня. Для очищення застосовуються хімічні реагенти, звані флюсами. Застосовуються такі флюси:

- рідкі – паяльні рідини і емульсії
- напівтверді – паяльні пасти і мастила
- тверді – кускові і порошкові.

ПАЯЛЬНІ РІДИНИ ДЛЯ ДРІБНИХ ДЕТАЛЕЙ

У електротехнічній промисловості, особливо в слабкострумівій техніці, для електропровідних з'єднань деталей, дротяних або друкарських схем і т.д. застосовується переважно паяння. Вимоги, що ставляться до засобів паяння, вживаних для цієї мети, досить жорсткі. Перш за все необхідно, щоб паяння було міцним і чистим і виконувалося швидко, причому без виникнення корозії місця спайки і прилеглих місць. Крім того, засоби для паяння не повинні в межах місця паяння викликати струми витоку і погіршувати діелектричні властивості ізоляційної конструкції.

На відміну від інших засобів паяння паяльні рідини для дрібних деталей складаються переважно із смоляних розчинів.

282. Паяльна рідина смоляна

У кульовий фарфоровий млин помістити:

500 г натуральної каніфолі (розмеленої в порошок)

0,5 г фарбника органічного червоного

600 мл спирту етилового денатурованого

300 мл чистого толуолу.

Всі компоненти перемішуються. Потім готовий розчин переливають в бутлі з гарною пробкою. Ця паяльна рідина вигідна при паянні з'єднань, що маркіруються, оскільки місце паяння має червоне забарвлення.

283. Паяльна рідина смоляна

У кульовому млині 12 г мелють суміш наступних компонентів:

500 г натуральної розмолотої каніфолі,
680 мл спирту етилового денатурованого,
200 мл чистого бензину.

Готова паяльна рідина зберігається в закритому скляному бутлі з широким горлом.

284. Паяльна рідина смоляна

У кульовому млині розмелюють:

500 г натуральної розмолотої каніфолі
800 мл чистого бензину.

Готовий розчин переливають в бутлі з гарною пробкою.

285. Паяльна рідина смоляна

Ця паяльна рідина найкраща зі всіх вказаних каніфолевих розчинів, і її можна використовувати для найтонших паяльних робіт як ручних, так і механічних без якої-небудь небезпеки порушення місця паяння або навколо. Вона має наступний склад:

500 г натуральної каніфолі
800 мл чистого ксилолу.

Сировину мелють у кульовому млині 12 г. Готовий розчин зберігають в добре закритих бутлях.

286. Паяльна рідина смоляна

Розчин А:

250 г натуральної каніфолі,, 500 мл спирту етилового денатурованого.

Розчин Б:

20 г солянокислого аніліну кристалічного
300 г спирту етилового денатурованого.

Після розчинення обидва розчини зливають і добре перемішують. Готова паяльна рідина переливається в бутиль.

У порівнянні з попередніми рецептами ця рідина має велику ефективність. Вона дозволяє паяти дрібні деталі, недостатньо очищені, товстий дріт і дроти, дрібні металеві деталі і т.п.

287. Паяльна рідина смоляна

З цією паяльною рідиною можна паяти дрібні і крупні деталі, товстий дріт, дрібні металеві вузли в приладах і т.п.

Розчин А:

175 г каніфолі натуральної

730 мл спирту етилового денатурованого

Розчин Б:

86 г хлористого цинку

3,6 г хлористого амонію

30 мл води

270 г гліцерину.

Після повного розчинення обидва розчини при постійному перемішуванні зливають разом і в одержану суміш додають 0,1 г метилоранжу. Готова паяльна рідина переливається в бутиль.

288. Паяльна рідина для дрібних деталей

600 г гліцерину

300 г лимоннокислого амонію.

40 г кислоти саліцилової.

Після ретельного розчинення рідину переливають в бутиль. Ця паяльна рідина особливо зручна для дрібних з'єднань в електротехніці.

289. Паяльна рідина для дрібних деталей

100 г кислоти молочної,

100 г гліцерину,

800 мл води.

Компоненти добре перемішують в банці і переливають в бутиль.

290. Паяльна рідина для дрібних деталей

Ця рідина використовується завдяки своїй добрій випаровуваності для паяння дрібних деталей в місцях, де потрібне чисте і термінове паяння, що виконується в найкоротший час.

15 г солянокислого аніліну кристалічного

900 мл спирту етилового денатурованого

100 мл гліцерину.

Після ретельного розчинення і хорошого перемішування паяльна рідина переливається через фільтр в бутиль. Готова паяльна рідина чиста, безбарвна, легкокорухома.

291. Новолачна паяльна рідина для дрібних деталей

Дуже нейтральна паяльна рідина для особливо дрібних з'єднань виходить розчиненням 380 г новолачної смоли (синтетична фенольна смола) в 680 мл суміші циклогексинону з ацетоном (відношення 1:1).

Компоненти розчиняються у кульовому фарфоровому млині, як і у разі паяльних рідин з каніфоллю, або в банці із періодичним помішуванням.

Смоляні паяльні рідини, приготовані з новолаку, можна також успішно застосовувати при остаточній обробці плат електричних схем. Розчин наноситься кистю, обливанням або в розбавленому вигляді з пульверизатора. Ці рідини служать для ретельного захисту мідних з'єднань від можливого окислення і одночасно сприяють паянню деталей на платі.

ПАЯЛЬНІ РІДИНИ ДЛЯ КРУПНИХ ПРЕДМЕТІВ І ЛУДІННЯ

292. Паяльна рідина для предметів з кольорових металів і сталей

Цю паяльну рідину можна використовувати для великих предметів і конструкційних вузлів з кольорових металів і сталі.

Паяльна рідина наливається на місце паяння, а оскільки вона випаровується поволі, то дозволяє тривало впливати на матеріали, що з'єднується. Паяльна рідина цього типу може бути використана і для паяння досить забруднених деталей. Вона має такий склад:

160 г хлористого цинку технічного кристалічного

16 г хлористого амонію

100 мл води

500 мл гліцерину

300 мл етилового спирту денатурованого

0,1 г метилоранжу.

У банці спочатку розчинити у воді хлористий цинк і хлористий амоній. Після розчинення додати етиловий спирт, гліцерин і метилоранж. Готова паяльна рідина переливається через фільтр в бутиль. Це – чиста рідина жовтуватого-червоного кольору, консистенції рідкого сиропу.

Правильне співвідношення компонентів визначається метилоранжем. Паяльна рідина повинна мати жовтуватого-червоне (цибулинне) забарвлення. Якщо колір жовтий, потрібно додати декілька крапель розчину хлористого цинку. Якщо, навпаки, забарвлення темно-червоне (до темно-коричневого), потрібно додати декілька мілілітрів аміаку.

293. Паяльна рідина для паяння крупних деталей

Ця паяльна рідина застосовується головним чином для паяння крупних вузлів, де необхідне міцна сполука крупних деталей, а також

для паяння забруднених і труднодоступних місць.

Склад рідини цього типу такої ж, як і у рідини попереднього типу (рецепт 292), проте кількість хлористого цинку збільшується до 250 г, а хлористого амонію – до 25 г. Кількість решти компонентів не змінюється. Готова паяльна рідина чиста, сироподібна, жовто-коричневого кольору.

294. Швидковипаровувана паяльна рідина

У виробничій практиці часто необхідна рідина з швидкою і сильною дією, особливо при паянні деталей, які не можна нагрівати тривалий час і чекати, поки рідина почне діяти.

Рекомендована паяльна рідина відрізняється швидкою випаровуваністю і мінімальним розтіканням. Її можна використовувати там, де необхідно добитися особливо міцного сполука сталевих деталей і деталей з кольорових металів. Вона має склад:

120 г хлористого цинку технічного кристалічного

12 г хлористого амонію

420 мл води

580 мл спирту етилового денатурованого

0,1 г метилоранжу

Приготування аналогічне рецепту 292. Готова паяльна рідина чиста і легко рухлива, чистого червоного кольору.

295. Паяльна рідина для лудіння деталей

При застосуванні цієї паяльної рідини для утворення хорошого шару олова достатньо просте занурення деталей, призначених для лудіння, в розплавлену лудильну ванну. Деталі покриті шаром олова, промивають водою і етиловим спиртом, а потім висушують. Паяльна рідина має такий склад:

140 г хлористого цинку технічного кристалічного

14 г хлористого амонію

600 мл води

400 мл спирту етилового денатурованого

0,1 г метилоранжу.

Ця паяльна рідина готується так само, як і в рецепті 293 (включаючи підбір забарвлення). Готова рідина чиста, легко рухлива, різкого червоного кольору.

296. Промислові травильні рідини Алфлуан-3 і Нейтрал-28

Це майже нейтральні паяльні засоби для паяння дрібних деталей з алюмінію і його сплавів.

297. Травильна рідина AG

Рідина служить переважно для паяння чистих матеріалів і дрібних деталей. Вона майже нейтральна і залишає у місця паяння блискучу поверхню без яких-небудь забруднень. Використовується в розчині спирту етилового у відношенні від 1:1 до 1:5.

ПАЯЛЬНІ РІДИНИ ДЛЯ ГРУБИХ І ЗАБРУДНЕНИХ ДЕТАЛЕЙ

При деяких роботах необхідно з'єднувати крупні частини з грубого і забрудненого матеріалу як з кольорових металів, так і із сталі. При такому грубому паянні часто застосовується так звана "паяльна кислота" (що готується з соляної кислоти і металевого цинку), яка має неоднакову ефективність, якість і чистоту, залишає на місці паяння луски забруднень і прискорює корозію. Рекомендовані тут паяльні рідини не мають згаданих недоліків, за своїм ефектом повністю замінюють "паяльну кислоту" і аналогічні засоби.

298. Паяльна рідина типу LV-500 для грубих деталей

1000 мл води,
500 г хлористого цинку,
50 г хлористого амонію,
25 мл етилгліколю,
0,1 г метилоранжу.

Після розчинення і ретельного перемішування готова паяльна рідина переливається через фільтр в бутиль з притертою пробкою. Це чиста, сироподібна рідина темно-червоного кольору.

299. Паяльна рідина для грубих деталей

Цю найефективнішу паяльну рідину можна використовувати для конструкцій з товстих матеріалів, де необхідно виконати швидко і міцне паяння, а також для забруднених незнежирених місць.

1 000 мл води
1 000 г хлористого цинку
100 г хлористого амонію
25 мг етилгліколю
0,1 г метилоранжу.

Все ретельно перемішати і перелити через фільтр в бутиль з гумовою або притертою пробкою. Готова паяльна рідина чиста, сироподібна, коричнево-червоного кольору і має значну питому вагу.

300. Паяльна рідина для робіт з жерстю

600 мл води

300 г хлористого цинку

150 г хлористого амонію

150 мл соляної кислоти концентрованої.

Розчин перемішується скляною паличкою, поки всі компоненти повністю розчиняться. Соляна кислота додається останньою, коли розчиниться у воді все інше. Готову паяльну рідину зливають в бутиль з хорошою пробкою.

301. Паяльна рідина для забруднених деталей

350 мл води

320 г хлористого цинку

32 г хлористого амонію

400 мл гліцерину

0,1 г метилоранжу.

Готову паяльну рідину переливають через фільтр в бутиль. Це сироподібна рідина коричнево-червоного кольору. Перевагою цієї ефективно діючої рідини є її повільна випаровуваність, яка дозволяє паяти досить сильно забруднені деталі із заліза, сталі і кольорових металів.

Із засобів промислового виготовлення для забруднених і грубих деталей є наступні засоби.

302. Травильна рідина типу S

Служить для паяння сильно окисдованих матеріалів. Після паяння місце паяння потрібно промити теплою водою, щоб видалити залишки паяльної рідини, яка може викликати корозію. Рідина придатна для грубих промислових робіт.

303. Травильна рідина слюсарна

Рідина служить для лудіння і паяння зануренням. Предмет спочатку занурюється у ванну з травильною рідиною, а потім в розплавлене олово. Використовується для робіт з жерстю і слюсарних робіт. Місце паяння необхідно промивати теплою водою.

304. Травильна рідина Radotin

Дуже сильно діюча паяльна рідина, що використовується для грубих виробничих робіт і сильно забруднених місць (наприклад, конструкційних вузлів, металевих радіаторів і т. п.). Місце паяння рекомендується промити теплою водою.

305. Травильна рідина 16A

Використовується для чистих матеріалів, переважно для паяння деталей із сталі і кольорових металів.

306. Травильна рідина F

Служить головним чином для грубих робіт для паяння виробів з оцинкованого листа. Досить агресивна.

307. Травильна рідина U5/11

Це менш агресивна паяльна рідина, що використовується переважно для паяння чистих листів і жерстяних посудин.

308 Паяльний засіб Magna-41

Застосовується для паяння деталей з алюмінію і алюмінієвих сплавів з вмістом магнію, а також магнієвих сплавів.

309. Паяльний засіб Stanol

Служить тільки для спеціального м'якого паяння неіржавіючої сталі і інших видів легованих сталей.

ПАЯЛЬНІ ПАСТИ ДЛЯ ДРІБНИХ ДЕТАЛЕЙ

Нанесення рідких паяльних засобів на дрібні деталі часто пов'язане з певними труднощами, які виключаються при застосуванні паяльних паст. Пасту наносять на місця паяння паличкою, кистю або шпателем і надійно утримуються на похилих площинах.

310. Паяльна паста для дуже тонкого паяння

Як паяльний засіб для дуже тонких робіт в електротехніці (паяння фольги до шліфів п'єзоелектричних кристалів) і точній механіці можна використовувати пальмоядрове масло, яке при нормальній температурі пастоподібне. Його ефективність можна збільшити додаванням 5–10% хлористого амонію або солянокислого аніліну, які розтираються з пальмоядровим маслом в однорідну пасту.

311. Паяльна паста для тонкого паяння

У широкій фарфоровій чашці на водяній бані розплавити:
100 г рослинного масла,

300 г яловичого жиру,
500 г натуральної каніфолі.

У розплавлену суміш додати 100 г хлористого амонію, розтертого заздалегідь в тонкий порошок. Все ретельно перемішується до отримання пастоподібної маси. Пасту в гарячому вигляді перелити в посудину для зберігання.

312. Паяльна паста для дрібних деталей

У фарфоровій ступі розтерти:

100 г хлористого амоній

900 г мінерального масла (нейтрального, без вмісту кислот).

Готова паяльна паста зберігається у скляному закритому посуді. Паста застосовується безпосередньо або у вигляді водної емульсії. Аналогічна, але рідша паста виходить розтиранням хлористого амонію з гасом.

313. Смоляні паяльні пасти для дрібних деталей

Нейтральні смоляні паяльні пасти можуть бути одержані випаровуванням летючих речовин з паяльних рідин за рецептами 282–287. Розчинник краще всього випаровувати у фарфоровій випарній чашці на водяній бані. Вміст чашки розігрівається при постійному перемішуванні до утворення пастоподібної маси потрібної щільності. Випаровування рекомендується проводити у витяжній шафі або добре провітрюваній кімнаті.

314. Паяльна паста EUMETOL-JH/2

Паста має ізоляційні властивості, не роз'їдає і рекомендується для тонких робіт. На місці паяння утворює твердий шлак аналогічно смоляним паяльним засобам.

315. Паяльна паста EUMETOL-ELK/16

На відміну від попередньої пасти утворює в місці паяння м'який шлак.

ПАЯЛЬНІ ПАСТИ ДЛЯ ГРУБИХ ДЕТАЛЕЙ

Паяльні пасти зручно застосовувати для паяння крупних вузлів, часто забруднених, або при паянні труднодоступних деталей. Вони наносяться паличкою, кистю або шпателем.

316. Паяльна паста

Розчин А:

В широкій фарфоровій банці на водяній бані при постійному перемішуванні розплавити:

220 г ланоліну

580 г парафінового масла

Розчин Б:

90 г хлористого цинку

9 г хлористого амонію

100 мл дистильованої води.

Після ретельного перемішування обох розчинів гарячу пасту перелити в тиглі, де їх остудити.

317. Паяльна паста

Розчин А:

У широкій банці на водяній бані розплавити:

600 г вазеліну технічного,

200 г ланоліну.

Розчин Б:

200 г хлористого цинку,

20 г хлористого амонію

160 мл води.

Обидва розчини перемішати і перелити в тиглі.

318. EUMETOL-RS-VO/7

Ця паста відрізняється значною ефективністю навіть при паянні досить забруднених матеріалів. Паста не має ізоляційних властивостей і застосовується переважно для грубих робіт (при паянні шасі, конструкційних вузлів, панелей і т. п.).

ПАЯЛЬНІ ЗАСОБИ ДЛЯ ПАЯННЯ ПРИПОЯМИ З ВИСОКОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ПЛАВЛЕННЯ

Так зване “тверде” паяння, що наближається за використовуваними температурами до зварювання (при паянні метали, які з’єднують, не плавляться, а при зварюванні плавляться), проводиться припоями з високою температурою плавлення у більшості випадків зварювальним пальником або паяльною лампою. Крім того, необхідні паяльні засоби (порошкові, пастоподібні або рідкі).

319. Порошковий паяльний засіб

580 г бури (тетраборату натрію), переплавленої при 800°C і розмеленої в порошок

210 г хлористого натрію

210 г вуглекислого калію.

Одержану суміш добре перемішати і розтерти в тонкий порошок, який зберігати в добре закритій коробці.

320. Порошковий паяльний засіб

220 г бури

330 г хлористого натрію

450 г вуглекислого калію.

321. Порошковий паяльний засіб для неіржавіючої сталі

400 г фтористого калію,

100 г борної кислоти,

500 г переплавленої порошкової бури.

Сировину добре перемішати в ступі і ретельно розтерти до отримання тонкого порошку. Готовий засіб зберігати в бутлі.

322. Паяльна рідина

340 мл кислоти фосфорної концентрованої,

330 мл спирту етилового денатурованого,

330 мл води.

Готовий розчин зберігати в бутлі.

323. Паяльна паста

Порошкові паяльні пасти можна змішати в ступі з водою або мінеральним білим вазеліном до пастоподібної маси з густиною за потребою.

324. Паяльні засоби промислового випуску

LB-199—для паяння алюмінію і його сплавів твердим алюмінієвим припоєм

HP-64—для твердого паяння сталі і важких металів. Можна також використовувати як флюс при паянні кольорових металів

AS-68— для спеціального паяння сталі, нікелю та інших важких металів срібними припоями

SA-16—для особливо тонкого твердого паяння різних металів.

325. Паяльний засіб Argentol

Рекомендується для твердого паяння легованих сталей.

ЛЕГКОПЛАВКІ ПРИПОЇ

Легкоплавкі сплави і припої застосовуються для самих різних цілей (наприклад, для спеціального м'якого паяння сталі, міді, латуні, алюмінію, для заливки пор у відливках, для виготовлення відливків в гальванопластичних формах, для заливки матриць і т. д.).

Сполука за допомогою легкоплавких припоїв припускає застосування відповідних паяльних засобів.

Окрім злитків припою, одержаних в жолобах, стрижньових, призматичних і інших формах з жерсті, гіпсу або піску, часто необхідний припой у вигляді дроту. Такий дріт легко одержати наступним способом.

У чавунній або залізній плавильній ложці просвердлити на висоті близько 20 мм вище за дно з одного боку декілька отворів діаметром від 2 до 3 мм. Невелику кількість готового припою розплавити в ложці, розташованій з нахилом так, щоб розплав не витікав через отвори. Після розплавлення плавильну ложку перенести до столу з металевою плитою або з підкладеним листом жерсті. Ложку з розплавленим припоєм нахилити, щоб метал витікав через просвердлені отвори і при цьому швидко вести її над підкладеним листом жерсті. З кожного отвору утворюється дріт розплавленого металу, що швидко твердіє на холодній жерсті. При певній спритності таким чином можна зі всіх припоїв відливати дріт досить рівномірного діаметру (від 2 до 3 мм) завдовжки до 1 м.

326. Легкоплавкий припой для температури 60,5° С

Цей сплав з низькою температурою плавлення називається сплавом Вуда і застосовується в електротехніці і точній механіці.

У фарфоровому, металевому або графітовому тиглі розплавити над газовим пальником:

50% вісмуту

25% свинцю

12,5% олова

12,5% кадмію.

Після повного розплавлення перемішати сталеву паличкою (або паличкою з м'якого дерева) і вилити в металевий жолоб або іншу форму.

327. Легкоплавкий припой для температури 70° С

Застосовується для м'якого паяння в електротехніці, як сплав для виготовлення запобіжників, запобіжних вентилів і т.п. В плавильному тиглі змішати і розплавити:

50% вісмуту

26,3% свинцю

13,7% олова

10% кадмію.

Після розплавлення і перемішування паличкою перелити у форми.

328. Легкоплавкий припой для температури 76,5° С

Сплав виходить при розплавленні:

50% вісмуту

34,4% свинцю

9,4% олова

6,2% кадмію.

Розплавлену суміш добре перемішати і перелити у форми.

329. Легкоплавкий припой для температури 82° С

У фарфоровому, сталевому або графітовому тиглі розплавити:

50% вісмуту

42,6% свинцю

7,4% кадмію.

Після перемішування розлити у форми.

330. Легкоплавкий припой для температури 89,5° С

У плавильному тиглі розмішати і розплавити:

53,2% вісмуту,

39,7% свинцю,

7,1% кадмію.

Розплав добре перемішати і розлити у форми або відлити дрiт.

331. Легкоплавкий припой для температури 93,75° С

У технічній практиці припой відомий під назвою “сплав Росі” і служить для спеціального м'якого паяння. У плавильному тиглі розплавити:

50% вісмуту

25% свинцю

25% олова.

Розплавлені метали добре перемішати, і готовий сплав розлити в

необхідні форми.

332. Легкоплавкий припой для температури 95° С

Цей припой відомий під назвою “сплав Ньютона”. Він одержується розплавленням наступних складових частин:

50% вісмуту

31,25% свинцю

18,25% олова.

Після перемішування сталеву паличкою і видалення шлаків сплав розлити у форми.

333. Легкоплавкий припой для температури 103° С

Цей сплав без свинцю має наступний склад:

53% вісмуту,

26% олова,

21% кадмію.

Вказані метали потрібно розплавити в плавильному тиглі і після перемішування розлити у форми.

334. Легкоплавкий припой для температури 125° С

У плавильному тиглі розплавити:

56% вісмуту

44% свинцю.

Після розплавлення сплав розлити у форми.

335. Легкоплавкий припой для температури 135° С

Цей припой відомий під назвою “летанол”.

Змішати в ступі і розплавити в тиглі:

50,50% свинцю

24,50% вісмуту

19,25% олова

5,75% кадмію.

Розплавлені метали перемішати в тиглі і після видалення шлаків за допомогою сталеві палички або шматка жерсті готовий припой розлити у форми.

336. Легкоплавкий припой для температури 140° С

Припой служить для м'якого паяння в електротехніці і точній механіці. У плавильному тиглі розплавити:

34% олова,

33% свинцю,

33% вісмуту.

Після перемішування розплавлену суміш розлити у форми.

337. Легкоплавкий припой для температури 149° С

У плавильному тиглі розплавити:

62,5% вісмуту

37,5% кадмію.

Розплавлену суміш добре перемішати і розлити у форми.

338. Легкоплавкий припой для температури 178° С

Цей м'який припой не містить ні вісмуту, ні свинцю. Він має наступний склад:

68% олова

32% кадмію.

Сировину розплавити в плавильному тиглі і після перемішування розлити у форми.

339. Легкоплавкий припой для температури 185° С

Це дуже хороший припой для сталі, заліза і бронзи, широко вживаний в електротехніці і точній механіці. У сталевому, графітовому або нікелевому тиглі розплавити:

65% олова

35% свинцю.

Після розплавлення і очищення від шлаків розлити у форми.

340. Легкоплавкий припой для температури 200° С

У плавильному тиглі розплавити:

47,5% олова,

52,5% свинцю.

Готовий сплав розлити у форми. Цей припой можна використовувати у всіх випадках, для досить м'якого паяння.

341. Легкоплавкий припой для температури 220° С

У тиглі змішати і розплавити:

90% олова

10% свинцю.

Розплавлений і перемішаний сплав розлити у форми.

342. Легкоплавкий припой для температури 240° С

Цей універсальний припой має наступний склад:

50% олова

50% свинцю.

Обидва метали розплавити в плавильному тиглі. Після перемішування розлити у форми.

343. Легкоплавкий припой для температури 300° С

Застосовується переважно для м'якого паяння алюмінію. У плавильному тиглі змішати і розплавити:

80% олова

20% цинку.

Після повного розплавлення і хорошого перемішування розлити у форми.

344. Легкоплавкий припой для температури 360° С

Це найпоширеніший припой для алюмінію. У тиглі змішати і розплавити:

20% олова,

60% цинку,

20% кадмію.

Готову розплавлену суміш розлити у форми.

345. Легкоплавкий припой для температури 380° С

Його також можна використовувати для паяння алюмінію. У тиглі змішати і розплавити: .

66% олова

30% цинку

4% чистого алюмінію.

Після хорошого перемішування розплавлений припой розлити у форми.

346. Спеціальний реактивний припой для алюмінію.

Для паяння алюмінію можна також використовувати реактивну суміш, яка наноситься на місце, призначене для паяння.

Паяльна суміш має наступний склад:

340 г хлористого цинку

180 г хлористого олова

480 г порошку олова.

Вказані матеріали перемішати наперед в ступі. Місце з нанесеною сумішшю нагрівається знизу газовим пальником. При 400° С починає виділятися дим і з'являється припой, одночасно очищається місце паяння. Після паяння дати предмету остигнути і промити його проточною водою.

ТУГОПЛАВКІ ПРИПОЇ

Так званим твердим паянням із застосуванням тугоплавких припоїв виходять дуже міцні сполука деталей із звичайних і дорогоцінних металів. Цей спосіб паяння широко застосовується в електротехніці і машинобудуванні. Тверде паяння припускає застосування відповідних паяльних засобів (флюсів).

347. Тугоплавкий припой для температури 620° С

У графітовому тиглі в електричній або газовій плавильній печі, над киснево-газовим пальником або в невеликому ковальському горні розплавити:

- 45% срібла
- 18% міді
- 17% цинку
- 20% кадмію.

Поверхня розплавленого металу захищається під час плавки деревним вугіллям. Після хорошого перемішування сталеву паличку сплав розлити в потрібні форми (у воду або на залізну плиту, чи ж в гіпсові або піщані форми).

348. Тугоплавкий срібний припой для температури 710° С

Цей припой називається також “білим”. Він застосовується для паяння срібла і альпака. У графітовому тиглі потрібно розмішати і розплавити:

- 65% срібла
- 20% міді
- 15% цинку.

Після повного розплавлення сплав розлити у форми.

349. Тугоплавкий срібний припой для температури 720° С

Цей припой має універсальне застосування для всіх металів і сплавів. У графітовому тиглі змішати і розплавити під шаром деревного вугілля:

- 45% срібла
- 30% міді
- 25% цинку.

Готовий розплавлений припой розливається у форми.

350. Тугоплавкий срібний припой для температури 765° С

Цей припой також універсальний для самих різних металів і їх

сплавів. У графітовому тиглі розплавити:

25% срібла

40% міді,

35,% цинку.

Після повного розплавлення і хорошого перемішування розлити у форми.

351. Тугоплавкий срібний припой для температури 785°С

Звичайно служить для паяння деталей із сталі або міді. У графітовому тиглі розплавити:

12% срібла

36% міді

52% цинку.

Після хорошого перемішування готовий припой розливається у форми. Враховуючи невелику кількість срібла, цей припой відносять до дешевих з припоїв цього типу.

352. Електротехнічний припой з великою електричною провідністю

Це припой для твердого паяння електротехнічних деталей, коли через місце паяння проходять значні струми. Використана сировина абсолютно не повинна містити олова, яке істотно погіршує електропровідність сполука. У графітовому тиглі розплавити:

66% срібла

34% латуні (із змістом міді 70%).

Розплав розлити у форми.

353. Тугоплавкий припой для температури 840–880° С

Ці тверді припої застосовуються переважно для паяння сталі, міді або томпаку. У графітовому тиглі під шаром деревного вугілля розплавити:

– від 45 до 55 % міді

– від 55 до 45% цинку.

Можливо додати невелику кількість (від 0,2 до 0,4%) кремнію для збільшення текучості. Розплавлена і перемішана суміш розливається в потрібні форми.

354. Тугоплавкий припой для температури 900° С

Вказаний припой застосовується головним чином для паяння сталевих деталей або предметів з твердих металів. У графітовому тиглі

розплавити і змішати:

- від 60 до 63% міді
- від 40 до 37% цинку.

Розплавлена суміш розливається у форми. Припой має жовтий колір.

355. Тугоплавкий припой для температури 900° С

На відміну від попереднього припою має чистий білий колір. Його склад наступний:

- 15% нікелю,
- 60% міді,
- 25% цинку.

Розплавлений припой розлити у форми.

356. Тугоплавкий припой для температури 950° С

Застосовується для твердого паяння переважно сталевих деталей. Має білий колір. У графітовому тиглі розплавити під шаром деревного вугілля:

- 15% нікелю
- 38% міді
- 47% Цинку.

Після хорошого перемішування готовий припой розлити у форми.

357. Тугоплавкий припой для алюмінію

Цей спеціальний припой служить для твердого паяння алюмінію, яке проводиться важко. Трудність полягає в тому, що температура плавлення вказаного припою близька до температури плавлення самого алюмінію і деталі, що з'єднується, легко розм'якшуються і деформуються. У графітовому тиглі розплавити:

- 92,5% алюмінію
- 7,5% кремнію.

Після ретельного перемішування розлити у форми.

358. Тугоплавкий припой для алюмінію

Припой містить:

- 86% алюмінію
- 12% кремнію
- 2% заліза.

Застосовується для твердого паяння алюмінію.

ПРИПОЇ ДЛЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ

Припої, які можна приготувати по рецептах, що приводяться, придатні тільки для технічного паяння срібних і золотих предметів.

359. Припої для срібла

Для паяння срібних предметів придатний один з наступних припоїв:

- 1) 80% срібла, 20% цинку.
- 2) 75% срібла, 25% латуні.
- 3) 80% срібла, 20% міді.
- 4) 48% срібла, 48% латуні 4% олова.

Розплавлені сплави добре перемішати і відлити у форми.

360. Припой для 14-каратного золота (583-ї проби)

У графітовому тиглі розплавити:

58,5% золота (лому).

11,5% срібла

18,5% міді

11,5% кадмію.

Ретельно і обережно перемішаний сплав розлити у форми

361. Припой для 18-каратного золота (750-ї проби)

У графітовому тиглі розплавити:

85% золота (монети, обручки),

10% кадмію,

5% латуні.

Після розплавлення сплав розлити у форми.

362. М'який припой для золота

У графітовому тиглі розплавити:

51% золота

12,5% срібла

36,5% міді.

Розплавлений сплав добре перемішати і розлити у форми.

363. Твердий припой для золота

Розплавити у графітовому тиглі:

75% золота

16,6% срібла

8,4% міді.

Після розплавлення сплав розлити у форми.

364. Універсальний припой для дорогоцінних металів

Припой можна використовувати для твердого паяння і інших металів. У графітовому тиглі розплавити:

- 86% латуні,
- 10,6% срібла,
- 5,4% олова.

Після розплавлення і перемішування припой розлити у форми.

ЗАСОБИ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОЗНАЧЕНЬ НА РІЗНІ МАТЕРІАЛИ**ЧОРНИЛО ДЛЯ МЕТАЛІВ**

Часто необхідно нанести стійкі і незмивні позначення на металеві деталі, щитки, інструмент і т.п. Для цієї мети використовується спеціальне чорнило для металів. Це чорнило ділиться на два основні типи. До першого відноситься чорнило, що добре зчіплюється з металом, а до другого – чорнило, що вступає в реакцію з металом, дякуючи чому утворюється позначення. Чорнило другого типу, більш стійке.

Для нанесення штемпельного чорнила найчастіше застосовується свіжий гумовий штемпель і подушечка або скляна пластинка, покрита грубою тканиною, просоченою штемпельним чорнилом. Можна нанести позначення на предмети також новим сталевим пером, трубчастим пером, скляним капіляром або зрізаною паличкою з пластмаси (новодур, органічне скло і т. п.). Якщо штамп повинен бути чітким і нестираючим, рекомендується знежирити і очистити метал.

365. Чорнило для латуні, міді і цинку.

У скляній банці розчинити 350 мл селенистої кислоти в 625 мл дистильованої води (при постійному помішуванні скляною паличкою). Після ретельного розчинення додати 250 мл хімічно чистої соляної кислоти, знову перемішати і перелити через фільтр в бутиль з притертою пробкою.

366. Чорнило для латуні, міді і цинку

- 660 мл дистильованої води,
- 230 г кислоти селенистої,
- 160 г хлористої міді,
- 10 г хлористого амонію.

Після розчинення додати 330 мл концентрованої соляної кислоти і перелити чорнило через фільтр в бутиль.

367. Чорнило для нікелю і срібла

У великій скляній посудині змішати в гарячому стані:

330 мл дистильованої води

210 г хлористого телуру

130 г хлористої міді

100 г хлористого вісмуту

100 г хлористої сурми.

При постійному перемішуванні додати 660 мл концентрованої соляної кислоти і 10 мл перекису водню (30%) - Одержане чорнило після охолодження перелити в бутиль.

У це чорнило можна додати 50 мл етилгліколю і 10 мл бутилового спирту. Знаки від такого чорнила чіткіші.

368. Чорнило для сталі і заліза

При нормальній температурі змішати і розчинити:

540 мл дистильованої води

104 г сірчаної кислоти міді кристалічної

90 г кислоти селенистої

180 г винної або лимонної кислоти.

Після розчинення додати 360 мл концентрованої соляної кислоти і готове чорнило перелити через фільтр в бутиль з притертою пробкою.

369. Чорнило для сталі і заліза

У 1 л спирту денатурованого у холодному стані розчинити

100 г натурального шелаку і 100 г поліграфічної черні.

370. Чорнило для алюмінію

На водяній бані розігріти:

1000 мл води

250 г бури

800 г шелаку.

Після ретельного розчинення змішати з порошковими білилами (сірчаноокислий барій, окисел титану) або з поліграфічної сажі в такому співвідношенні, щоб одержати необхідну консистенцію чорнила.

371. Чорнило для алюмінію

500 г рідкого скла розмішати в ступі з 500 г меленої крейди, сірчаноокислого барію або окислу титану.

372. Чорнило для цинку і міді

У 800 мл дистильованої води додати 50 мл концентрованої соляної кислоти. Після перемішування додати до цього розчину:

100 г сірчаноокислої міді

40 г гуміарабіку (камеді – клею з дерева)

90 г хлористого амонію.

Після повного розчинення додати необхідну кількість поліграфічної сажі.

373. Чорнило для цинку

Водний розчин гуміарабіку нагрівати до 80° С та при постійному перемішуванні розчинити: 50 г хлористого кальцію, 50 г сірчаноокислої міді.

374. Універсальне чорнило для металів

На водяній бані приготувати розчин:

500 мл дистильованої води

50 г хлористого натрію

50 г сірчаноокислої міді

75 г хлористої міді

70 г кислоти селенистої.

Після розчинення додати 500 мл концентрованої соляної кислоти, добре перемішати і готове чорнило перелити через фільтр в бутиль.

375. Чорнило для цинку

Приготувати розчин:

90 г оцтовокислої міді,

90 г хлористого амонію,

24 г поліграфічної черні,

24 г гуміарабіку,

900 мл дистильованої води.

Після повного розчинення всіх компонентів і ретельного перемішування розчин перелити в бутиль.

376. Чорнило для олова

Розчин А:

700 мл води

60 г сірчаноокислої міді

30 г хлорноватистоокислого калію.

Розчин Б:

200 мл води

0,5 г фарбника анілінового синього

50 г кислоти оцтової розбавленої (5%-ний).

Обидва розчини змішати і готове чорнило зберігати в бутлі. Перед нанесенням цього чорнила слід протирати місце напису ватою, змоченою розчином хлористого цинку.

377. Чорнило для латуні

У ступі розтерти 100 г вуглекислої міді з невеликою кількістю води. Одержану рідку кашоподібну масу змішати з малою кількістю 20%-ного аміаку, який додавати до тих пір, поки вся вуглекисла мідь розчиниться. До одержаного розчину додати частинами при постійному перемішуванні 100–200 г гліцерину, поки вийде однорідна масляниста рідина необхідної в'язкості.

378. Чорнило для цинку

Соковитий чорний знак, стійкий на повітрі і такий, що не змивається водою, одержується наступним чорнилом:

1000 мл води

80 г хлористого калію,

160 г сірчаної кислоти міді.

Осад, що одержали, повинен осісти на дно банки, а розчин, що очистився, злити в бутиль.

379. Чорнило для неіржавіючої сталі

У 410 мл дистильованої води при помірному нагріванні розчинити 580 г хлористого заліза кристалічного. Після повного розчинення додати 10 мл концентрованої соляної кислоти.

Чорнило наносити на очищену і знежирену поверхню гумовим штемпелем або пером. Темніший колір знаків одержують при додаванні 15 мл концентрованої молочної кислоти.

380. Травильне чорнило для сталі

Окрім безпосереднього нанесення знаків штемпелем або пером, можна позначення, шкали або написи витравити на металі. У цьому випадку металеву поверхню захищають покриттям, яке має наступний склад:

40% асфальту порошкового

40% воску бджолиного

20% каніфолі натуральної.

Розплавлену суміш нанести на місце позначення. Напис або шкалу прорізати в покритті вручну (пантографом) і в одержані подряпини нанести травильне чорнило (скляною паличкою, піпеткою, крапельницею). Після утворення напису протравлену поверхню спочатку промити водою, потім просушити і видалити захисний шар (нагріванням або розчиненням в бензині або трихлоретилені). Для травлення використовується один з наступних розчинів:

1) 340 г кислоти оцтової концентрованої, 660 г кислоти азотної концентрованої.

2) 175 г хлорнуватистоокислого калію, 825 г кислоти соляної концентрованої.

3) 120 г кислоти селенистої, 340 г кислоти соляної концентрованої, 50 г сірчаноокислої міді, 50 г азотноокислого нікелю, 440 мл води.

Компоненти розчинити, добре перемішати і перелити через фільтр в бутиль. Останній розчин утворює соковитий чорний слід.

381. Травильне чорнило для сплавів міді і нікелю

Змішати та розчинити при помірному нагріванні:

340 г хлористого заліза

620 мл води

30 г хлористого калію

10 мл кислоти соляної концентрованої.

382. Травильне чорнило для алюмінію

У широкій банці приготувати розчин:

516 г хлористого заліза

344 мл води

86 г кислоти соляної концентрованої

16 г хлористої міді;

38 г хлористого алюмінію.

Все добре перемішати і злити в бутиль.

383. Травильне чорнило для срібла

У банку в гарячому стані приготувати розчин:

260 г хлористого заліза,

700 мл води

55 г кислоти азотної 50%-ний.

Розчин перемішати і після охолодження злити в бутиль.

ЧОРНИЛО І ШТЕМПЕЛЬНІ ПАСТИ ДЛЯ СКЛА

384. Чорнило для скла

У посудині з ебоніту або новодуру змішати при обережному помішуванні новодуровою паличкою:

280 г плавикової кислоти 80%-ної

420 г кислого фтористого амонію

25 г сірчанокислого натрію безводного

200 мл води дистильованої.

Після ретельного перемішування додати частинами 100 г літопону і розтерти. Готове чорнило перелити в новодурову або свинцеву посудину. Чорнило наносить гумовим штемпелем або загостреною паличкою з пластмаси. При виготовленні чорнила і нанесенні знаків застосовувати гумові рукавиці.

385. Чорнило для скла

Аналогічне нестираюче штемпельне чорнило для скла можна приготувати з двох розчинів:

Розчин А:

500 мл води,

36 г фтористого натрію,

7 г сірчанокислого калію.

Розчин Б:

500 мл води

56 г кислоти соляної,

14 г хлористого цинку.

Розчини зберігати в окремих бутлях. Перед вживанням змішати однакові кількості розчинів і додати туші.

386. Біле чорнило для скла

У фарфоровій ступі добре перемішати:

200 г тонко розмолотого каоліну

800 г рідкого скла (технічного) .

Готове чорнило зберігати в бутлі. Перед вживанням знову ретельно перемішати. Знак міцно тримається на склі.

387. Біле чорнило для скла

700 г титанових білил (окисел титану)

300 г рідкого скла технічного (густиною 1,1 г/см³).

Суміш розмелювати у фарфоровому кульковому млині 48 г, потім

перелити через дрібне сито в бутиль з широким горлом. Перед вживанням чорнило потрібно знову ретельно перемішати.

388. Біле чорнило для скла

У широкій фарфоровій чашці розчинити в 1000 мл етилового спирту 80 г натурального шелаку і в готовий розчин частинами додати 100 г титанових білил (окисел титану). Ретельно перемішати і зберігати готове чорнило в добре закритій посудині з широким горлом.

389. Чорне чорнило для скла

У ступі розтерти:

200 г порошкового деревного вугілля

200 г поліграфічного чорного порошку

600 г технічного рідкого скла.

Після тривалого перемішування перелити через дрібне сито в бутиль з широким горлом. Перед застосуванням чорнило необхідно знову перемішати.

390. Срібна штемпельна паста для скла

Часто скляні вироби або деталі мітять знаком, що не стирається. Іноді необхідний для деяких цілей електропровідний шар. Якщо скляний предмет можна нагрівати, наприклад, помірним газовим полум'ям, то найбільш вигідні срібні паста. У плавильний тигель відважити:

100 г окислу свинцю

190 г борної кислоти.

Розплавлену суміш вилити у воду. Висохлі шматки метаборату свинцю розтовкти у ступі. Потім відважити:

100 г розтертого метаборату свинцю

600 г окислу срібла

300 г касторової олії.

Суміш розмелювати у барабанному млині близько 6 г. Готову пасту зберігати в добре закритих скляних посудинах. Знак наносити на скло паличкою або гумовим штемпелем. Потім місце з нанесеним знаком нагрівати дотиком помірною полум'я, щоб касторова олія випарувалася і згоріла з виділенням диму. Через певний час, коли на склі з'явиться обпалений знак, полум'я зменшити. Після охолодження стає видно срібний нестираючий знак.

Ця штемпельна паста може бути використана також для нанесення

знаків на фарфор і різні керамічні деталі, якщо ці матеріали можна нагрівати до температури випалу пасти.

391. Срібна штемпельна паста для скла

У кульовий фарфоровий млин помістити:

300 г окислу срібла порошкового

200 мл гліцерину технічного

200 г легкоплавкого скляного порошку (температура плавлення 135°C)

200 г метилового або етилового спирту денатурованого.

Суміш молоти 48 г. Потім перелити у велику випарну чашку і при постійному перемішуванні підсушити у витяжній шафі при температурі 70–80° С. Коли паста перестає густіти, це означає, що весь спирт випарувався і готову пасту можна перелити в банки.

Використання і випалення аналогічні попередній пасти. Враховуючи низьку температуру плавлення легкоплавкого скла, яке тут є звязуючим, досить нагрівати знак короткочасно і слабкішим полум'ям.

392. Срібна штемпельна паста для скла

Спочатку приготувати суміш А:

1 000 г касторової олії

800 г скляного порошку

500 мл ефіру.

Суміш молоти в кульовому млині 48 г. Потім дати ефіру випаруватися у фарфоровій чашці при помірному нагріві у витяжній шафі. Після охолодження суміш А використовується для приготування штемпельної пасти наступного складу:

360 г окислу срібла

200 г суміші А.

Все це потрібно молоти ще близько 8 г у барабанному млині до отримання тонкої пасти. Використовується так само, як і попередні пасти.

393. Біла фарба для скла

Ця неактивна штемпельна фарба використовується для нанесення знаків на скляні деталі без нагріву. На водяній бані розплавити:

380 г дамари (смола з тропічного дерева)

340 г терпентинового ефірного масла

300 г окислу цинку

160 г льняного масла.

Останні два компоненти додаються у розплав після охолодження. Все добре перемішати і розтерти до однорідної пастоподібної маси. Після нанесення фарба сохне 24 г.

394. Чорне чорнило для скла

Це чорнило також неактивне. Виходять при розчиненні:

90 г натурального (або синтетичного) шелаку

980 мл етилового спирту денатурованого,

10–20 г сажі (лампової) або нігрозину.

Інший колір чорнила досягається при додаванні замість сажі органічного фарбника, розчиненого в етиловому спирті.

395. Травильне чорнило для скла

Розчин А:

68 г фтористого натрію

18 г гідроокису калію

420 мл води.

Розчин Б:

80 г соляної кислоти концентрованої

20 г хлористого цинку

400 мл води.

Перед використанням обидва розчини змішати (1:1) в новодуровій, свинцевій або бакелітовій посудині. Після перемішування чорнило наноситься гумовим штемпелем, дерев'яною паличкою або зрізаною трубочкою з пластмаси. Роботу з травильним чорнилом потрібно виконувати обережно, застосовуючи захисні гумові рукавички.

ЧОРНИЛО ДЛЯ ФАРФОРУ І КЕРАМІКИ

Найчастіше необхідно мітити, по можливості знаками, що не витираються, вироби з фарфору. Якщо виріб можна нагрівати полум'ям, то можуть бути використані штемпельні пасти для скла. Або можна приготувати спеціальне чорнило для фарфору.

396. Чорне чорнило для фарфору

Розчин А:

60 г нігрозину

60 г каніфолі

400 мл етилового спирту денатурованого.

Розчин Б:

100 г бури

500 мл води.

Після ретельного перемішування обидва розчини зберігати окремо в бутлях з вузьким горлом. Перед застосуванням обидва розчини злити разом і ретельно перемішати.

397. Рожеве чорнило для фарфору

У широкій фарфоровій ступі перемішати:

150 г бури

150 г вуглекислого калію

300 г оцтовокислого свинцю

300 г азотнокислого кобальту.

До суміші після ретельного перемішування додати 10 мл льняного масла і 10 мл терпентинового ефірного масла. Знову добре розтерти і перелити в посудину для зберігання.

ЧОРНИЛО ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ШТЕМПЕЛІВ

398. Синє чорнило

У скляній банці з широким горлом розчинити в 360 мл води 300 г берлінської лазурі. У готовий розчин невеликими частинами додати 340 г декстрину кислотного. Густину чорнила можна змінювати додаванням невеликої кількості води. Готове чорнило зберігати в добре закритому бутлі.

399. Фіолетове чорнило

На водяній бані розігріти суміш:

260 мл води

120 г гуміарабіку порошкового

30 г метилфіолета.

Суміш розмішати до розчинення. Потім додати 560 мл гліцерину і знову добре перемішати. Готове чорнило остудити і перелити в бутиль з пробкою.

400. Чорнило різного кольору

Спочатку приготувати основну суміш для кольорового чорнила, розчинивши 100 г олеїну в 500 мл злегка підігрітої льняної оліфи. У цю добре перемішану суміш потім можна додати один з наступних фарбників:

1. 75 г метилфіолета, розчиненого в маслі
2. 75 г метиленової синьки,
3. 240 г поліграфічного порошку чорного (паперового),
4. 120 г нігрозину.

У розчин з доданим фарбником додати ще 400 г льняного масла і знову добре перемішати, цього разу вже при нормальній температурі. Готове чорнило зберігати в закритій посудині.

ЧОРНИЛО ДЛЯ ГУМОВИХ ШТЕМПЕЛІВ

401. Чорне чорнило

У банку розчинити в 300 мл злегка підігрітого етилового денатурованого спирту 150 г поліграфічного чорного порошку. Після ретельного перемішування і розчинення додати до розчину 600 мл технічного гліцерину. Знову розмішати і зберігати в бутлі з пробкою.

402. Синє чорнило

Розчин А:

500 мл гліцерину

140 мл метилового спирту

120 мл оцтової кислоти.

Розчин Б:

30 г синьої фарби (метиленової сині)

100 мл дистильованої води.

Відповідає ГОСТ 10960-64. Відповідає ТУ КАП У-163-51.
Відповідає ГОСТ 7848-55.

Обидва розчини при постійному перемішуванні частинами змішати і готову суміш обережно і помірно нагрівати.

403. Червоне чорнило

У скляній банці розчинити 160 г розчину в 800 мл 10%-го аміаку.

У одержаний розчин при безперервному перемішуванні додати 25 мл гліцерину і 300 г жовтого декстрину. Після повного розчинення всіх компонентів готове чорнило злити в бутиль.

404. Фіолетове чорнило

У 650 мл денатурованого етилового спирту при помірній температурі розчинити 75 г метилфіолету. Розчин безперервно перемішувати і підігрівати. Після розчинення фарбника додати до розчину 160 мл гліцерину, знову перемішати охолодити та перелити в посудину з вузьким горлом.

ЧОРНИЛО ДЛЯ ПЛІВОК, ФОТОГРАФІЙ І ЦЕЛЮЛОЗИ

У технічній практиці доводиться робити написи на стрічках, фотографіях або целюлозних плівках. Звичайне чорнило і туш непридатні, оскільки вони не тримаються і з часом вилущуються. Для цієї мети можна приготувати спеціальне чорнило, склад якого вказаний нижче.

405. Червоне чорнило для целюлозної плівки.

Спочатку розчинити в стакані в 100 мл води 6 г метилоранжу. Розчин профільтрувати і додати до нього 1000 мл 25%-ний оцтової кислоти. Готове чорнило перелити в бутиль. Написи можна робити звичайним сталевим або креслярським пером.

406. Чорнило для фотографій

У скляному стакані при помірному нагріві і безперервному перемішуванні розчинити:

700 мл дистильованої води

800 г йодистого калію

30 г гуміарабіку

30 г йоду пересублимованого.

Готове чорнило зберігати в коричневому бутлі з вузьким горлом.

ШТЕМПЕЛЬНІ ЗАСОБИ СПЕЦІАЛЬНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

407. Чорнило для самописців.

У фарфоровій ступі змішати:

350 мл води

350 г гуміарабіку

260 г гліцерину

40 г фарбника (пігменту або анілінового фарбника, розчиненого у воді).

Все добре розтерти до отримання однорідної, кашоподібної маси, яка тільки після подальшого розбавлення водою набуває консистенції, необхідної для застосування в самописці.

408. Чорнило для гумових деталей

На гумових предметах можна ставити знаки чорнилом такого складу:

40 г целулоїду

640 г ацетону

160 г етилацетату
80 г бензолу
40 г дибутилфталата.

Після ретельного перемішування і повного розчинення розчин вилити в ступу, де розтерти його з фарбником (пігментами). Наноситься штемпелем або пером, кистю, паличкою.

409. Чорне штемпельне чорнило для тканини

800 г мінерального масла
200 г сажі.

Все добре розтерти в ступі.

410. Червоне чорнило для тканини

У широкій чашці розплавити:

100 г олеїну
750 г мінерального масла,
50 г суданської червоної,
100 г уайт-спіриту.

Уайт-спірит додається після повного охолодження рідини. Все добре перемішати до отримання однорідної маси.

411. Невитирне чорнило для тканини і шкіряних предметів

Розчин А:

120 г азотнокислого срібла
250 г розбавленого аміаку (10%-ного)
160 г вуглекислого натрію кристалічного.

Розчин Б:

360 мл дистильованої води
100 г гуміарабіку.

Обидва розчини змішати і нагрівати на водяній бані при температурі 50–60°C, поки чорнило повністю почорніє. Наносити знаки потрібно обережно, враховуючи, що плями від такого чорнила зчищаються дуже важко.

412. Штемпельна фарба для дерева

У широкій банці розчинити на водяній бані:

10 г клею
500 мл води
16 г декстрину
8 г цукру (сахарози)

26 г гліцерину

10–20 г нігрозину (розчиненого у воді).

Одержаний розчин вилити в чашку і тут розтерти приблизно з 420 г сажі.

Фарфорову чашку при безперервному перемішуванні нагрівати приблизно до 80° С, поки готова штемпельна маса загусне. Нанесений на дерево знак висихає швидко.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ КЛЕЇ І ШПАКЛІВКИ

У електротехніці часто потрібно з'єднати клеєм або шпаклівкою електропровідні матеріали (метали, графіт), причому сполука не повинне істотно впливати на електропровідність конструкції. Щоб плівка клею не створювала небажаного ізоляційного шару, застосовуються спеціальні електропровідні шпаклівки і клеї, склад і приготування яких вказані в приведених тут рецептах.

413. Електропровідна шпаклівка

У фарфоровій ступі змішати наступні висушені і тонко розмолоті компоненти:

700 г закису-окислу свинцю

150 г порошкового графіту

200 мл рідкого скла калієвого концентрованого.

Все добре розтерти до отримання абсолютно однорідної маси. Твердіння шпаклівки відбувається при температурі 150 С протягом 5 хв. Одержана сполука витримує температуру 250–300° С.

414. Електропровідна шпаклівка

У фарфоровій ступі розмішати:

110 г тонко розмеленого каоліну

480 г рідкого скла концентрованого

410 г тонко розмеленого графіту.

Суміш ретельно розтерти до утворення однорідної пастоподібної маси. Шпаклівку потрібно використовувати не пізніше 3 з після приготування. Температура твердіння 160° С при тривалості твердіння від 45 до 60 хв. Сполука витримує температуру до 350° С.

415. Електропровідний клей

Цей клей може бути використаний усюди там, де необхідне міцне з'єднання з достатньою електропровідністю. Ним можна, наприклад,

приклеювати графітові електроди до алюмінієвих мембран в телефонних капсулах, різні металеві деталі і т.п.

У фарфоровій ступі змішати:

150 г порошкового графіту (найтоншого)

300 г порошкового срібла

300 г сополімера вінілхлорид-вінілацетату

320 г чистого ацетону.

Коли всі компоненти будуть добре перемішані, готовий клей (сироподібна рідина сіро-чорного кольору) перелити в бутиль.

Перед вживанням клей необхідно знову добре перемішати скляною паличкою. В'язкість змінюється, залежно від необхідності, додаванням ацетону. Клей сохне від 10 до 15 хв.

416. Електропровідний клей

Електропровідний клей, який можна використовувати, наприклад, для склеювання кристалічних пар з сегнетової солі для електромеханічних перетворювачів, для приклеювання виводів до п'єзоелектричних кристалів і т.п. У ступі змішати:

600 г порошкового срібла

60 г порошкового графіту.

До одержаної суміші додати:

40 г нітроцелюлози

300 г ацетону або етилацетату

26 г натуральної каніфолі.

Після перемішування добре розтерти до отримання однорідної пастоподібної маси. Перед застосуванням необхідно клей знову перемішати і довести в'язкість до потрібного стану додаванням невеликих порцій ацетону або етилацетату.

З сумішшю порошоків срібла і графіту можна використовувати:

30 г натурального шелаку

310 г спирту етилового денатурованого.

Електропровідний клей з шелаком вживається, головним чином для приклеювання виводів до різних пристроїв і для склеювання механічно ненавантажених кристалічних шліфів.

417. Електропровідні обпалювані пасти

Для отримання добре провідного покриття, особливо на склі і кераміці можна використовувати срібні обпалювані пасти за рецептами

390–392, які надійно утримуються на основі.

418. Металеві обпалювані емульсії

Найширше застосовується срібна емульсія ZLS (номер 4572 або 5234). Вона служить для отримання шару металевого срібла, головним чином на склі, фарфорі або кераміці. Ця емульсія є, по суті, колоїдний розчин окислу срібла в ефірних маслах. Якщо на упаковці не вказана зв'язуюча речовина то потрібно до 1000 г емульсії додати 50 г тонко розмеленої фрити:

77,8% окислу свинцю

16,4% окислу кремнію

5,8% окислу бору.

Емульсія розмелюється з фритою 18 г у фарфоровому кульовому млині (65 об/хв), потім фільтрується через сито з дротом з фосфористої бронзи. В'язкість може змінюватися невеликою кількістю циклогексанолу або спеціального розчинника. Після додавання розчинника емульсію потрібно ще протягом 2 г обробляти в кульовому млині.

Емульсія наноситься зануренням, кистю або пульверизатором, потім обпалюється в електричній печі при температурі 690–700°C протягом 15 хв. Деталі встановлюються в печі на керамічних підставках. Температура повинна підніматися з швидкістю не більше 6° С за 1 хв, а до температури 400° С необхідно, щоб дверці печі були прочинені (випаровування і випалення ароматичних компонентів, що містяться в емульсії). Через 15 хв випалення температура повинна знижуватися з швидкістю не більше 3°С в 1 хв. Деталі виймаються після охолодження до 40° С.

Металевий шар має світлий, сріблястий, а часто і блискучий вигляд і міцно з'єднані з основою.

419. Асфальтова електропровідна емаль А-2900

Призначена для спеціального застосування в електротехніці.

420. Епоксидні електропровідні шпаклівки

Смола змішується з тонко розмеленим порошковим сріблом. Порошкового срібла потрібно до 60% загального об'єму, щоб забезпечити достатню електропровідність. Потім додається зтверджувач. Одержана шпаклівка може тверднути при нормальній і підвищеній температурі.

421. Поліефірні електропровідні шпаклівки.

Шпаклівки можуть бути одержані аналогічно епоксидним.

422. Колоїдні розчини графіту

Для деяких електротехнічних цілей потрібно створювати тонкий провідний шар, наприклад, на ізоляційних підкладках, п'єзоелектричних кристалах та їх шліфах, тобто на деталях і матеріалах, на яких не можна застосовувати випалення обпалюваних і срібних паст, а також там, де електропровідні клеї створюють дуже товстий шар. У таких випадках застосовуються засоби з фірмовими назвами Гідроколаг, Аквадаг або Солгра.

Це – колоїдні розчини графіту в рідкому склі із вмістом аміаків. Вказані засоби після ретельного перемішування (при великих кількостях можна використовувати фарфорові кульові млини) можна наносити зануренням, кистю або пульверизатором. Таким чином, виходить суцільний графітовий шар, а при використанні шаблонів шар може бути нанесений тільки на потрібні місця. Нанесення розчину пульверизатором можна кілька разів повторювати до отримання шару необхідної товщини.

Електропровідні шари, утворені графітовим колоїдним розчином, можна використовувати і у виробничій практиці. Прикладом цього є виготовлення біморфних кристалічних елементів для електроакустичних перетворювачів (адаптери, мікрофони, репродуктори), де нанесений електропровідний шар утворює електроди для зняття поверхневого заряду (замість обклеювання металевую фольгою).

ІНШІ ВИДИ СПЕЦІАЛЬНИХ КЛЕЇВ І ШПАКЛІВОК

У деяких випадках (враховуючи властивості, легкість приготування та застосування.) в лабораторній і виробничій практиці вигідніше застосовувати замість синтетичних смол інші види спеціальних шпаклівок і клеїв, описаних в справжньому розділі.

Їх можна використовувати для сполуки самих різних матеріалів (скла, фарфору, металів, кераміки, мінералів і інших). Разом з рецептурою і способом застосування вказуються і основні рекомендації з виготовлення, так що ці матеріали можна легко приготувати в невеликій кількості без спеціального устаткування.

423. Клей для фарфору

У фарфоровій ступі розмішати:

350 г натуральної мастики

500 г шелаку лускатого

100 г скипидару

50 г окислу титану (титанових білил).

Окисел титану додається після розчинення перших трьох компонентів. Все розтирається до отримання однорідної суміші.

424. Клей для фарфору, скла і кераміки

У ступі розмішати і розтерти:

170 г трепела порошкового

300 г сірчаноокислого барію

160 г азбесту

110 г тонкого просіяного піску

260 г рідкого скла концентрованого.

Клей твердне при нормальній температурі. Одержана сполука витримує температуру до 100°C і має значну хімічну стійкість до різноманітних хімічних агентів.

425. Клей для фарфору, скла і кераміки

У ступі розтерти:

160 г порошкового скла,

250 г азбесту

500 г рідкого скла концентрованого.

Клей твердне при нормальній температурі. Сполука витримує температуру до 150°C та дію хімічних агентів.

426. Шпаклівка для фарфору, скла і кераміки

У ступі розтерти:

80 г каоліну

80 г рідкого скла концентрованого

810 г подрібненого скла або трепела

32 г щавлевої кислоти.

Спочатку змішується каолін з рідким склом, потім додається решта компонентів. Все добре розмішується до отримання однорідної пастоподібної суміші. Шпаклівка висихає швидше, ніж описані вище клеї. Витримує температуру до 160°C та дію хімічних агентів.

427. Шпаклівка для фарфору, скла і кераміки.

Дуже стійка шпаклівка виходить за таким рецептом. Спочатку розтерти у ступі суміш А, що складається з:

200 г сірчаноокислого барію

200 г окислу магнію

100 г тонко розмолотої крейди.

Потім приготувати розчин Б, що складається з:

300 г хлористого магнію

100 г кислоти соляної (33%)

100 г кислоти сірчаної (24%).

Суміш А всипати в розчин Б і ретельно перемішати. В'язкість шпаклівки змінюється залежно від необхідності невеликою кількістю води або додаванням інших наповнювачів, наприклад трепела, каоліну, тонкого піску і т.п.

428. Шпаклівка для скла, фарфору і кераміки.

У ступі розмішати і розтерти:

700 г закису свинцю

200 г гліцерину (або етилгліколя)

100 мл води.

Шпаклівка твердне протягом одного дня, тому готується свіжою для кожного разу. Її можна використовувати також для шпаклювання з'єднань металу з склом. Стійка до води.

429. Шпаклівка для фарфору

У випарній фарфоровій чашці на водяній бані розплавити:

700 г світлого лускатого шелаку

220 г натуральної мастики

80 г натуральної каніфолі.

Розплавлену і добре перемішану суміш охолодити до 45°C і додати частинами 100–200 мл денатурованого спирту для отримання потрібної в'язкості.

430. Шпаклівка для фарфору

У фарфоровій ступі змішати:

560 г дрібних свинцевих ошурків

230 г дрібних олов'яних ошурків

120 г порошкового вісмуту.

До одержаної суміші додати частинами 100–200 г рідкого скла до

отримання пастоподібної маси. Шпаклівка твердне протягом 48 з.

431. Шпаклівка для скла

У випарній чашці на водяній бані перемішати:

1000 г желатину

15 г оцтової кислоти.

Суміш добре перемішати. Шпаклівка наноситься в гарячому стані.

Сполука твердне при температурі біля 20° С протягом 24 з.

432. Шпаклівка для скла

У фарфоровій випарній чашці при нагріванні змішати:

600 г лускатоного шелаку,

60 г скипидару,

300 г окислу цинку.

Масу, що загусла, можна відлити у форми, наприклад, у вигляді палички. Шпаклювання проводиться нагрітою шпаклівкою.

433. Клей для скла

У банку на водяній бані (приблизно при 40° С) змішати

60 г невулканізованого натурального каучуку, розрізаного на невеликі шматки

160 г дрібно розтертої мастики

780 г трихлоретилену (або хлороформу).

Після повного розчинення всіх компонентів готовий клей перелити в бутиль з притертою пробкою.

434. Шпаклівка для сполуки металів з склом

У фарфоровій ступі змішати і розтерти:

100 г фтористого алюмінію,

620 г дрібно розмеленого трепелу,

160 г концентрованого рідкого скла,

120 г води.

Шпакльовані сполуки стійкі до дії різних кислот, солей і підвищених температур.

435. Шпаклівка для сполуки металів з керамікою

У ступі змішати:

500 г дрібних залізних ошурків

400 г хлористого амонію

100 г кислоти оцтової концентрованої.

Суміш розтирати до отримання густої пастоподібної шпаклівки.

436. Шпаклівка для сполуки металів із склом, керамікою і фарфором.

У ступі змішати:

600 г крейди

400 г концентрованого рідкого скла.

Розтирання проводити при нормальній температурі до отримання однорідної готової шпаклівки. Шпаклівка твердне дуже швидко.

437. Шпаклівка для сполуки металів з склом і фарфором

У фарфоровому стакані на водяній бані змішати:

600 г лускатого шелаку,

340 г соснової смоли.

Після ретельного перемішування злити в бутиль. Шпаклівку наносити в розплавленому вигляді.

438. Шпаклівка для сполука металів із склом і фарфором

Суміш А:

500 г льняного масла

150 г свинцевих білил

150 г копалового лаку.

Суміш Б:

150 г сурику (окисел-закис свинцю),

50 г оліфи.

Добре розмішані суміші злити разом і розтерти до отримання абсолютно однорідної пастоподібної маси.

439. Шпаклівка для сполуки кольорових металів з мармуром

У широкій банці або стакані змішати:

225 г натуральної каніфолі

75 г гідроокису натрію

400 мл води.

Суміш довести при постійному перемішуванні до кипіння. Одержаний розчин перелити в ступу і розтерти з 300 г сірчаноокислого кальцію до отримання однорідної маси. Шпаклівку потрібно використовувати негайно після виготовлення, оскільки вона швидко твердне.

440. Шпаклівка для заповнення пор у металах

У ступі змішати і розтерти:

300 г окислу цинку

300 г двоокису марганцю
150 г кремнекислого кальцію
30 г порошкового графіту.

До одержаної суміші додати при постійному перемішуванні 200–300 г концентрованого рідкого скла, після чого розтерти до отримання однорідної шпаклівки з потрібною в'язкістю.

441. Шпаклівка для скляних посудин

Скляні посудини з металевим каркасом (акваріуми) можна шпаклювати масами, приготовленими за наступним рецептом.

У ступі розмішати:

600 г сірчаноокислого свинцю (або свинцевих білил)
від 200 до 600 г рідкого скла.

Суміш розтирати до отримання шпаклівки потрібною в'язкістю. Можна використовувати також інший рецепт аналогічної шпаклівки.

У ступі змішати:

400 г порошкового графіту
300 г меленого польового шпату (кремнекислий калій-алюміній)
150 г порошкового вуглекислого натрію
від 100 до 200 г оліфи.

Оліфа додається при безперервному перемішуванні до отримання густої пастоподібної маси.

442. Шпаклівка для емальованих поверхонь

У стакані або фарфоровій чашці змішати:

450 г каоліну
120 г дрібного меленого трепела
80 г бури безводної
60 г порошкового кремнекислого натрію
40 г порошкового скла
40 г гашеного вапна
100 г казеїну
від 100 до 250 мл води.

Після ретельного перемішування утворюється однорідна пастоподібна маса. Очищені і знежирені деталі в яких повинні бути закриті пори і щілини на емальованій поверхні, затирають цією шпаклівкою і оставляють для просушування на 48 г.

443. Магnezійна шпаклівка (цемент Сореля)

У великому стакані або широкій банці змішати:

15,5 г хлористого магнію

750 мл води

250 г паленої магнезії.

Після ретельного розтирання шпаклівку необхідно використати протягом 1г. Цю дуже міцну шпаклівку можна наповнювати деревними ошурками, меленою пробкою або мінеральними пігментами (утворюється маса, аналогічна кsilоліту).

444. Шпаклівка, стійка до води

У фарфоровій ступі змішати і ретельно розтерти:

350 г порошкового скла (або дрібного піску)

350 г портландцементу

300 г концентрованого рідкого скла.

Ретельно перемішана і розтерта маса повинна бути однорідною, без грудок і шматків. Затверділа шпаклівка стійка до води, а також дії кислот. Вона витримує температури до 150° С.

445. Шпаклівка, стійка до води

У великій фарфоровій чашці розплавити:

500 г сірки

500 г тонко розмеленого трепела.

Після перемішування шпаклівку можна фарбувати різними мінеральними пігментами. Шпаклівка використовується у гарячому вигляді негайно після приготування.

446. Шпаклівка, стійка до води

У ступі змішати:

від 100 до 200 мл води

400 г окислу кальцію

400 г портландцементу.

Вода додається невеликими кількостями до отримання однорідної пасти. Шпаклівку необхідно використовувати можливо швидше після її приготування. Після нанесення вона висихає через 1–2 дні.

447. Шпаклівка стійка до води

У фарфоровій чашці на водяній бані розплавити 600 г каніфолі, яку заздалегідь треба розмолоти в порошок. У розплавлену смолу частинами засипати 300–600 г мармурового порошку до утворення

пасти необхідної в'язкості. Шпаклівка використовується в гарячому стані.

448. Шпаклівка стійка до високої температури

У ступі змішати:

900 г окислу магнію,

100 г окислу цинку,

від 100 до 200 мл води.

Від кількості води залежить в'язкість шпаклівки. Шпаклівка твердне дуже повільно і стійка до високих температур.

449. Шпаклівка стійка до високої температури

У ступі змішати:

900 г каоліну

100 г бури

від 100 до 200 мл води.

Вода додається частинами до отримання однорідної шпаклівки потрібної в'язкості. Після висихання сполуки з нанесеною шпаклівкою її потрібно обпалити до червоного каління. Після твердіння шпаклівка витримує температуру до 1600°C.

450. Швидко твердіюча шпаклівка

Шпаклівка готується змішуванням:

600 г тальку або стеатиту

340 г концентрованого рідкого скла.

Шпаклівка розтирається в ступі до отримання густої пасти.

451. Швидко твердіюча шпаклівка

Готується розтиранням наступних компонентів до отримання густої пасти:

600 г окислу цинку

240 г хлористого цинку

160 мл води.

Одержана шпаклівка твердне протягом декількох хвилин.

452. Шпаклівка стійка до кислот

У фарфоровій випарній чашці змішати:

50 г порошкового азбесту,

50 г порошкового сірчаноокислого барію,

450 г концентрованого рідкого скла.

Суміш добре розтерти до отримання однорідної пастоподібної

шпаклівки.

453. Шпаклівка стійка до кислот

520 г порошкового вапна

360 г тонко розмеленого шамоту

від 100 до 200 мл води.

Суміш добре розтерти до отримання однорідної шпаклівки потрібної в'язкості. Шпаклівка особливо стійка до сірчаної і оцтової кислот.

454. Шпаклівка, стійка до спиртів

800 г казеїну

від 200 до 400 г концентрованого рідкого скла.

Добре розтерти до отримання шпаклівки потрібної в'язкості.

455. Шпаклівка стійка до спиртів

У фарфоровій чашці на водяній бані розплавити:

660 г сирого невулканізованого каучуку,

340 г кумаронової смоли.

Суміш у гарячому вигляді перемішати до отримання пастоподібної маси. Готова шпаклівка наноситься в розплавленому вигляді.

456. Шпаклівка стійка до масел

У ступі розтерти до отримання густої пасти:

360 г окислу цинку

300 г концентрованого калієвого рідкого скла,

340 г азбестових волокон або льняної (конопляної) паклі.

Шпаклівка служить для ущільнення. У місце з'єднання її необхідно заштовхувати або затиснути між з'єднуваними частинами.

457. Шпаклівка стійка до масел

У широкій фарфоровій чашці на водяній бані розплавити:

500 г натуральної каніфолі,

500 г тонко розмеленого азбесту.

Гарячу суміш добре перемішати до отримання однорідної маси. Шпаклівка використовується в гарячому стані.

458. Шпаклівка для ущільнення парових труб

У ступі розмішати:

200 г тонко розмеленого цегляного борошна

180 г відмученої крейди

300 г крокусу

260 г льняного масла

60 г касторової олії.

Суміш розтирати до отримання однорідної пасти. Враховуючи, що розтирання триває досить довго (близько 1–2 з), бажано використовувати механічну мішалку.

459. Шпаклівка для сполука металу з деревом

У широкій фарфоровій чашці змішати і розплавити:

600 г каніфолі

150 г порошкової сірки

250 г дрібних залізних ошурків.

Все перемішати до отримання однорідної пасти. Шпаклівка використовується в гарячому вигляді і особливо зручна для закріплення дерев'яних ручок металевих інструментів.

460. Шпаклівка для скла, кераміки, фарфору і мінералів

У фарфоровій випарній чашці змішати і розплавити при помірному нагріванні:

450 г лускатої шелаку

250 г натуральної каніфолі

40 г мастики

260 г відмученої крейди або каоліну.

Після ретельного перемішування і розтирання виходить однорідна пастоподібна маса, яку в гарячому вигляді можна розлити у форми. Шпаклівка використовується у гарячому стані переважно для приклеювання мінералів (агат, сапфір) до пластин-утримувачів (скляних, металевих) при шліфуванні та розрізанні.

461. Шпаклівка для скла, фарфору і кераміки

У фарфоровій випарній чашці розплавити:

660 г натурального шелаку,

340 г каніфолі.

Гарячу суміш вилити у воду або форми. Використовується аналогічно попередній шпаклівці.

462. Шпаклівка для скла, фарфору і кераміки

У фарфоровій чашці змішати і розплавити:

250 г натуральної каніфолі,

250 г бджолиного воску,

500 г гіпсу (алебастру).

Суміш розтирати до отримання однорідної маси, яку вилити у воду або у форми. Використовується в розплавленому вигляді. Твердість шпаклівки можна змінити збільшенням вмісту гіпсу, клейкість – збільшенням вмісту каніфолі.

463. Клей для целофану

У широкій банці приготувати розчин:

650 г хлористого цинку,

350 мл води

від 5 до 10 г дрібно нарізаного целофану.

Розчин перемішувати, поки весь целофан розчиниться, і перелити в бутиль.

464. Клей для целофану

У стакані помістити:

300 г желатину

500 г води

Коли желатин набубнявіє і розм'якшиться, додати 200 г хлористого кальцію. Після повного розчинення і перемішування одержаний розчин вилити в бутиль.

465. Шпаклівки для металевих відливань

Відливання з алюмінієвих або цинкових сплавів часто бувають пористими. Пори усуваються просоченням сумішами, які через деякий час зашпаклюють всі пори, раковини і тріщини.

Основний розчин для шпаклювання відливань складається з:

150 г концентрованого рідкого скла

1000 мл води.

Для алюмінієвих сплавів рекомендується додати:

40 г біхромату калію.

Відливання занурюються в теплий розчин і там охолоджуються. Після витягання вони висушуються на поверхні і залишаються для остаточного просушування на тиждень. Для цієї мети можна використовувати гарячу оліфу або льняне масло. Деталі після занурення сушать у сушарці при температурі 100° С протягом декількох днів.

Для закриття пор у відливаннях можна використовувати також епоксидні смоли.

466. Шпаклівка для кераміки і металів .

Найзручніша і швидко сохнуча шпаклівка виходить з

метилметакрилатної смоли, наповненої порошковим металом (тим же, що і метал виробу).

467. Фенольна шпаклівка ущільнювальна

Для ущільнення металевих пристроїв, що нагріваються вище 120°C (наприклад, в двигунах внутрішнього згорання), можна використовувати фенольну шпаклівку:

480 г новолаку (фенольна смола)

480 г етилового спирту денатурованого

43 г гексаметилентетраміну.

Всі компоненти добре перемішати. У готову шпаклівку можна додати наповнювач, наприклад порошкові метали (бронзу).

Шпаклівка твердне в прогрітій сушарці, при нагріві полум'ям, електричним паяльником або при нагріванні від працюючого двигуна.

НБ НІУ імені М.П. Драгоманова

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Словарь-справочник по сварке и склеиванию пластмасс / под редакцией академика Б. Е. Патона. – Киев : “Наукова думка”, 1988. – 160 с.
2. Прагер И. Л. Электронные аналоговые вычислительные машины / И. Л. Прагер. – М. : Машиностроение, 1985. – 278 с.
3. Шеффер Г. Химические транспортные реакции / Г. Шеффер. – М. : “Мир”, 1964. – 160 с.
4. Терещук Р. М. Полупроводниковые приемно-усилительные устройства (справочник радиолюбителя) / Р. М. Терещук и др. – К. : “Наукова думка”, 1982. – 672 с.
5. Ігнат'єв Є. О. Елементи механізації і автоматизації / Є. О. Ігнат'єв. – К. : “Радянська школа”, 1971. – 118 с.
6. Пинкин С. А. Жидкие кристаллы / С. А. Пинкин, Л. М. Блинов. – М. : “Наука”, 1982. – 207 с.
7. Трегуб І. Г. Матеріали та елементна база інформаційної техніки / І. Г. Трегуб, С. М. Яшанов. – К. : НПУ імені М. П. Драгоманова, 2006. – 369 с.
8. Жиров Г. А. Технология гибридных интегральных микросхем / Г. А. Жиров. – К. : “Вища школа”, 1976. – 240 с.
9. Петров К. С. Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника / К. С. Петров. – “Питер”, 2004. – 521 с.
10. Терещук Р. М. Справочник радиолюбителя / Р. М. Терещук и др. – К. : “Техника”, 1965. – 1159 с.
11. Січкач Т. Г. Електрика і магнетизм (практичні заняття) / Т. Г. Січкач, А. В. Касперський. – К. : НПУ імені М. П. Драгоманова, 2008. – 164 с.
12. Шут М. І. Електрика та магнетизм / М. І. Шут та ін. – К. : НПУ імені М. П. Драгоманова, 2002. – 236 с.
13. Ситников В. П. Техника и технология СМИ: печать, телевидение, радиовещание / В. П. Ситников. – М. : КСМО, 2004. – 416 с.
14. Шкержик Я. Рецептурный справочник для электротехника / Я. Шкержик. – М. : “Энергия”, 1971. – 104 с.
15. Арутюнова И. А. Технология конструкционных материалов / И. А. Арутюнова и др. – М. : МВТУ имени Н. Э. Баумана, 1987. – 448 с.

16. *Ефимов И. Е.* Микроэлектроника / *И. Е. Ефимов, И. Я. Козирь, Ю. И. Горбунов.* – М. : “Высшая школа”, 1986. – 464 с.
17. *Розенберг Н. М.* Фізичні основи електроніки / *Н. М. Розенберг.* – К. : “Радянська школа”, 1970. – 280 с.
18. *Фларов А. В.* Материаловедение и технология художественной обработки металлов / *А. В. Фларов.* – М. : “Высшая школа”, 1981. – 288 с.
19. *Бретоль Э.* Теория и практика ювелирного дела / *Э. Бретоль.* – Л. : “Машиностроение”, 1977. – 383 с.
20. *Дриц М. Е.* Технология конструкционных материалов / *М. Е. Дриц, М. А. Москалев.* – М. : “Высшая школа”, 1990. – 447 с.
21. Задачи по физике твердого тела / под редакцией Г. Дж. Голдамина ; перевод А. А. Гусева и М. П. Шаскольской. – М. : “Наука”, 1976. – 431 с.
22. *Жеребцов И. П.* Основы электроники / *И. П. Жеребцов.* – Л. : “Энергия”, 1974. – 463 с.
23. *Алаи С. И.* Технология конструкционных материалов / *С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. П. Ростовцев.* – М. : “Просвещение”, 1986. – 303 с.
24. *Герасимов В. Г.* Основы промышленной электроники / *В. Г. Герасимов и др.* – М. : “Высшая школа”, 1986. – 336 с.
25. *Коледин Б. Ф.* Производство оптико-электронных приборов / *Б. Ф. Коледин, М. Д. Мальцев, А. И. Скороходов.* – М. : “Машиностроение”, 1981. – 303 с.
26. *Ямпольский А. М.* Краткий справочник гальванотехника / *А. М. Ямпольский, В. А. Ильин.* – Л. : “Машиностроение”, 1981. – 269 с.
27. *Иванов А. А.* Справочник по электротехнике / *А. А. Иванов.* – Харьков : “Вища школа”, 1988. – 183 с.
28. Словарь радиолюбителя / под редакцией Л. П. Крайзера и С. Э. Хайкина. – М. : “Энергия”, 1966. – 740 с.
29. *Сидоренко Г. И.* Зуботехническое материаловедение / *Г. И. Сидоренко.* – К. : “Вища школа”, 1988. – 183 с.
30. Словник іншомовних слів / за редакцією чл.-кор. АНУРСР О. С. Мельничука. – К. : “Головна редакція УРЕ”, 1974. – 775 с.
31. *Курносоев А. И.* Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных схем / *А. И. Курносоев.* – М. : “Высшая школа”, 1975. – 338 с.

32. *Пасынков В. В.* Материалы электронной техники / *В. В. Пасынков, В. С. Сорокин.* – М. : “Высшая школа”, 1986. – 367 с.
33. *Казарновский Д. М.* Радиотехнические материалы / *Д. М. Казарновский, С. А. Яманов.* – М. : “Высшая школа”, 1972. – 312 с.
34. *Морозова И. Г.* Физика электронных приборов / *И. Г. Морозова.* – М. : “Атомиздат”, 1980. – 392 с.
35. *Медведев С. А.* Введение в технологию полупроводниковых материалов / *С. А. Медведев.* – М., 1970. – 392 с.
36. *Соломатин Н. М.* Логические элементы ЭВМ / *Н. М. Соломатин.* – Л. : “Энергия”, 1990. – 160 с.
37. *Стопский С. Б.* Логические схемы на полупроводниках и их применение / *С. Б. Стопский.* – Л. : “Энергия”, 1969. – 96 с.
38. *Левинштейн М. Е.* Барьеры от кристалла до интегральной схемы / *М. Е. Левинштейн, С. С. Симин.* – М. : “Наука”, 1987. – 319 с.
39. *Неменов Л. Л.* Основы физики и техники полупроводников / *Л. Л. Неменов, М. С. Соминский.* – Л. : “Наука”, 1974. – 395 с.
40. Справочник по электротехническим материалам / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. – Т. 3. – 3-е изд., перераб. – Л. : Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1988. – 728 с.
41. Электротехнический справочник : в 3 т. – Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы / под общ. ред. профессоров МЭИ В. Г. Герасимова и др. – 7-е изд., испр. и доп. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 488 с.
42. *Горюнова Н. А.* Сложные алмазоподобные полупроводники / *Н. А. Горюнова.* – М. : Мир, 1968. – 267 с.

ЗМІСТ

<i>Передмова</i>	3
<i>Вступ</i>	7

Розділ 1

ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ	8
1.2. ВИДИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ	11
1.3. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ТВЕРДИХ ТІЛ	19
1.4. ЕЛЕМЕНТИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ ТВЕРДОГО ТІЛА	34
<i>Контрольні питання</i>	43

Розділ 2

ПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

2.1. МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЇ ПРОВІДНОСТІ	45
2.2. НАДПРОВІДНИКОВІ МЕТАЛИ Й СПЛАВИ	53
2.3. СПЛАВИ ВИСОКОГО ОПОРУ Й СПЛАВИ ДЛЯ ТЕРМОПАР	63
2.4. МЕТАЛИ Й СПЛАВИ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	68
2.5. НЕМЕТАЛЕВІ ПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ	84
<i>Контрольні питання</i>	88

Розділ 3

НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

3.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	89
3.2. ГЕРМАНІЙ	92
3.3. КРЕМНІЙ	105
3.4. КАРБІД КРЕМНІЮ	120
3.5. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$	125
3.6. ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ СПОЛУК $A^{III}B^V$	139

3.7. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$	144
3.8. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{IV}B^{VI}$	152
<i>Контрольні питання</i>	156

Розділ 4

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ

4.1. ОСНОВНІ ВИМОГИ	158
4.2. АКЦЕПТОРНІ ЕЛЕМЕНТИ	162
4.3. ДОНОРНІ ЕЛЕМЕНТИ.....	169
4.4. ЕЛЕМЕНТИ ДЛЯ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОДНИХ СПЛАВІВ	175
4.5. ЕЛЕКТРОДНІ СПЛАВИ ДЛЯ <i>p-n</i> - переходів	181
4.6. ЕЛЕКТРОДНІ СПЛАВИ ДЛЯ ОМІЧНИХ КОНТАКТІВ.....	183
4.7. ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ СПЛАВІВ.....	185
<i>Контрольні питання</i>	194

Розділ 5

ХІМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОБРОБКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

5.1. КИСЛОТИ	196
5.2. ОСНОВИ.....	199
5.3. СОЛІ.....	201
5.4. ТРАВІЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ ОБРОБКИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	205
5.5. ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	215
5.6. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОМИВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛАСТИН І КРИСТАЛІВ.....	218
5.7. ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ З ХІМІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ	226
<i>Контрольні питання</i>	228

Розділ 6

ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

6.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ	230
6.2. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО БУДОВУ Й ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ	232
6.3. ЛІНІЙНІ ПОЛІМЕРИ	239
6.4. КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРОШКОВІ ПЛАСТМАСИ І ШАРУВАТІ ПЛАСТИКИ	246
6.5. ЕЛЕКТРОІЗОЛЯЦІЙНІ КОМПАУНДИ	250
6.6. НЕОРГАНІЧНЕ СКЛЮ	253
6.7. СИТАЛИ	263
6.8. КЕРАМІКА	265
<i>Контрольні питання</i>	276

Розділ 7

АКТИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

7.1. КЛАСИФІКАЦІЯ АКТИВНИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ	277
7.2. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ	279
7.3. П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ	295
7.4. ПРОЕЛЕКТРИКИ	301
7.5. ЕЛЕКТРЕТИ	305
7.6. РІДКІ КРИСТАЛИ	308
7.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛАЗЕРІВ	317
<i>Контрольні питання</i>	324

Розділ 8

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФОТОЛІТОГРАФІЇ

8.1. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ З ФОТОЛІТОГРАФІЇ	326
8.2. КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ФОТОРЕЗИСТІВ	328
8.3. ФОТОРЕЗИСТИ	330
8.4. СВІТЛОЧУТЛИВІ ЕМУЛЬСІЇ	339
8.5. ПРОЯВНИКИ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ	342

8.6. РОЗЧИННИКИ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ	346
8.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ФОТОРЕЗИСТІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМУЛЬСІЙ	348
8.8. ФОТОШАБЛОНИ.....	349
<i>Контрольні питання</i>	357

Розділ 9

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ

9.1. ОСНОВНІ ВИМОГИ	358
9.2. ЕПОКСИДНІ СМОЛИ	360
9.3. КОМПАУНДИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ	366
9.4. КРЕМНІЙ ОРГАНІЧНІ СМОЛИ Й КОМПАУНДИ	371
9.5. ПОЛІЕФІРНІ СМОЛИ Й КОМПАУНДИ	376
9.6. МЕТОДИ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ ПЛАСТМАСОЮ	379
<i>Контрольні питання</i>	384

Розділ 10

МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ

10.1. КЛАСИФІКАЦІЯ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ	385
10.2. МАГНІТОМ'ЯКІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОСТІЙНИХ І НИЗЬКОЧАСТОТНИХ МАГНІТНИХ ПОЛІВ	386
10.3. МАГНІТОМ'ЯКІ ВИСОКОЧАСТОТНІ МАТЕРІАЛИ	395
10.4. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛІЗОВАНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	409
10.5. МАГНІТОТВЕРДІ МАТЕРІАЛИ	416
<i>Контрольні питання</i>	428

Розділ 11

ДОПОМІЖНІ МАТЕРІАЛИ

11.1. АЗБЕСТОВІ МАТЕРІАЛИ	430
11.2. ГРАФІТ	431

11.3. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ	433
11.4. КВАРЦ, АЛУНД, ОРГАНІЧНЕ СКЛО, ГУМА	440
11.5. ГАЗИ.....	443
11.6. МАСЛА, РІДИНИ Й ЗАМАЗКИ ДЛЯ ВАКУУМНОЇ ТЕХНІКИ	449
11.7. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ФАРБУВАННЯ Й МАРКУВАННЯ	452
11.8. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПАКУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ.....	455
<i>Контрольні питання</i>	457
ДОДАТОК	458
Засоби для очищення матеріалів.....	459
Тверді і порошкові засоби для очищення металів	459
Рідкі і пастоподібні засоби для очищення металів	462
Засоби для очищення скла, кераміки і фарфору.....	464
Розчини для видалення іржі	466
Полірувальні засоби для різних матеріалів.....	468
Полірувальні засоби для металів	468
Полірування металів хімічним способом у ваннах	470
Полірування металів електролітичним способом	471
Полірувальні засоби для пластмас.....	475
Знежирюючі засоби	476
Хімічне знежирення	476
Електролітичне знежирення	479
Засоби для травлення і вороніння металів	480
Хімічне травлення і вороніння металів	480
Електролітичні ванни для травлення.....	484
Фарбування і патинування металів.....	485
Фарбування сталі і заліза	485
Фарбування цинку	487
Фарбування олова.....	488
Фарбування міді та її сплавів	489
Фарбування срібла.....	492
Фарбування золота	493
Пасивування металевих поверхонь.....	494
Пасивування хроматуванням.....	494

Пасивування фосфатуванням	495
Оксидування алюмінію	496
Хімічна металізація	498
Міднення	498
Нікелювання	499
Хромування	500
Лудіння	500
Сріблення	501
Золочення	502
Платинування	503
Гальванічні покриття	503
Робочі умови	503
Нікелювання	506
Міднення	507
Хромування	509
Цинкування	510
Кадміювання	513
Лудіння	514
Сріблення	515
Латунування	517
Залізнення	518
Покриття сурмою	519
Позолочення	520
Алюмініювання	521
Осадження кобальту	522
Платинування	522
Родіювання	523
Вольфрамуювання	524
Осадження індію	524
Осадження паладію	525
Видалення металевих покриттів	526
Видалення нікелевих покриттів	526
Видалення мідних і латунних покриттів	527
Видалення хромових покриттів	529
Видалення цинкових і кадмієвих покриттів	529
Видалення олов'яних покриттів	529

Видалення свинцевих покриттів	530
Видалення срібних і золотих покриттів	530
Засоби для паяння	530
Паяльні рідини для дрібних деталей	531
Паяльні рідини для крупних предметів і лудіння	534
Паяльні рідини для грубих і забруднених деталей	536
Паяльні пасти для дрібних деталей	538
Паяльні пасти для грубих деталей	539
Паяльні засоби для паяння припоями з високою температурою плавлення	540
Легкоплавкі припої	542
Тугоплавкі припої	547
Припої для дорогоцінних металів	550
Засоби для нанесення позначень на різні матеріали	551
Чорнило для металів	551
Чорнило і штемпельні пасти для скла	556
Чорнило для фарфору і кераміки	559
Чорнило для металевих штемпелів	560
Чорнило для гумових штемпелів	561
Чорнило для плівок, фотографій і целюлози	562
Штемпельні засоби спеціального застосування	562
Електропровідні клеї і шпаклівки	564
Інші види спеціальних клеїв і шпаклівок	567
Список літературних джерел	579

Навчальне видання

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ІНФОРМАЦІЙНОЇ ТЕХНІКИ

*Навчальний посібник
для вищих педагогічних навчальних закладів*

*Укладачі навчального посібника висловлюють велику подяку Трегуб Ользі Дмитрівні,
за неоцінімий внесок у підготовці і формуванні цієї книги.*

Технічний редактор – Т. Меркулова, Т. Ветраченко

Верстка – Т. Меркулова

Підписано до друку 11 січня 2012 р.
Формат 60x84/16 Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.
Умовн. друк. аркушів 36,81. Облік видав арк. 23,06.
Наклад 300 прим.
Віддруковано з оригіналів

Видавництво Національного педагогічного університету
імені М. П. Драгоманова. 01030, м. Київ, вул. Пирогова, 9.
Свідоцтво про реєстрацію № 1101 від 29.10.2002
(044) 239-30-26