

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Н. В. Богомазова, Н. П. Иванова

**ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ
И ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

**Электронный конспект лекций
по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология
квантовой и твердотельной электроники»**

Минск 2014

УДК 620.197:620.22 (075.8)
ББК 30.3я73
Б 74

Рассмотрено и рекомендовано редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, заведующий кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий БГЭУ

Н. П. Матвейко;

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии БНТУ

В. А. Горбунова

Богомазова, Н. П.

Б 74 Защита материалов и основы материаловедения : электронный конспект лекций по одноименной дисциплине для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1 48 01 01 13 «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники» / Н. В. Богомазова, Н. П. Иванова. – Минск : БГТУ, 2014. – 145 с.

В электронном конспекте кратко изложены основные положения материаловедения твердотельных материалов. Приведены сведения о наиболее важных физико-химических свойствах основных материалов электронной техники, а именно проводников, полупроводников, диэлектриков и магнетиков. Представлены общие положения теории коррозии металлов, а также методы защиты материалов электронной техники от разрушения при эксплуатации.

УДК 620.197:620.22] (075.8)
ББК 30.3я73

©УО«Белорусский государственный технологический университет», 2014
© Богомазова Н. В., Иванова Н. П., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	5
1.1. Химическая связь в кристаллах. Кристаллическое строение твердых тел	5
<i>Лекция № 1.</i> Основные понятия. Роль химических и структурных факторов	5
<i>Лекция № 2.</i> Микроструктурные особенности твердотельных материалов.	10
1.2. Физико-химические свойства твердотельных материалов	18
<i>Лекция № 3.</i> Механические и электрические свойства.	18
<i>Лекция № 4.</i> Магнитные, оптические и тепловые свойства	25
2. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.	29
2.1. Проводниковые материалы (<i>лекции №5-6</i>)	31
2.2. Полупроводниковые материалы	38
<i>Лекция № 7.</i> Общая характеристика полупроводников. Простые полупроводники	38
<i>Лекция № 8-9.</i> Сложные кристаллические полупроводники	41
2.3. Диэлектрические материалы	51
<i>Лекция № 10.</i> Пассивные диэлектрики	52
<i>Лекция № 11.</i> Активные диэлектрики	58
2.4. Магнитные материалы (<i>лекция № 12</i>)	63
3. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ	70
3.1. Общие положения теории коррозии (<i>лекция № 13</i>).	70
3.2. Электрохимическая коррозия (<i>лекция № 14</i>)	76
3.3. Методы защиты от электрохимической коррозии (<i>лекция № 15</i>). . .	90
3.4. Химическая коррозия (<i>лекция № 16</i>)	93
3.5. Защита материалов и изделий электронной техники (<i>лекция № 17</i>)..	100

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду ограниченного объема лекционных занятий и большого объема материала, включенного в соответствующую учебную программу, данный конспект содержит достаточно краткие сведения по трем разделам:

- 1) основы материаловедения твердых материалов;
- 2) материалы электронной техники;
- 3) защита металлов и других материалов при эксплуатации.

Информация *первого раздела* носит общенаучный характер и необходима при изучении любого материаловедческого объекта. Эти основные положения о структуре и химической связи в материалах являются базовыми представлениями, на которых строится последующее изучение дисциплин специализации и которые необходимы при выполнении практических работ, курсовых и дипломных проектов. Во *втором разделе* представлены характерные общие и отличительные особенности наиболее важных с практической точки зрения материалов электронной техники. При этом обсуждаются физико-химические свойства и области применения различных материалов, что формирует материаловедческую основу для дисциплины «Физическая электроника и электронные приборы». Методы получения этих материалов изучаются в рамках специальных технологических дисциплин. *Третий раздел* содержит общеинженерные сведения о закономерностях протекания химической и электрохимической коррозии металлов, а также о разрушении неметаллических материалов электронной техники и способах их защиты.

При работе с конспектом следует обращать особое внимание на термины, выделенные *курсивом*. Таким образом отмечены ключевые понятия, которые составляют основу содержания материала, предложенного в рамках данной дисциплины. Знание выделенных понятий не только является теоретическим минимумом при сдаче экзамена по дисциплине «Защита материалов и основы материаловедения», но фактически составляет материаловедческую основу для изучения всех последующих специальных дисциплин

1. ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Химическая связь в кристаллах. Кристаллическое строение твердых тел

Лекция № 1

Основные понятия. Роль химических и структурных факторов

При изучении материаловедения как науки о взаимосвязи строения, состава материала и его физико-химических свойств, необходимо систематизировать представления о таких базовых понятиях, как *элемент, вещество, материал и изделие*. Если под *элементом* понимают конкретный *тип атома* с соответствующим строением ядра и электронных оболочек, то характерным признаком *вещества* является наличие *химических связей* между атомами, ионами или другими структурными единицами. В свою очередь реальный *материал* обычно представляет собой индивидуальное вещество, содержащее некоторое количество *примесей*, либо смесь ряда веществ, находящихся в определенном *агрегатном* и *структурно-дисперсном* состоянии. *Изделие* является продуктом, который

- 1) изготовлен по определенной технологии;
- 2) включает конкретные материалы;
- 3) выполняет заданную функцию.

Например, *биполярный транзистор* – это полупроводниковый прибор, который *изготавливается* с использованием интегральной планарной технологии, *содержит* элементы, сформированные на основе десятков материалов (в частности, монокристаллического кремния определенного типа и уровня электропроводности, аморфного диоксида кремния, поликристаллических металлических пленок, органических компаундов и других материалов) и *выполняет* функцию усилителя переменного электрического сигнала.

Базовые представления об атомах и веществах формируются у студентов в рамках изучения общенаучных физических и химических дисциплин. Перечень изделий электронной техники исчисляется миллионами. Изучение ряда таких устройств предусмотрено для студентов специализации «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники» в рамках дисциплины «Физическая электроника и электронные приборы». Данная дисциплина предполагает знакомство с основными материалами, которые используются для производства современных изделий электронной техники.

В общем случае можно выделить 3 основных фактора, определяющих свойства и особенности получения конкретного материала:

- 1) химический состав;
- 2) агрегатное состояние;
- 3) структурно-дисперсное состояние.

Химический состав материала включает *химическую природу основных веществ*, образующих данный материал, а также *примесей*, которые всегда присутствуют в реальных материалах даже таких высокочистых, как монокристаллические полупроводники.

Химическая природа основных компонентов материала определяется природой *химических элементов*, его образующих, и *типом химической связи*, которая объединяет атомы или ионы этих элементы в химическое *вещество*. Химические связи имеют единую физическую природу – это электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами внутри и между атомами (ионами), сближенными на расстояние, достаточное для эффективного перекрывания (обобществления) электронных оболочек. Можно выделить 4 основных типа химической связи, которые отличаются характером указанного электростатического взаимодействия :

1) *ковалентная неполярная* (связь между атомами с одинаковой *электроотрицательностью*, то есть способностью ядра притягивать валентные электроны);

2) *ионно-ковалентная* (связь между атомами с различной *электроотрицательностью*);

3) *металлическая* (связь между катионами металлов и коллективизированными «свободными» электронами, так называемым *электронным газом*);

4) *остаточная* или Ван-дер-Ваальсова, или *межмолекулярная*, в том числе водородная (связь между электронейтральными, но поляризованными молекулами).

Среди простых веществ более распространенной является металлическая связь, которая характерна для 2/3 таких материалов. Между компонентами химических соединений образуется ионно-ковалентная связь, *степень ионности* которой прямо пропорциональна разности электроотрицательностей ее участников. Количественно степень ионности связи можно оценивать величиной смещения центра тяжести обобществленной электронной плотности от середины расстояния между связываемыми атомами, выраженной в %.

Более высокой энергией связи характеризуются ковалентные и ионные кристаллы. Очень важной особенностью ковалентной связи

являются ее *насыщенность*, то есть ограничение по количеству связей, и *направленность*, то есть определенность расположения связи в пространстве. Для ненасыщенных и ненаправленных связей (ионной, металлической, межмолекулярной), в свою очередь, характерна наиболее высокая плотность упаковки кристаллической решетки.

Анализируя химический состав материала, важно учитывать его *фазовую однородность* (напомним, что *фазой* является однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела). С точки зрения фазового состояния материалы делятся на *гомогенные*, или однофазные, и *гетерогенные*, или многофазные.

Важно помнить, что продуктом получения заданного материала или объекта из нескольких исходных индивидуальных веществ (например, кремния **Si** и мышьяка **As**) может быть:

а) гетерогенная *механическая смесь* исходных компонентов (например, кремний с гетерофазными включениями мышьяка **Si+As**, где **Si** и **As** сохраняют свою исходную фазу);

б) гомогенный продукт химического взаимодействия исходных веществ в виде *химического соединения* (например, арсенид кремния **SiAs₂**, где новая образовавшаяся фаза отличается от каждой из исходных фаз **Si**, **As**);

в) гомогенный *твердый раствор* одного компонента в другом компоненте (например, **Si_{1-δ}As_δ**, где сохраняется фаза растворителя **Si** и не сохраняется фаза растворенного вещества **As**);

г) гетерогенные многокомпонентные *структуры* (например, пленочная структура **Si/As**, где исходные вещества **Si** и **As** образуют отдельные элементы структуры).

При описании *агрегатного состояния* материала в настоящее время выделяют 4 вида: *газообразное, жидкое, твердое и плазма*. Из них только в большинстве случаев твердое и в редких случаях жидкое состояние (например, жидкокристаллические материалы) характеризуются *упорядоченным* расположением структурных единиц (атомов, ионов, молекул) в пространстве. Следует помнить, что с точки зрения агрегатного состояния конкретный многокомпонентный материал или объект также может быть гомо- или гетерогенным. Примерами таких гомогенных систем являются, в частности, *истинные жидкие* или твердые *растворы*, а примерами гетерогенных систем являются, в частности, *суспензии (Ж+Т)* или *коллоидные растворы (Ж+Т*, где размер частиц твердой дисперсной фазы составляет 100-10 нм).

Под *плазмой* понимают частично или полностью ионизованный газ, в котором плотности положительных зарядов (ионов) и отрицательных зарядов (электронов) практически одинаковы, то есть в целом плазма представляет электронейтральную систему. Данное агрегатное состояние имеет большое значения для приборов *плазменной электроники* (в частности, широко используемые в настоящее время плазменные приборы отображения информации), а также для технологии производства значительной части приборов *микро-, нано-, опто- и квантовой электроники* в виде уникальных *плазмохимических технологий*, которые используются для процессов как осаждения, так и травления пленок различной химической природы.

Структурно-дисперсное состояние материала описывается качественными и количественными характеристиками его *микро-* (в пределах *элементарной ячейки* или *кристаллита*) и *макроструктуры* (в пределах твердого тела). Основными типами микроструктурных элементов являются атомы, ионы или молекулы, образующие данную структуру. Основные типы макроструктурных элементов приведены в таблице 1.1.

По *степени упорядоченности макроструктуры* твердотельные объекты делятся на: кристаллические и некристаллические

Кристаллические (структуры с *дальним порядком*)

1) *монокристаллические* (твердое тело представляет собой единственный кристалл);

2) *поликристаллические* (твердое тело состоит из множества кристаллов (микроструктурных элементов));

3) *нанокристаллические* - (твердое тело состоит из множества кристаллов (нанокристаллитов)).

Некристаллические (структуры с *ближним порядком*)

1) *аморфные или стеклообразные*.

Значения геометрических размеров макроструктурных элементов заметно отличаются (таблица 1.1) и зачастую существенно влияют на свойства материала, что диктует выбор оптимальной технологии.

Основной особенностью монокристаллического состояния материалов является явление *анизотропии*, то есть зависимости свойств кристалла от кристаллографического направления. Это необходимо учитывать как при разработке приборов, так и в технологии их производства. Наиболее часто в монокристаллическом состоянии используются полупроводники с целью гибкого управления электрическими свойствами и увеличения подвижности носителей заряда.

Приблизительные значения размеров макроструктурных элементов для материалов в различном структурном состоянии

Тип состояния	Характеристики макроструктурных единиц	
	наименование	характеристический размер
1) Монокристаллическое	твердое тело	от 100 нм до 1 м
2) Поликристаллическое	кристаллит или кристаллическое зерно	от 100 нм до 100 мкм
3) Нанокристаллическое	Нанокристаллит, нано-элемент структуры (нанотрубка, нанопровод, квантовая точка и другие)	от 1 до 100 нм
4) Аморфное	координационный полиэдр	от 0,1 до 1 нм

Для поликристаллических объектов важной особенностью является наличие *межзеренной границы*, свойства которой существенно отличаются от свойств объема кристаллита. В рамках конкретного твердого тела поликристаллические материалы обычно являются *изотропными*, когда свойства не зависят от направления, поскольку отдельные кристаллиты ориентированы хаотично. Поликристаллическое состояние является наиболее распространенным состоянием промышленных материалов, в частности металлов. Для обеспечения анизотропии поликристаллических объектов используется специальная обработка, приводящая к упорядочению пространственной ориентации кристаллических зерен, то есть к образованию *текстуры* материала.

Нанокристаллические материалы характеризуются высокой долей поверхностных атомов, которые имеют либо ненасыщенные связи, либо связи с компонентами окружающей среды. Это обуславливает специфические свойства наноматериалов, например, проявление *квантоворазмерных эффектов*, которые заключаются в зависимости количественных показателей физико-химических свойств от геометрического размера структурных элементов материала. Так для наноразмерного полупроводника в виде порошка или монокристаллической пленки ширина запрещенной зоны E_g увеличивается при уменьшении размера зерна или толщины пленки. В нанокристаллическом состоянии могут использоваться материалы электронной техники всех

групп: и металлы, и полупроводники, и диэлектрики, и магнетики. Получение и стабилизация такого состояния представляет сложную и весьма актуальную технологическую задачу.

Аморфное состояние характеризуется наличием только *ближнего* порядка в структуре и отсутствием дальнего порядка, то есть периодичности, присущей кристаллическим объектам. В таких материалах отсутствуют межзеренные границы и дислокации, что обеспечивает их высокую изотропность, плотность, защитную способность. Частным случаем аморфного состояния является *стеклообразное* состояние, которое в отличие от других вариантов аморфных тел характеризуется обратимостью процесса *стеклования*, то есть перехода из расплавленного жидкого состояния в аморфное твердое состояние.

Лекция № 2

Микроструктурные особенности твердых материалов

Для описания кристаллической решетки на уровне *микроструктуры* используется 7 основных характеристик:

1. Вид *сингонии*, то есть вид кристаллографической системы, которые выделены в соответствии с 7 существующими группами *симметрии* в кристаллической решетке. Напомним, что указанные группы симметрии отличаются набором характерных элементов симметрии (центр симметрии, поворотные и инверсионные оси симметрии и плоскости симметрии, которые обозначаются определенным образом). Среди семи главных видов сингоний (кубическая, тетрагональная, гексагональная, тригональная (или ромбоэдрическая), ромбическая, моноклинная, триклинная) наибольшее число элементов симметрии (до 13 осей, до 9 плоскостей и центр симметрии) имеет кубическая сингония, а наименьшее число (только центр симметрии) – триклинная сингония. В некоторых случаях кристаллическая решетка характеризуется системой симметрии, промежуточной между двумя главными видами сингоний. Для учета таких случаев выделены дополнительные классы симметрии, которые вместе с семью главными видами сингоний образуют 32 класса симметрии кристаллов.

2. Тип *элементарной ячейки*, то есть тип пространственного параллелепипеда, периодическое повторение которого образует данную кристаллическую структуру. Французским кристаллографом Огюстом Браве установлено, что существует 14 типов трехмерных пространств

венных решеток, которые называют решетками или ячейками Браве. Ячейки Браве делятся на 3 группы:

– простые или примитивные *P*, когда атомы располагаются только в узлах решетки;

– гранецентрированные, когда атомы расположены не только в узлах, но и в центрах граней (здесь выделяют бокоцентрированные *A* и *B*, базоцентрированные *C*, гранецентрированные *F* ячейки в зависимости от особенностей заполнения граней в решетке);

– объемноцентрированные *I*, когда атомы располагаются, в том числе, в центре ячейки.

3. *Тип структуры*, то есть характерный способ взаимного расположения атомов, ионов или молекул в кристаллической решетке. Описано большое число типов структур. Название этим типам обычно дают по названию минерала, для которого впервые установлен данный тип упорядочения микроструктурных элементов. Как правило, данный структурный тип характеризуется определенной стехиометрической формулой. Например, структура типа *перовскит*, обнаруженная в минерале состава CaTiO_3 , названном *перовскит*, обычно описывается формулой ABO_3 , где *A* – катион малого радиуса, *B* – катион большого радиуса. Структуру типа *перовскит* могут иметь титанат бария BaTiO_3 , манганит лантана LaMnO_3 , некоторые сложные силикаты и другие вещества.

4. *Тип координационного полиэдра (КП)*, то есть тип трехмерного многогранника, который образуют в пространстве ближайшие химически связанные микроструктурные элементы (рис. 1.1). Напомним, что название многогранника содержит указание на количество граней, его образующих, а не количество вершин. Так, для катиона *B* в структуре перовскита, например катиона Ti^{4+} , характерно октаэдрическое (8 граней) окружение, которое создают 6 анионов кислорода (6 вершин).

5. *Координационное число (КЧ)*, то есть количество близлежащих химически связанных микроструктурных элементов. Это число составляет величину от 4 (для ковалентных кристаллов) до 12 (для ионных и металлических кристаллов).

6. *Параметры* элементарной ячейки, которых в общем случае 6: 3 характерных межосевых угла α , β , γ и 3 длины ребер элементарного параллелепипеда *a*, *b*, *c*, которые называют *постоянными* или *периодами* решетки.

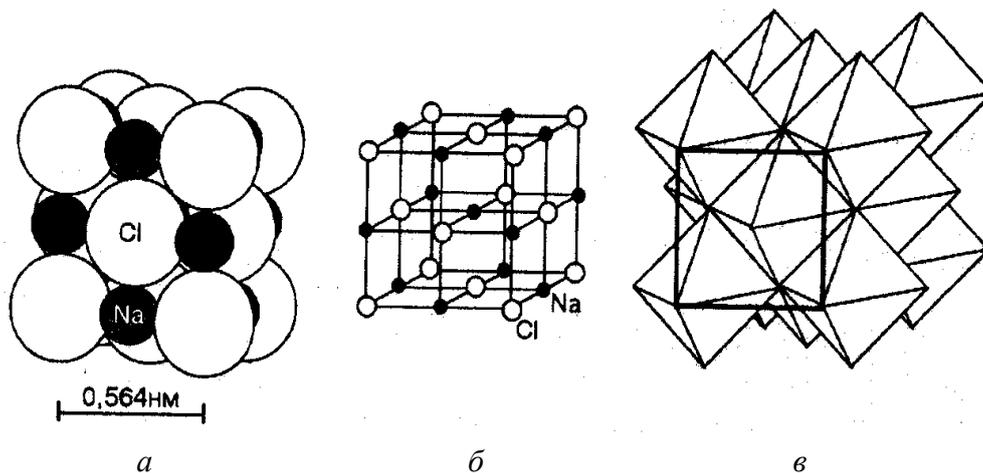


Рис. 1.1. Структура галита (или типа NaCl):

- a* – в шаровом изображении (характерна для метода плотнейших упаковок);
б – в ферическом изображении (отражает строение элементарной ячейки);
в – в виде упаковки координационных полиэдров (отражает вид и взаимное расположение полиэдров в кристаллической решетке)

7. Значение *базиса решетки*, то есть величина, которая показывает, сколько формульных единиц приходится на одну элементарную ячейку. Это число может составлять величину от 2 до 12. Таким образом, достаточно полная характеристика микроструктуры BaTiO_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет вид:

- 1) ромбическая;
- 2) $I\ mmm$ (объемноцентрированная ячейка с тремя плоскостями симметрии);
- 3) перовскит ABO_3 ;
- 4) для Ti^{4+} – октаэдр;
- 5) для Ti^{4+} – 6;
- 6) $a=0,537$ нм, $b=0,544$ нм; $c=0,764$ нм;
- 7) 4 $[\text{BaTiO}_3]$.

При описании структуры кристаллов с ненасыщенными и ненправленными химическими связями (ионной, металлической, межмолекулярной) широко используется *модель плотнейших упаковок*, которая основана на геометрической модели плотной упаковки несжимаемых шаров (степень упаковки составляет около 74 %). Различают два способа укладки шаров в слоях: 1) АВ АВ, что соответствует гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ), или 2) АВС АВС (рис. 1.1,*a*), что соответствует кубической плотнейшей упаковке (КПУ).

При использовании модели плотнейших упаковок для оксидных материалов решетку строят на анионах кислорода, а катионы металлов располагают в пустотах упаковки. Наиболее распространенными являются тетра- и октаэдрические пустоты. Представления о распределении катионов по пустотам позволяют управлять свойствами разрабатываемых материалов. Так, изменение степени замещения в смешанных магнитомягких ферритах со структурой шпинели AB_2O_4 (например, в никель-цинковом феррите $Zn_{1-x}Fe_x [Ni_xFe_{2-x}]O_4$) позволяет изменять намагниченность материала за счет регулирования степени компенсации магнитных моментов катионных подрешеток.

Для графического изображения микроструктуры твердотельных материалов в зависимости от целей визуализации структурных особенностей в конкретном случае можно использовать или модель плотнейших упаковок, или кристаллографическую трехмерную модель, или модель координационных полиэдров (рис. 1.1). Как видно из данных таблицы 1.2, для наиболее распространенных материалов электронной техники характерны достаточно симметричные центрированные структуры с невысоким значением координационного числа и значением периода решетки около 5 \AA .

И наконец, последний важнейший аспект описания структуры кристаллического материала – *дефекты* кристаллической решетки. Различают 4 класса дефектов:

1) **точечные** (нуль-мерные), в числе которых:

– термические:

а) дефекты разрыхления по Шоттки в виде *вакансий*;

б) дефекты смещения по Френкелю в виде *междоузельных атомов*;

в) дефекты взаимозамещения по Ландау в виде *твердых растворов замещения*;

г) дефекты вычитания в виде вакансий при *нарушении стехиометрического состава* материала;

– структуры деления, в которых разные атомы статистически делят между собой расположение в определенной позиции решетки;

– примеси в виде отдельных микроструктурных элементов;

2) **протяженные или линейные** (одномерные), среди которых наибольшее значение имеют *краевые и винтовые дислокации*, вызванные наличием лишней полуплоскости в решетке;

3) **поверхностные** (двумерные), среди которых *межзеренные и междоменные границы, дефекты упаковки* (область плоскости решетки, ограниченная дислокациями, в которой нарушается порядок плотнейшей упаковки), *поверхность* кристалла;

4) **объемные** (трехмерные), среди которых *поры* (открытые, закрытые, сквозные) и включения *примесных фаз*.

Структурные особенности материала отражаются на величине его плотности, которая для твердофазных объектов составляет приблизительно от 2 до 10 г/см³. При этом атомная плотность изменяется в гораздо более узком диапазоне от $8 \cdot 10^{21}$ до $2 \cdot 10^{23}$ ат/см³, то есть в среднем $5 \cdot 10^{22}$ ат/см³.

Таблица 1.2

**Примеры структур некоторых материалов электронной техники
давлении 1 ёатм и температуре 20 °С**

Материал	Сингония	Тип ячейки	Тип структуры	КП	КЧ	Параметры, Å
Проводники						
Cu	кубическая	гранецентрированная	-	октаэдр	6	3,61
Al						4,04
Полупроводники						
Si	кубическая	гранецентрированная	алмаз	тетраэдр	4	5,43
GaAs			сфалерит А			6,65
Материал	Сингония	Тип ячейки	Тип структуры	КП	КЧ	Параметры, Å
Диэлектрики						
SiO₂	тригональная	примитивная	кварц АО ₂	тетраэдр	4	a= 4,91 в=5,40
BaTiO₃	тетрагональная	объемно-центрированная	перовскит АВО ₃	октаэдр	6	a=3,99 с= 4,04
Магнетики						
Fe	кубическая	объемно-центрированная	-	октаэдр	6	2,86
Zn _{1-x} Ni _x Fe ₂ O ₄	кубическая	Гранецентрированная	Шпинель (АВ ₂ О ₄)	А-тетраэдр В-октаэдр	А = 4 В = 6	8,44÷ 8,33 x=0÷1

Для материалов электронной техники большое значение имеет еще 2 структурных явления: *полиморфизм* и *изоморфизм*.

Полиморфизм – это явление существования одного и того же вещества в разных кристаллических модификациях, которые обозначаются греческими буквами, начиная с наименьшей температуры $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. Переходы модификаций друг в друга или *полиморфные превращения* происходят при изменении термодинамических условий, в частности, при изменении давления или температуры. Они могут быть связаны с изменением координационного числа или взаимного расположения координационных полиэдров, с превращением типа «порядок – беспорядок», с переходами типа смятия или сдвига, а также с изоструктурными переходами. Пример полиморфных превращения приведен на рис. 1.2 для BaTiO_3 . Частным случаем полиморфизма является *политипизм*, который проявляется различными вариантами наложения одинаковых двумерных структурных фрагментов с определенной периодичностью. При этом два значения периода решетки не изменяется, а третье значение изменяется, оставаясь кратным постоянной величине. Например, для SiC известно более 40 политипных модификаций, называемых *политипами*.

Изоморфизм – это явление существования (образования) структур в результате замещения одних микроструктурных элементов другими в эквивалентных структурно-химических позициях кристаллической решетки. Так в решетках бинарных полупроводников (например, GaAs , InP) различают металлические и неметаллические позиции, в структуре перовскита или шпинели (например, BaTiO_3 или NiFe_2O_4) выделяют А- и В-положения и т.д. Иными словами изоморфизм – это явление, когда разные вещества имеют практически одинаковую кристаллическую структуру. Такие вещества называются *изоморфными*. Изоморфизм проявляется образованием между веществами *твердых растворов I рода – растворов замещения*.

Условия возникновения изоморфизма:

1) незначительное отличие размеров замещающих друг друга частиц (не более 15%);

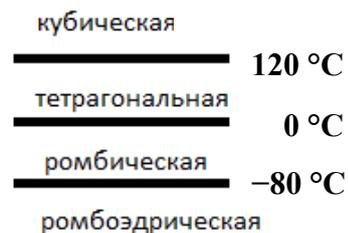


Рис. 1.2. Изменение сингонии кристалла BaTiO_3 при полиморфных превращениях

2) способность выполнять определенную химическую (донорно-акцепторную) функцию в данной позиции решетки, то есть близость электроотрицательностей замещающихся частиц.

Изоструктурные материалы с незначительным отличием периодов решетки часто образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, то есть характеризуются *неограниченной растворимостью* друг в друге (рис. 1.3, а). В такой системе возможно управление свойствами материала (например, шириной запрещенной зоны E_g полупроводника) в непрерывном ряду между значениями, характерными для индивидуальных компонентов системы. Чаще компоненты бинарных систем характеризуются *ограниченной растворимостью* друг в друге (рис. 1.3, б).

Абсолютные значения этой растворимости и ее зависимость от температуры во многом определяют возможности управления свойствами материалов и технологические особенности их получения. В таких системах области твердых растворов (области 4 и 5 на рис. 1.3,б) ограничены узким диапазоном составов и не разрешаются на обычных диаграммах, поэтому для их анализа используются локальные микродиаграммы.

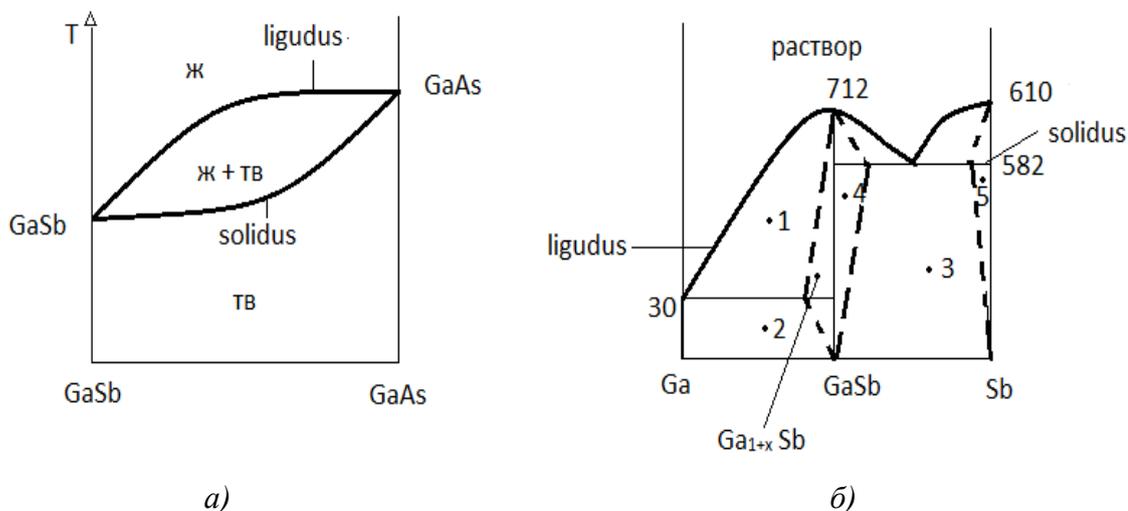


Рис. 1.3. Примеры диаграмм состояния двухкомпонентных систем с неограниченной (а) и ограниченной (б)

1 – раствор + GaSb; 2 – кр Ga + GaSb; 3 – гетерогенная область; 4 – гомогенные твердофазные области; 5 – твердый раствор Ga в сурьме

Ширина области 4 на рис. 1.3,б называется *областью гомогенности*, которая определяется величиной отклонений состава соедине-

ния от стехиометрического соотношения, при которых сохраняется структурно-химическая гомогенность, то есть кристаллохимические особенности, данного вещества. Иными словами для соединений с узкой областью гомогенности не характерны отклонения от стехиометрического состава (например, GaAs), а соединения с широкой областью гомогенности (порядка 0,1 %) кристаллизуются в дефектной решетке с характерными дефектами (например, вакансиями неметаллических атомов $\text{CdSe}_{1-\delta}$).

Для сложных многокомпонентных веществ особенно важно учитывать, что различают *изовалентный* (валентность замещающихся частиц совпадает) и *гетеровалентный* (валентность замещающихся частиц не совпадает) *изоморфизм*. Гетеровалентный изоморфизм подчиняется закону сохранения электронейтральности физического тела и широко используется для управления электропроводностью материалов. Так, при гетеровалентном замещении ионов Ba^{2+} на ионы Y^{3+} в решетке титаната бария BaTiO_3 происходит изменение зарядового состояния ионов Ti^{4+} по схеме $\text{Ba}^{2+}_{1-\delta}\text{Y}^{3+}_{\delta}\text{Ti}^{4+}_{1-\delta}\text{Ti}^{3+}_{\delta}\text{O}_3$. В результате такого замещения в В-подрешетке перовскитной структуры появляются ионы титана с пониженной степенью окисления Ti^{3+} , обладающие одним химически не связанным электроном, который может участвовать в процессах электропереноса. То есть указанное гетеровалентное замещение превращает диэлектрик $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ в электронный полупроводник $n\text{-Ba}^{2+}_{1-\delta}\text{Y}^{3+}_{\delta}\text{Ti}^{4+}_{1-\delta}\text{Ti}^{3+}_{\delta}\text{O}_3$.

Следует помнить, что кроме *твердых растворов I рода* – растворов *замещения* – в многокомпонентной твердотельной системе возможно образование *твердых растворов II рода* – растворов *внедрения* и *вычитания*. В твердых растворах II рода сохраняется значение понятий «растворенное вещество» и «растворитель», который формирует тип структуры материала. Растворы внедрения образуются, когда атомы или ионы решетки сильно отличаются друг от друга по размеру. Например, основной фазой сталей является твердый раствор углерода в железе, который относится к растворам внедрения. Растворы вычитания образуются при стехиометрическом недостатке компонентов в узлах кристаллической решетки, то есть они связаны наличием в структуре дефектов вычитания, например, халькогенид $\text{CdSe}_{1-\delta}$. Если одновременно с замещением в структуре протекает процесс внедрения или вычитания, то такое явление называют изоморфизмом с заполнением пространства.

1.2. Физико-химические свойства твердотельных материалов

Лекция № 3

Механические и электрические свойства

При использовании материалов в конкретных изделиях бывает трудно разделить физические и химические свойства материалов, поскольку любые особенности его участия в физических и химических процессах в значительной мере определяются химическим составом.

Среди основных физических свойств твердотельных материалов можно выделить *механические, электрические, магнитные, тепловые, оптические свойства*. В отдельных случаях выделяют комбинированные свойства, например, *фотоэлектрические, термоэлектрические, электромеханические* и т.д.

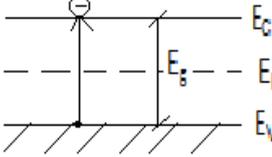
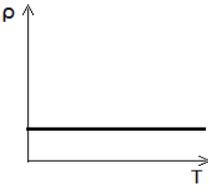
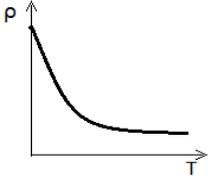
Для любых материалов важное значение имеют механические свойства такие, как

- *прочность* (способность оказывать сопротивление внешним механическим воздействиям без разрушения);
- *твёрдость* (способность оказывать сопротивление проникновению более твёрдого тела);
- *пластичность* (способность необратимо деформироваться без разрушения при внешнем механическом воздействии);
- *хрупкость* (обратная вязкости неспособность оказывать сопротивление ударным нагрузкам);
- *износостойкость* (сопротивление изнашиванию вследствие трения).

Для материалов электронной техники в большинстве случаев наиболее важными являются электрические свойства. Эти свойства определяются механизмами участия материалов в двух ключевых процессах, происходящих в материале при наложении электрического поля: *электроперенос* (возникновение электрического *тока* в виде направленного переноса заряда подвижными носителями) и *поляризация* (возникновение *дипольных моментов* за счет обратимого смещения центров тяжести связанных зарядов). Величина удельной электропроводности определяет разделение всех материала на три группы: *проводники, полупроводники и диэлектрики*, хотя собственно абсолютное значение σ или ρ не отражает фундаментальных отличий между указанными группами веществ.

Электротранспортные свойства наиболее важны для проводников и полупроводников (табл. 1.3) и подробно обсуждаются в рамках дисциплины «Физическая электроника и электронные приборы».

Сравнительная характеристика электрических свойств проводников и полупроводников

Проводники (металл)	Полупроводники (собственный полупроводник)
1) энергетическая диаграмма	
	
Проводники (металл)	Полупроводники (собственный полупроводник)
2) характер активации проводимости	
металлический (безактивационный)	полупроводниковый (активационный)
3) температурная зависимость электропроводности	
близкая к линейной $d\sigma/dT < 0$	экспоненциальная $d\sigma/dT > 0$
	
$\rho = 1/\sigma = \rho_0 (1 + \alpha(T - T_0))$	$\sigma = \sigma_0 [\exp(-\Delta E/kT) + \exp(-E_g/kT)]$
4) влияние примесей на электропроводность	
незначительное уменьшение	значительное увеличение (для электроактивной примеси)

Под *электропроводностью* понимают способность вещества (материала) проводить электрический ток за счет наличия подвижных заряженных частиц (носителей заряда).

$$\sigma = en\mu \quad (\text{для электронного проводника}), \quad (1.1)$$

где q (или e) – заряд носителя ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл или кратное этому значению число); n – концентрация носителей заряда (шт/см³, или см⁻³); μ – подвижность носителей (см²/В·с).

Различают 2 типа электропроводности в зависимости от *вида носителей заряда*: I рода – *электронная* проводимость, которая включает электронную, дырочную и биполярную; II рода – *ионная* проводимость, которая включает катионную, анионную и смешанную.

Удельная электропроводность σ (и обратно пропорциональное ей удельное электросопротивление ρ) – количественная мера свойства электропроводности, которая характеризует наклон вольт-амперной характеристики проводящего образца.

Реальные твердотельные материалы чаще являются проводниками I рода. Вместе с тем известен целый ряд твердотельных ионных проводников (II рода), в качестве которых выступают вещества с широкой запрещенной зоной (низкой концентрацией электронов и дырок) и кристаллической структурой, обеспечивающей ионный перенос по материалу (например, наличие вакансий по кислороду в решетке). Ионный перенос сопровождается переносом вещества (массопереносом) в объекте. В реальных материалах сложного состава (например, нестехиометричных оксидных материалах) в воздушной среде при повышенных температурах наблюдается смешанная проводимость, включающая электронную и ионную составляющие.

В зависимости от *характера активации проводимости* в материале различают *металлическую* (безактивационную) и *полупроводниковую* (активационную) проводимость. В первом случае проводящее состояние материала является невозбужденным, т. е. для перехода в это состояние (фактически для генерации носителей заряда) не требуется энергии активации (точнее сказать, не требуется дополнительной энергии сверх имеющейся тепловой энергии частиц при данной температуре твердого тела). Во втором случае для образования носителей заряда необходима некоторая энергия активации, которая может потребоваться или за счет тепловой энергии, или при поглощении фотона (то есть кванта света), или за счет других энергетических источников. *Металлический и полупроводниковый характер проводимости* материала можно распознать по виду температурной зависимости электропроводности (или электросопротивления) объекта. Вообще говоря, наличие и характер зависимости электропроводности твердого тела от температуры в соответствии с выражением (1.1) обусловлен влиянием температуры на две величины: концентрацию носителей заряда n и их подвижность μ . Зависимость $\mu = f(T)$ определяется механизмом рассеяния носителей заряда в решетке. Она аналогично проявляется в металлах и полупроводниках при достаточно высоких (выше комнатной)

температурах. Поэтому отличие температурной зависимости $\rho = f(T)$ или $\sigma = f(T)$ для металлов и полупроводников обусловлено тем, какая именно зависимость $\mu = f(T)$ или $n = f(T)$ доминирует, то есть является более сильной для данного материала.

Для *металлов* при нагревании образца происходит *уменьшение* электропроводности по закону, близкому к *линейному*.

$$\rho = 1/\sigma = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (1.2)$$

где ρ_0 – удельное электросопротивление материала при некоторой начальной температуре T_0 ; α – температурный коэффициент электросопротивления, равный относительному изменению удельного электросопротивления при изменении температуры на 1 градус (в данном температурном интервале), K^{-1} ; T – температура, K .

Зависимость $\rho = f(T)$ для металлов является достаточно слабой (например, при увеличении температуры алюминия от 20 до 100°C его электросопротивление увеличивается примерно лишь на 40%). Возрастающая зависимость $\rho = f(T)$ обусловлена доминированием температурной зависимости подвижности $\mu = f(T)$, т. к. концентрация носителей заряда в металлах с увеличением температуры почти не изменяется и составляет величину порядка атомной плотности материала ($n \approx f(T) \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$).

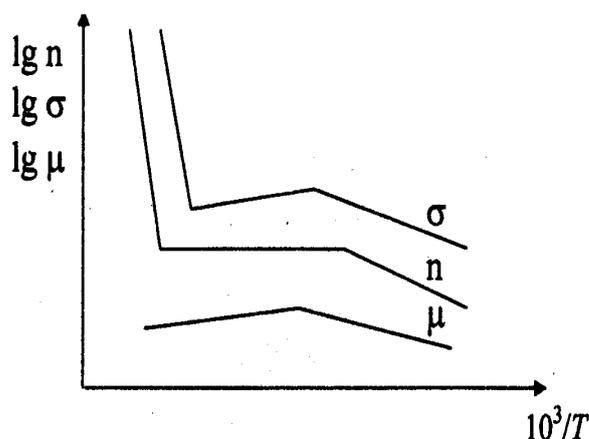


Рис. 1.4 Температурные зависимости концентрации n , подвижности носителей заряда μ и электропроводности σ для примесного полупроводника

В общем случае подвижность носителей заряда с ростом температуры изменяется немонотонно (рис. 1.4). Она *уменьшается*, если рассеяние носителей заряда в основном происходит на *электронейтральных* дефектах решетки (это характерно для *повышенных температур*), и *увеличивается*, если рассеяние в основном происходит на *заряженных* дефектах (это характерно для *пониженных температур*). Самым многочисленным незаряженным дефектом в кристаллической решетке при достаточно высоких температурах является колеблющийся атом (или в ме-

таблице не хватает информации для завершения предложения)

таллах – скомпенсированный своими электронами ион). Квант такого теплового колебания называют фононом. В реальных материалах при температурах выше комнатной доминирует именно фононное рассеяние, поскольку концентрация фононов, совпадающая с атомной плотностью материала, значительно больше концентрации примесных и собственных дефектов.

В *полупроводниках* (точнее, невырожденных полупроводниках) с увеличением температуры электропроводность *повышается* по *экспоненциальному* закону (рис. 1.4) в соответствии с выражением

$$\sigma = \sigma_0[\exp(-\Delta E/kT) + \exp(-E_g/kT)], \quad (1.3)$$

где σ_0 – электропроводность материала при низких температурах; ΔE и E_g – энергия ионизации (или глубина залегания) примеси и ширина запрещенной зоны соответственно, Дж (или чаще эВ); k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (или $1,38 \cdot 10^{-23} / 1,6 \times 10^{-19}$ эВ/К).

Сильный экспоненциальный характер зависимости $\sigma = f(T)$ в полупроводниках объясняется значительным увеличением концентрации носителей заряда за счет их тепловой генерации. Такая генерация наиболее интенсивно происходит в определенных температурных интервалах, когда электрон обладает тепловой энергией, достаточной для соответствующих переходов. Так, электропроводность InSb при нагревании от 20 до 100°C увеличивается примерно в 5 раз, то есть на 400%, а электропроводность Si в этих же условиях уменьшается на несколько десятков процентов за счет уменьшения подвижности носителей заряда при отсутствии их генерации.

Металлы и полупроводники отличаются не только величиной и характером температурной зависимости электропроводности, но и *влиянием примесей*, неизбежно присутствующих в любом реальном материале, на величину удельной электропроводности.

В *металлах* наличие примесей приводит к уменьшению их электропроводности. Это связано с уменьшением подвижности носителей заряда за счет их рассеяния на дефектах решетки при сохранении постоянной концентрации этих носителей. Степень такого уменьшения зависит от природы и содержания примесей. Так, введение в медь 1% серебра увеличивает ее удельное сопротивление приблизительно на 10%, а введение 1% мышьяка – на 300%.

Характер и степень влияния примеси на электропроводность *полупроводника* зависит от типа примеси, которые с этой точки зрения

разделяются на *электроактивные*, сильно увеличивающие проводимость, и *электронейтральные*, несильно уменьшающие проводимость (рис.1.5). *Электроактивные* примеси в зависимости типа генерируемого носителя заряда делятся на: *донорные*, *акцепторные* и *амфотерные* (характерны только для сложных полупроводников).

Донорные примеси – это примеси, за счет которых в зоне проводимости полупроводника появляются электроны проводимости. Эти примеси обуславливают проводимость *n*-типа (основные носители – отрицательные электроны) в полупроводнике. *Донорными* являются примеси, *валентность* которых *больше*, чем валентность атома полупроводника, замещаемого этой примесью. Примесный электронный уровень *неионизованного донора* *заполнен*. *Акцепторные* примеси – это примеси, за счет которых в валентной зоне полупроводника появляются дырки. Эти примеси обуславливают проводимость *p*-типа (основные носители – положительные дырки) в полупроводнике. *Акцепторными* являются примеси, *валентность* которых *меньше*, чем валентность атома полупроводника, замещаемого этой примесью. Примесный электронный уровень *неионизованного акцептора* *свободен*.

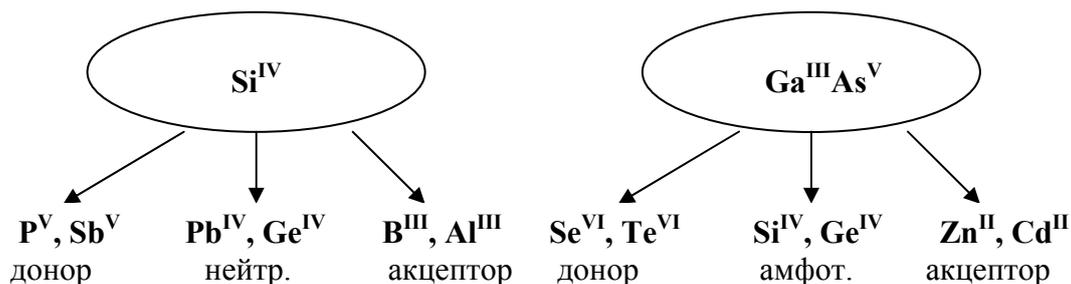


Рис. 1.5. Примеры примесей в простых и сложных полупроводниках

Амфотерные примеси характеризуются промежуточными значениями электроотрицательности (валентности) и геометрических размеров между атомами, образующими полупроводниковое соединение. Они могут встраиваться в разные положения кристаллической решетки и, соответственно, выполнять разную электронную функцию в полупроводнике (донорную или акцепторную).

Электронейтральными в простых и сложных полупроводниках являются примеси, замещающие атомы совпадающей валентности. Эти примеси уменьшают подвижность носителей заряда аналогично тому, как это происходит в металлах. В результате электросопротивление полупроводника незначительно увеличивается.

В реальных материалах, даже таких высокочистых, как полупроводники для микроэлектронных устройств, присутствуют значительные количества (на уровне 10^{-5} ат. %) целого ряда примесей. Одновременное присутствие донорных и акцепторных примесей приводит к процессу *компенсации* этих примесей в материале. В таком случае вместо генерации носителей (процессы **1** и **3** на рис. 1.6) происходит электронный переход **2** с понижением энергии, в результате которого электрон из одного локализованного состояния (E_D) переходит в другое локализованное состояние (E_A), т. е. носитель заряда (делокализованная заряженная частица) не образуется.

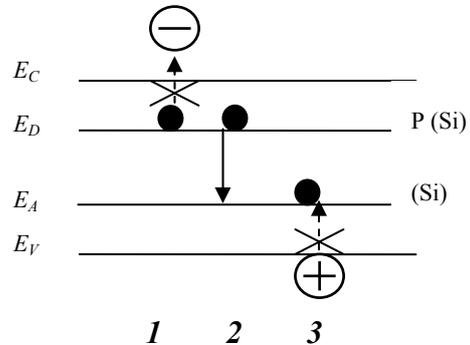


Рис. 1.6. Схема компенсации донорной и акцепторной примесей в полупроводнике
1, 3 – генерация носителей;
2 – компенсация примесей

В зависимости от глубины залегания (энергии ионизации) примеси делятся на *мелкие* и *глубокие* (рис. 1.7). Глубина залегания донорной примеси ΔE_D отсчитывается от дна зоны проводимости E_C , акцепторной примеси ΔE_A – от потолка валентной зоны E_V . Мелкими являются примеси, энергия ионизации которых меньше либо равна средней тепловой энергии частицы ($3/2 kT = 0,025$ эВ при $T = 300$ К). При *комнатной температуре* *мелкие примеси ионизованы* в результате перехода **2** (рис. 1.7), а *глубокие – не ионизованы*, то есть переход **1** не происходит без дополнительного повышения температуры.

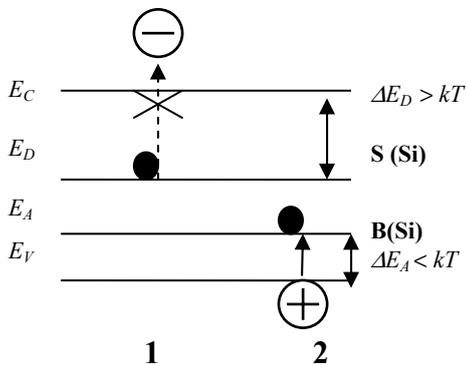


Рис. 1.7. Зонная диаграмма полупроводника, содержащего глубокую донорную и мелкую акцепторную примесь

Для диэлектриков, обладающих широкой запрещенной зоной и низкой концентрацией носителей заряда, доминирующее значение имеют *поляризационные явления*, которые достаточно подробно изучаются в рамках дисциплины «Физическая химия твердого состояния». Напомним здесь, что различают поляризацию,

Для диэлектриков, обладающих широкой запрещенной зоной и низкой концентрацией носителей заряда, доминирующее значение имеют поляризационные явления, которые достаточно подробно изучаются в рамках дисциплины «Физическая химия твердого состояния». Напомним здесь, что различают поляризацию,

1) индуцированную электрическим полем (микроскопическую (электронную, ионную и дипольную) и макроскопическую или миграционную);

2) вызванную неэлектрическим воздействием (пьезо-, пиро- и фотополяризацию);

3) существующую без внешних воздействий (спонтанную и остаточную).

Основные характеристики диэлектриков количественно характеризуют особенности реализации в данном материале явлений *поляризации, электропроводности, пробоя и диэлектрических потерь*. В соответствии с этим в качестве основных характеристик диэлектрика можно выделить следующие показатели:

– *относительная диэлектрическая проницаемость* ϵ (до 15 000), которая количественно характеризует уменьшение силы взаимодействия электрических зарядов в материале по сравнению с вакуумом;

– *удельное электросопротивление* (более 10^6 Ом·м);

– *электрическая прочность*, равная отношению напряжения пробоя к толщине диэлектрика (до 1000 МВ/м);

– *тангенс угла диэлектрических потерь* $\operatorname{tg}\alpha$ (до 10^{-5}), равный отношению активной и реактивной составляющих полного тока, *добротность* Q , величина обратная $\operatorname{tg}\alpha$, и собственно диэлектрические потери P (Вт), которые могут быть рассчитаны по выражению:

$$P = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (1.4)$$

где U – напряжение, приложенное к образцу, В; ω – частота переменного электрического сигнала, Гц; C – электрическая емкость, Ф.

Лекция № 4

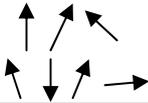
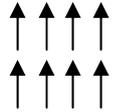
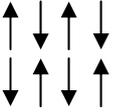
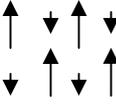
Магнитные, оптические и тепловые свойства

Магнитные свойства материалов проявляются их характерным взаимодействием с магнитным полем. Элементарными носителями магнетизма в твердом теле являются движущиеся по замкнутой траектории отрицательно заряженные электроны атомов или ионов. Напомним, что в зависимости от особенностей возникновения и взаимодействия магнитных моментов атомов или ионов все материалы разделяют на диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетики (табл. 1.4). Во всех случаях, кроме диамагнетиков, атомы или ионы обладают магнитными моментами m_i , которые в результате взаимодействия

упорядочиваются определенным образом и определяют величину магнитного момента данного твердого тела M . Магнетики 3, 4, 5 (табл. 1.4) относятся к магнитоупорядоченным материалам. Магнитное упорядочение разрушается в ферро- и ферримагнетиках при температуре Кюри T_C , а в антиферромагнетиках – при температуре Нееля T_N .

Таблица 1.4

Характеристика основных видов магнетиков

Вид магнетика	Характеристика магнитного состояния	Упорядоченные магнитных моментов	Магнитная восприимчивость, χ
1. Диамагнетики	$m_i = 0, M = 0$		-10^{-6}
2. Парамагнетики	$m_i \neq 0, M = 0$		$10^{-4} \div 10^{-6}$
3. Ферромагнетики	$m_i \neq 0, M \neq 0, T_C$		$1 \div 10^6$
4. Антиферромагнетики	$m_i \neq 0, M = 0, T_N$		$10^{-2} \div 10^{-5}$
5. Ферримагнетики	$m_i \neq 0, M \neq 0, T_C$		$1 \div 10^6$

Сильным видом магнетизма является ферро- и ферримагнетизм. Эти виды магнетизма наблюдаются в материалах со спонтанной намагниченностью, которая связана с наличием неспаренных электронов, при определенном соотношении между межатомным расстоянием a и диаметром орбитали с неспаренным электронном d , а именно при условии $a/d = 2 \div 5$. Если указанное соотношение меньше 2, то наблюдается антиферромагнетизм, то есть компенсация магнитных моментов, если соотношение больше 5, то возникает парамагнетизм.

Особенности магнитного поведения материала отражают такие зависимости как петля магнитного гистерезиса и температурная зависимость магнитной проницаемости μ (рис. 1.8). Первая зависимость

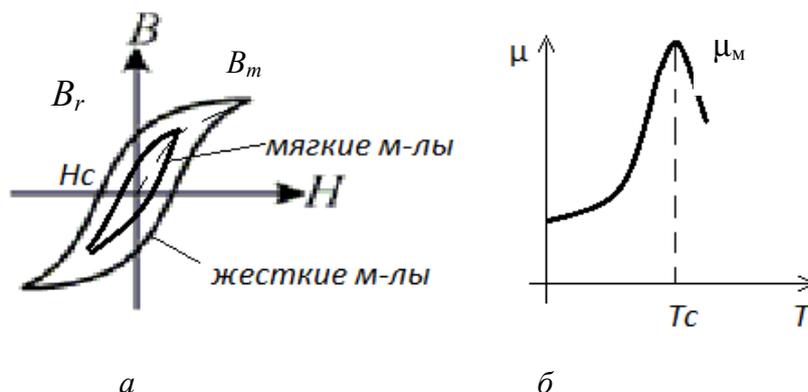


Рис. 1.8. Общий вид петли магнитного гистерезиса (а) и температурной зависимости магнитной проницаемости (б)

магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H позволяет определить такие важные характеристики магнетика, как коэрцитивная сила H_c , остаточная и максимальная индукция B_r и B_m . Температурная зависимость магнитной проницаемости μ указывает на максимальное значение μ_m и величину T_c .

Важное значение для твердых материалов имеют также тепловые и оптические свойства.

В учебниках по материаловедению тепловые или теплофизические свойства редко рассматриваются отдельно. Однако для специалистов технологического профиля весьма важными характеристиками твердотельных материалов являются такие параметры, как *температура плавления*, *теплоемкость* c (Дж/моль·К или Дж/кг·К), *коэффициент теплопроводности* λ (Вт/м·К). Температура плавления определяется энергией связи в кристаллической решетке, а также особенностями макроструктурного состояния материала. Так, в наноматериалах с уменьшением размера наночастиц температура плавления уменьшается. Теплоемкость материала важна, в том числе, при разработке технологических условий операций, связанных с термообработкой, которая широко применяется при производстве электронных устройств, как в рамках интегральной планарной технологии, так и в рамках керамической и других технологий. Величина теплопроводно-

сти тесно связана с электропроводностью. Различают электронный (характерен для проводников) и фононный (характерен для диэлектриков) механизм теплопроводности, который значительно влияет на значение данного показателя. Так, для металлов характерны значения до 400 Вт/м·К, для полупроводников – менее 100 Вт/м·К, для диэлектриков – до 0,001 Вт/м·К.

Кроме того, с термическим воздействием на материал связан целый ряд температурных коэффициентов, в частности, *температурный коэффициент электросопротивления* и *температурный коэффициент линейного расширения*. Эти относительные показатели, равные отношению к относительному изменению соответствующей величины при изменении температуры на 1 градус (в данном температурном интервале) измеряются в K^{-1} .

Оптические свойства материалов охватывают многие эффекты взаимодействия твердого тела со светом, то есть электромагнитным излучением оптического диапазона (длина волны от 10^5 до 0,01 мкм, в том числе видимый поддиапазон – от 770 до 390 нм). Эти эффекты изучаются в рамках дисциплин «Физика» и «Физическая электроника и электронные приборы». Напомним здесь, что особенности взаимодействия данного материала со светом во многом определяются его зонной структурой, например, длина волны излучения полупроводникового лазера зависит от *ширины запрещенной зоны* полупроводника, который используется в качестве активного слоя лазерной структуры. Среди наиболее важных оптических свойств различных материалов электронной техники можно отметить *коэффициенты поглощения α* (не путать с оптической плотностью D) и *отражения R* , *показатель преломления n* . При анализе оптических свойств материала следует учитывать, что все показатели оптических эффектов характеризуются определенной *спектральной зависимостью*, то есть зависимостью целевого сигнала, например, фотопроводимости, от *длины волны падающего света*.

2. МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Устоявшийся термин «*материалы электронной техники*» подразумевает совокупность материалов, которые находят применение в разнообразных электронных устройствах в качестве функциональных или вспомогательных компонентов. Все материалы электронной техники в зависимости от особенностей электромагнитных свойств и соответствующих областей использования можно разделить на 4 основные группы (рис. 2.1):

- 1) *проводники*;
- 2) *полупроводники*;
- 3) *диэлектрики*;
- 4) *магнетики*.

Материалы первых трех групп отличаются особенностями процессов электропереноса, то есть особенностями взаимодействия тела с электрическим полем. При этом *проводники* обладают высокой электропроводностью, которая реализуется по *безактивационному механизму*. *Полупроводники* характеризуются сильной зависимостью электропроводности от внешних воздействий (температура, давление, легирование и другие факторы), что связано с *активационным механизмом* электропроводности. *Диэлектрики* характеризуются тем, что не проводят электрический ток в широком диапазоне варьирования внешних условий.

Условный количественный уровень удельной электропроводности для различных с точки зрения электрических свойств групп материалов при комнатной температуре составляет:

металлы $> 10^4$ См/см, или 10^6 См/м;

полупроводники $10^4 \div 10^{-10}$ См/см, или $10^6 \div 10^{-8}$ См/м;

диэлектрики $< 10^{-10}$ См/см, или 10^{-8} См/м.

В четвертой группе объединены материалы, характеризующиеся специфическими эффектами взаимодействия тела с магнитным полем, которые используются в соответствующих электронных устройствах. Иногда, на ряду с указанными основными группами, отдельно выделяют группу *специальных материалов*, к которым относят материалы для электровакуумных приборов, лазерные, жидкокристаллические и другие материалы для электронных устройств.

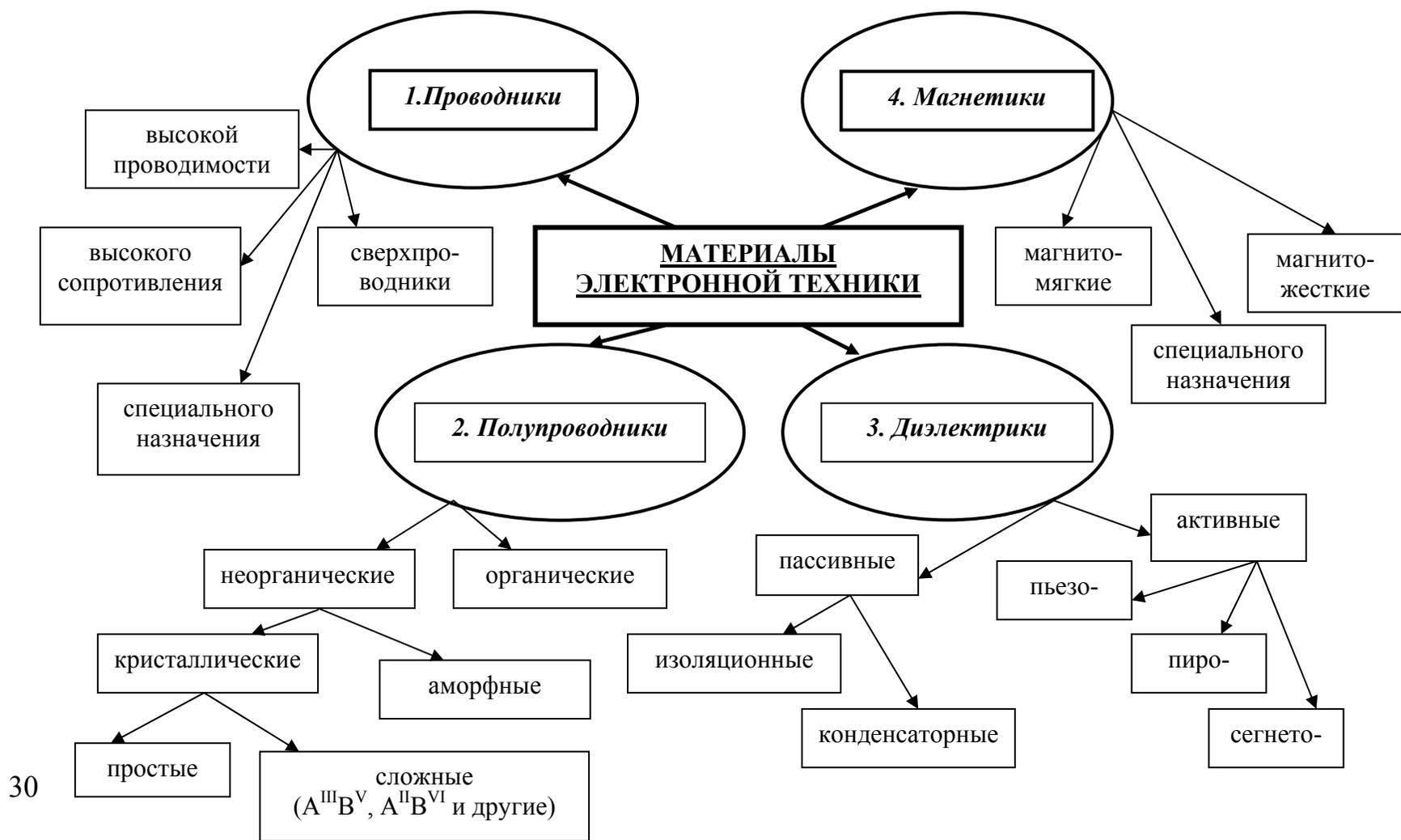


Рис. 2.1. Классификация материалов электронной техники

2.1. Проводниковые материалы

Лекции № 5,6

К проводникам обычно относят материалы, которые обладают относительно высокой электрической проводимостью (удельное электросопротивление $\rho < 1$ мкОм·м). Среди проводников можно выделить следующие группы материалов:

- 1) *металлы и сплавы высокой проводимости;*
- 2) *неметаллические проводники;*
- 3) *металлы и сплавы высокого сопротивления;*
- 4) *сверхпроводники;*
- 5) *проводники специального назначения.*

1. Металлы и сплавы высокой проводимости

К материалам данной подгруппы в общем случае предъявляются следующие требования:

- *максимальная удельная электропроводность;*
- *повышенная теплопроводность;*
- *повышенная прочность;*
- *высокая пластичность.*

Среди всех металлов наибольшей электропроводностью (или наименьшим электросопротивлением) обладают Ag (0,016 мкОм·м), Si (0,017 мкОм·м), Au (0,023 мкОм·м), Al (0,027 мкОм·м). Два из этих металлов *Ag* и *Au* относятся к группе драгоценных благородных металлов. Они используются в ограниченном объеме и чаще в виде пленочных элементов структуры приборов. Наиболее широкое применение в качестве проводников находят *Cu* и *Al*. Особенности свойств этих двух проводников приведены в таблице 2.1.

2. Неметаллические проводники

К этой группе относят материалы неметаллической природы с высокой электропроводностью и специфическими физико-химическими свойствами, например, высокой химической или термостойкостью, прозрачностью в заданном диапазоне оптического спектра, низкой плотностью и другими. Среди неметаллических проводников можно выделить *углеродистые, оксидные и композиционные материалы*.

Среди *углеродистых проводников* широко применяется графит, обладающий благодаря слоистой структуре электропроводностью около 10 мкОм·м, низкой плотностью около 2,2 г/см³, высокой химической и коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления около 3850 °С (температура сублимации в вакууме около 2200 °С).

Таблица 2.1.

Сравнительная характеристика проводников на основе Cu и Al

Cu	Al
1. Удельное электросопротивление (мкОм·м)	
0,017	0,027
2. Коэффициент теплопроводности (Вт/м·К)	
406	218
3. Температура плавления (°C)	
1084	660
4. Плотность (г/см³)	
8,93	2,71
5. Примеси, наиболее сильно уменьшающие электропроводность	
Fe, P, Si, As, Ag	Ti, V, Mn
5. Достоинства	
1) ↑ электро- и теплопроводность 2) ↑ пластичность и прочность 3) удовлетворительная паяемость	1) ↓ плотность 2) ↑ коррозионная стойкость (за счет оксида) 3) ↓ стоимость
6. Недостатки	
1) ↑ стоимость 2) склонность к атмосферной коррозии 3) водородная болезнь $Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$	1) ↓ электрическая проводимость 2) ↓ паяемость (за счет оксида) 3) ↓ механическая прочность
7. Примеры промышленных марок	
М0 (0,05 мас. % примесей) М1 (0,1 мас. % примесей)	А999 (0,001 мас. % примесей) АЕ (0,5% мас. % примесей)
8. Сплавы с повышенными механическими свойствами	
<u>Бронзы</u> – сплавы меди с лигатурой содержанием до 10 % кадмиевая бронза (Cu+ 0,9% Cd) бериллиевая бронза (Cu+2,2% Be) <u>Латуни</u> – сплавы системы Cu+Zn Л68 (68% Cu + 32% Zn)	<u>Альдрей</u> (Al + Si (до 0,7 %) + Mg (до 0,5 %) + Fe (до 0,3%))
9. Применение	
кабели в ответственных цепях обмотки трансформаторные индукторы, детали магнетронов	кабели бытовых цепей кабели повышенной массы

Благодаря указанным свойствам, низкой стоимости и технологичности графит используется при изготовлении резисторов, электродных материалов, технологической оснастки (тигли, подложкодержатели, в том числе при индукционном нагреве) и нагревателей.

Новыми углеродистыми проводниками являются наноразмерные материалы, структура которых основана на соединении шестичленных углеродных колец пятичленными циклами. Среди них:

- фуллерены (шарообразные высокомолекулярные образования, например, C_{60});
- углеродные нанотрубки (УНТ) (цилиндрические полые образования диаметром от 1 до 100 нм в многостенном (МУНТ) и одностенном варианте (ОУНТ)).

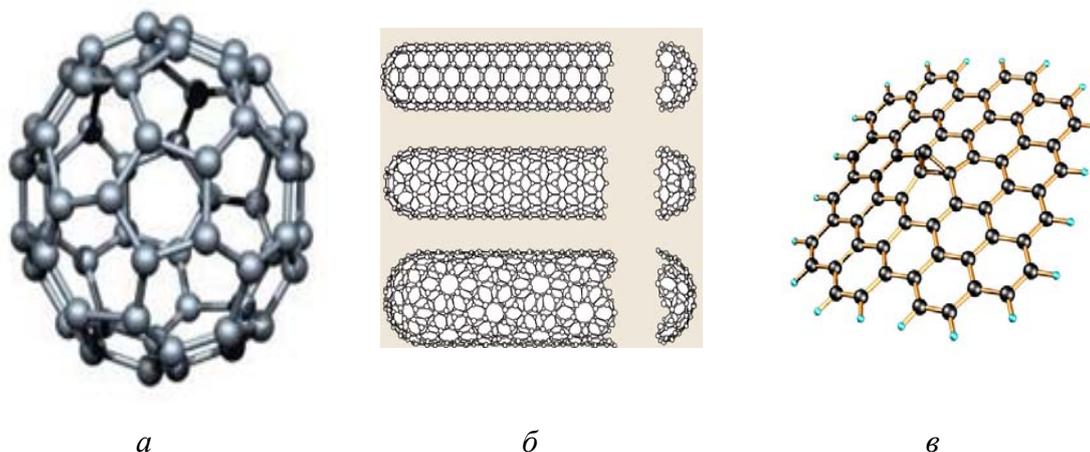


Рис. 2.2. Углеродистые наноматериалы *a* - фуллерены ; *б* - углеродные нанотрубки (УНТ); *в* - графен

Области использования этих материалов обусловлены их высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, стабильностью, а также возможностью гибкого регулирования этих свойств благодаря квантоворазмерным эффектам. Эти материалы могут применяться, например, в качестве наполнителей для композитов с неординарными свойствами. Их «электрофизическое» применение связано с возможностью использования отдельных наноструктурных элементов в полупроводниковых и вакуумных приборах, в суперконденсаторах и топливных элементах, в зондовых технологиях.

Оксидные проводники используются в случае повышенных требований к химической и коррозионной стойкости и наличию специальных требований (например, требования прозрачности для использования в оптоэлектронных приборах). Так в качестве электропроводящих покрытий в производстве *жидкокристаллических* и других электронных устройств возможно использование нестехиометрического химически стойкого оксида $SnO_{2-\delta}$ (*n*-типа), недорогого оксида ZnO , а также более дорогостоящего высокопроводящего смешанного оксида $In_{2-x}Sn_xO_3$ (ИТО). Для повышения электропроводности в пленках ИТО используется гетеровалентное замещение трехвалентного In^{III} на четырехвалентное Sn^{IV} . Недостатком оксидных проводников, особенно пленочных, является сильная зависимость

электропроводности от содержания кислорода и заметное старение материалов во времени.

Среди *композиционных* проводников в зависимости от химической природы используемой связки можно выделить *контактолы* и *керметы*. В контактолах в качестве диэлектрической эластичной связки выступают синтетические смолы, а в электропроводного наполнителя – металлы (Ag, Cu, Pd, Ni) или графит. В керметах связкой является неорганическое вещество. Наиболее распространенным является состав Cr+SiO, который применяют при формировании пленочных резисторов. Достоинствами композиционных проводников являются высокая коррозионная стойкость, низкая плотность, универсальность, адгезия к стеклянным и керамическим подложкам, а также низкая стоимость.

3. Металлы и сплавы высокого сопротивления

В эту группу объединяют металлические материалы с удельным электросопротивлением $\rho > 0,3$ мкОм·м. Эти материалы можно разделить на две подгруппы (табл. 2.2):

- *резистивные* (для формирования резисторов);
- *нагревательные* (для изготовления нагревательных элементов).

Таблица 2.2

Сравнительная характеристика сплавов высокого сопротивления

Резистивные	Нагревательные
1. Специфические требования	
1) ↓ температурный коэффициент электросопротивления 2) ↓ термоЭДС (с медью)	1) ↑ термостойкость 2) ↑ пластичность
Резистивные	Нагревательные
2. Примеры сплавов	
<i>манганин</i> Cu + до 12 % Mn + до 2 % Ni	
<i>константан</i> 60 % Cu + 40 % Ni	
<i>нихромы</i> до 80 % Ni + до 23 % Cr	
<i>металлосилицидные сплавы</i> Si (до 70 %) + Cr (до 39 %) + Ni или Fe (до 10 %)	<i>фехраль</i> Fe (до 73 %) + Cr (до 27 %) + Ni (до 1 %)
3. Применение	
Дискретные (объемные) и интегральные (пленочные) <i>резисторы</i>	проволочные и ленточные <i>нагревательные элементы</i>

Такие сплавы, как манганин, константан и нихромы могут использоваться в разных целях. Максимальной рабочей температурой около 1100 °С обладают нихромы и фехраль. Металлосилицидные сплавы применяют для пленочных резисторов.

4. Сверхпроводники и криопроводники

Сверхпроводники – материалы, которые при некоторой температуре переходят в сверхпроводящее состояние, когда электросопротивление материала стремится к нулю. *Криопроводники* - группа материалов, которые обладают высокой электрической проводимостью при криогенных температурах (ниже –195 °С).

Явление сверхпроводимости объясняют влиянием сильного электрон-фононного взаимодействия в кристаллической решетке при значительном понижении температуры, когда в условиях уменьшения амплитуды тепловых колебаний атомов становится возможным образование связанных *электронных*, так называемых *куперовских*, пар. Образование таких пар возможно за счет перекомпенсации электростатического межэлектронного отталкивания силами межэлектронного притяжения, которое возникает за счет сильного обменного фононного взаимодействия. Куперовские электронные пары описываются одной волновой функцией, что обуславливает отсутствие рассеяния электронов, то есть носителей заряда, на фононах, то есть на колеблющихся атомах решетки. Эти пары описываются двумя характеристиками: 1) длина когерентности ξ , то есть длина в связи в куперовской паре; 2) глубина проникновения магнитного поля в проводник λ . Для сверхпроводников обнаружен эффект Мейснера, который показал, что материалы находящиеся в сверхпроводящем материале являются идеальными диамагнетиками.

В зависимости от особенностей перехода в сверхпроводящее состояние сверхпроводники делятся на сверхпроводники I рода ($\xi > \lambda$, скачкообразный переход) и II рода ($\xi < \lambda$, плавный переход). В первую группу входит большинство непереходных металлов (Al, In, Sn, Pb и другие). Ко второй группе относятся некоторые металлы (Nb, V) и все сверхпроводящие сплавы, а также сложные, в том числе оксидные, сверхпроводники.

Перспективы реального использования сверхпроводников повысились с открытием класса высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), у которых температура сверхпроводящего перехода выше 77 К, то есть выше технической доступной температуры охлаждающей среды, а именно температуры кипения азота. Примером такого материала является ВТСП 123. Это сложные оксидные материалы со

структурой перовскита, включающие 1 атом редкоземельного элемента, 2 атома щелочноземельного элемента и 3 атома меди, например, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Стехиометрический недостаток кислорода в решетке данного материала играет ключевую роль в реализации сверхпроводящего перехода. Так для приведенного материала наиболее резкий сверхпроводящий переход происходит около 100 К при $\delta = 0,6$.

Сверхпроводники используются для генерации сверхсильных магнитных полей с напряженностью поля до 10^7 А/м. Они находят применение при создании поездов на магнитных подушках, в оборудовании для диагностики биологических систем, в синхротронах (ускорителях частиц), трансформаторах в линиях электропередач.

5. Проводники специального назначения

Эта группа объединяет ряд подгрупп проводников, которые обладают, кроме достаточно высокой проводимости, некоторыми специфическими свойствами. Среди них можно выделить 1) сплавы для термопар, которые иногда относят в группу проводников высокого электросопротивления; 2) металлы и сплавы для вакуумных приборов; 3) материалы для коммутирующих контактов; 4) припои и флюсы; 5) электродные материалы для полупроводниковых приборов и другие.

Важное значение для устройств измерения температуры, которая является основным технологическим параметром в большей части промышленных процессов, имеют *сплавы для термопар*. Термопара представляет собой замкнутый электрический контур из двух разнородных однородных термостабильных проводниковых материалов с высокой однородностью. В термопаре возникает термоэлектрический эффект Зеебека, что позволяет по величине термоЭДС, генерируемой между холодным и горячим спаями, определять температуру заданного объекта. Этот способ термометрии широко используется как в лабораторных исследованиях, так и в промышленных процессах.

При выборе материалов для термопары следует учитывать, что чувствительность термопары, а значит точность измерения температуры, определяется величиной коэффициента термоЭДС α . Однако на практике, особенно при измерении высоких температур свыше 1000 °С, решающую роль играет не чувствительность, а термо- и химическая стойкость материалов термопары.

С этой точки зрения предпочтение отдается не самой чувствительной, дорогой, но наиболее стойкой термопаре на основе платины (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Примеры металлов и сплавов для термопар

Название	Состав	Коэффициент термо-ЭДС α , В/К	Максимальная рабочая температура, °С
1. Хромель / копель	90 % Ni + 10 % Cr / 56 % Cu + 44 % Ni		600
2. Медь / константан	Cu / 60 % Cu + 40 % Ni		350
3. Хромель / алюмель	90 % Ni + 10 % Cr / 95 % Ni + Al, Si, Mg		1000
4. Платина / платино-родиевый сплав	Pt / 90 % Pt + 10 % Rh		1600

Еще одна важная для будущих химиков-технологов подгруппа специальных проводников – это *электродные материалы* для полупроводниковых приборов. Эти материалы чаще используются для формирования на поверхности полупроводника омических контактов, которые выполняют функции ввода-вывода электрического сигнала в структуре полупроводникового прибора. Для обеспечения малого переходного сопротивления и омического характера контакта металл/полупроводник электродный материал должен обладать высокой проводимостью, хорошей адгезией к материалам прибора, в частности к Si и SiO₂, а также приемлемым коэффициентом линейного расширения, термической и химической стойкостью.

Основным материалом для электродов кремниевых приборов является сплав Al+1% Si, который обеспечивает снижение электрмиграции электроактивного алюминия в кремний, характеризуется высокой стойкостью в воздушной среде, хорошей технологичностью и пониженной стоимостью. Однако в современных приборах чаще

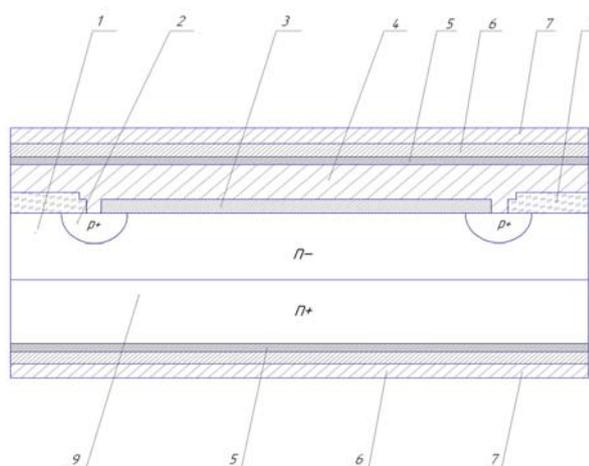


Рис. 2.2. – Структура диода Шоттки
 1 – эпитаксиальный слой (n-Si); 2 – охрannое кольцо; 3 – контактный слой (V); 4 – буферный слой (Al+Si); 5 – адгезионный слой (Ti); 6 – монтажный слой (Ni+V); 7 – барьерный слой (Ag); 8 – изолирующий слой (SiO₂); 9 – подложка (n⁺-Si)

используется *многослойные электродные системы* (например, в диодах Шоттки на рис. 2.1), в которых каждый слой выполняет заданную функцию. Среди этих слоев можно выделить *контактный, буферный, адгезионный, монтажный, барьерный* и другие металлические слои. Однако при уменьшении размеров электродных элементов до 0,1 мкм ведущие мировые производители полупроводниковой электроники перешли от алюминиевой металлизации к более дорогой медной, поскольку *медь* обладает более высокой электропроводностью и не склонна к электромиграции в кремний.

2.2. Полупроводниковые материалы

Лекция № 7

Общая характеристика полупроводников.

Простые полупроводники

Полупроводники – это материалы, электропроводность которых сильно изменяется под действием внешних факторов (температуры, давления, облучения, легирования и других) и имеет активационный характер. С функциональной точки зрения основными характеристиками полупроводника являются:

- особенности и параметры зонной структуры (ширина запрещенной зоны E_g , дрейфовая подвижности носителей заряда μ , глубина залегания примесных уровней ΔE и их тип);

- оптические свойства (коэффициент поглощения, показатель преломления, спектральные характеристики).

В целом *ширина запрещенной зоны* практически используемых полупроводников имеет значения от 0,2 эВ (InSb) до 3,39 эВ (GaN). Она определяет максимальную *рабочую температуру* и максимальное *обратное напряжение* микроэлектронных приборов, а также *рабочий спектральный диапазон* оптоэлектронных приборов. *Подвижность носителей заряда* в полупроводниках на несколько порядков больше, чем в металлах. Она варьируется от 190 см²/В·с (GaP) до 80 000 см²/В·с (InSb) и определяет *быстродействие*, а следовательно допустимую частоту рабочего электрического сигнала.

Общим свойством полупроводников является их высокая *хрупкость*, низкая пластичность и средняя прочность, что приводит к значительным потерям на бой при производстве приборов. А низкая *теплопроводность* этих материалов создает проблемы с отводом тепла при эксплуатации электронных устройств, особенно при

больших токовых нагрузках. Температура плавления полупроводников варьируется от 525 °С (InSb) до 1700 °С (GaP). Она во многом определяет технологические особенности получения и обработки материалов. Интенсивное поглощение и испускание фотонов за счет межуровневых электронных переходов позволяет создавать на полупроводниках (особенно на прямозонных) целый ряд оптоэлектронных приборов. Показатель преломления этих материалов составляет величину 2÷3.

Для полупроводников характерна ковалентная или ионно-ковалентная связь с невысокой долей ионности до 30 % и валентность, равная 4. Эти материалы обладают достаточно высокой химической и термической стойкостью, что вызывает необходимость использования агрессивных растворов и высоких температур при их обработке.

Переходя к характеристике простых неорганических полупроводников (см. классификацию рис. 2.1.), можно отметить, что из всех простых веществ 12 проявляют полупроводниковые свойства при определенных условиях.

период	группа	III	IV	V	VI	VII
2		B	C			
3			Si	P	S	
4			Ge	As	Se	
5			Sn	Sb	Te	I

Рис. 2.3. Фрагмент периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева

Практическое применение полупроводников началось с германия, который ввиду пониженной температуры плавления оказался более технологичным материалом для решения задачи получения монокристаллов высокого качества для полупроводниковых приборов. Сравнение свойств кремния и германия (табл. 2.3.) позволяет отметить, что эти материалы являются *изоструктурными* и образуют в двойной системе непрерывный ряд твердых растворов, что используется в современных приборах на гетеропереходах. Важно, что кремний имеет более низкие (в 2 раза) плотность и коэффициент термического расширения, а также более высокую теплопроводность, чем германий.

Таблица 2.3

Сравнительная характеристика кремния, германия и арсенида галлия

Название характеристик	Ge	Si	GaAs
1. Структурные особенности			
Сингония	кубическая	кубическая	кубическая
Тип структуры	алмаз	алмаз	сфалерит
Период решетки, нм	0,5657	0,5430	0,5653
Атомная плотность, см ⁻³	4,42·10 ²²	5·10 ²²	4,43·10 ²²
Плотность, г/см ³			
кристалла	5,33	2,33	5,32
расплава	5,62	2,53	5,71
2. Физические свойства			
Температура плавления, °С	937	1417±4	1238±2
Теплоемкость, Дж/моль·К	22,8	19,5	22,9
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	58	109	54
Температурный коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	5,75·10 ⁻⁶	2,33·10⁻⁶	6,4·10 ⁻⁶
Давление паров в точке плавления, Па	13,3	0,665	1,01·10 ⁵ (As)
Название характеристик	Ge	Si	GaAs
Структура энергетических зон	непрямозонный	непрямозонный	прямозонный
Ширина запрещенной зоны, эВ (T = 300 К)	0,66	1,1	1,43
Подвижность носителей заряда, см ² /В·с			
электронов	3900	1450	10 500
дырок	1900	480	430
Относительная диэлектрическая проницаемость	16,0	12,5	13,1
Показатель преломления	4,00	3,44	3,65
Работа выхода электрона, эВ	4,78	4,8	4,69
3. Химические свойства			
Характер связи	ковалентная	ковалентная	Ионно-ковалентная (степень ионности 12 %)
Валентность	4 ковал.	4 ковал.	4 (3 ковал. + 1 дон.-акц.)
Химическая растворимость	NaOH, HF+HNO ₃	NaOH, HF+HNO ₃	HCl+HNO ₃ , H ₂ O ₂ +H ₃ PO ₄

Температура начала окисления, °С	500 (дефектная смесь GeO+GeO ₂)	600 (качественный оксид SiO ₂)	450 (дефектный оксид Ga _x As _y O _z)
Применение			
Виды полупроводниковых приборов	дискретные диоды, транзисторы, интегральные схемы, работающие на низких и средних частотах, фотодиоды.	туннельные и СВЧ-диоды, приборы на гетереструктурах Ge/Si, датчики Холла, оптика ИК-диапазона.	СВЧ-диоды, транзисторы и интегральные схемы, лазеры, светодиоды, фотодетекторы, фотодиоды
Название характеристик	Ge	Si	GaAs
Примеры промышленных марок			
Обозначение	ГЭ 1463 ¹	КДБ-10-1в (111) ²	АГЧТ-1-50А-1 ³
Активные примеси доноры акцепторы	Sb Ga	P, Sb B	Sn, Te Zn

¹Г – германий; Э – электронный; 14 – номинал электросопротивления, Ом·см; б - группа по разбросу сопротивления между торцами ±20 %; 3 – подгруппа по плотности дислокаций 2·10⁴шт/см².

²К – кремний; Д – дырочный; Б – легированный бором; 10 – номинал электросопротивления, Ом·см; 1 - группа по разбросу сопротивления между торцами ±25 %; в - подгруппа по диаметру слитка 100 мм; (111) – кристаллографическая ориентация торцевого среза.

³АГ – арсенид галлия; Ч – выращенный методом Чохральского; Т – легированный теллуром; 1 – марка по концентрации и подвижности носителей заряда 5·10¹⁶±8·10¹⁸ см⁻³ и 2000±4000 см²/В·с; 50 – номинальный диаметр, мм; А - подгруппа по плотности дислокаций <3·10⁴шт/см²; 1 – индекс отклонения концентрации носителей от номинального значения 80 %.

Достоинством исторически первого промышленного полупроводника германия остается пониженная температура плавления и повышенная подвижности носителей заряда. Однако в настоящее время доминирующим материалом микроэлектроники является более тугоплавкий кремний, важнейшими достоинствами которого являются его широкозонность ($E_g = 1,1$ эВ), доступность сырья (в виде кварцевого песка), хорошее качество и технологичность как монокристаллическо-

го кремния, так и его собственного диэлектрического оксида SiO_2 , химическая и термическая стойкость. Кроме того освоение технологии выращивания кристаллов диаметром 200 и 300 мм с использованием метода Чохральского (вытягивание из собственных расплавов) позволило значительно повысить рентабельность технологии производства микроэлектронных приборов и интегральных схем.

Следует отметить, что кремний используется не только в виде монокристаллических объектов, но и виде поликристаллических (затворы МОП-транзисторов) и аморфных (фотоэлементы) пленок, что значительно упрощает технологию получения полупроводника.

Лекции № 8-9

Сложные кристаллические полупроводники

Полупроводники класса $A^{IV} B^{IV}$

Среди немногочисленных соединений между элементами IV группы полупроводниковыми свойствами обладает *карбид кремния или карборунд* (SiC). При образовании связи в этом веществе образуются 4 ковалентные связи. Степень ионности связи составляет 21 %. Особенностью кристаллической структуры карбида кремния является наличие большого числа политипных модификаций, обладающих различными физическим и очень близкими химическими свойствами. Для электроники наиболее перспективен карбид кремния политипа $4H$ (здесь 4 – число слоев $\text{Si}-\text{C}$ плотнейшей шаровой упаковки в наборе, трансляция которого образует данную структуру, H – символ, указывающий на гексагональную сингонию кристалла). Среди физических свойств SiC можно отметить высокую твердость (вторая после алмаза), высокую теплопроводность (в 3 раз выше, чем у кремния), высокую температуру плавления 2800°C , высокая радио- и термостойкость, повышенную ширину запрещенной зоны в пределах $2,4 \div 3,3$ эВ, невысокую подвижность носителей заряда ($1000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ – для электронов и всего лишь $60 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ – для дырок).

В целом, широкозонность, тугоплавкость и высокая теплопроводность делают карборунд весьма перспективным полупроводником для мощных микро- и оптоэлектронных приборов, работающих в условиях высоких температур, радиоактивного излучения и химически активных сред. Однако в технологическом плане до сих пор представляет проблему, во-первых, выращивание качественных монокристаллических слитков SiC достаточно большого диаметра (освоен диаметр 100 мм с использованием метода сублимации-конденсации) и, во-

вторых, травление кристаллов и пленок при формировании структуры приборов, поскольку этот материал обладает высокую химическую стойкость. В производстве приходится использовать либо газофазное травление SiC в восстановительной среде, либо травление в расплавах солей, например, в соответствии с уравнением (2.1). Аналогичные проблемы связаны с формированием диэлектрика в приборах, поскольку SiC начинает окисляться при температуре около 1500 °С с образованием плотной пленки SiO₂.



Развитие микро- и оптоэлектроники на карбиде кремния получило значительный импульс с разработкой эпитаксиальных процессов формирования монокристаллических пленок на подложках. При этом для легирования в качестве доноров чаще используют азот, а в качестве акцептора – алюминий. О наличии примесей в SiC можно судить по цвету материала. Бесприменный SiC – бесцветный кристалл, похожий на кварц. Примеси V группы и Fe придают материалу зеленую окраску (*n*-SiC), примеси II и III групп – от голубой до черно-синей окраски (*p*-SiC). Возможно регулирование типа материала за счет изменения стехиометрии соединения. SiC с избытком Si является полупроводником *n*-типа, а с избытком C – *p*-типа.

К настоящему времени созданы весьма эффективные опытные образцы большинства микро- и оптоэлектронных приборов на SiC. Однако промышленное их производство сдерживается вышеуказанными технологическими проблемами и высокой стоимостью монокристаллических подложек и эпитаксиальных структур. Достаточно широко на рынке представлены *диоды Шоттки* на основе *n*-SiC. Их достоинствами в сравнении с кремниевыми приборами являются высокая рабочая температура (500-600 °С), высокая радио-, термо- и химическая стойкость, малые обратные токи и токи утечки, высокая электрическая прочность, высокая мощность и стабильность. Кроме того, актуальны *светоизлучающие диоды* голубого цвета на основе *p*-SiC. Для улучшения параметров оптоэлектронных приборов перспективен твердый раствор системы Si^{IV}C^{IV}-Al^{III}N^V, который обладает более прямозонной электронной структурой.

Полупроводники класса A^{III}B^V

Это наиболее многочисленный класс сложных полупроводников, поскольку почти все соединения между элементами главных подгрупп III и V групп обладают полупроводниковыми свойствами. Замечательно то, что большая часть этих соединений изоструктурна, об-

ладая кубической решеткой типа *сфалерит*, что позволяет создавать непрерывный ряд твердых растворов с непрерывно изменяющимися свойствами на основе этих материалов. В этих решетках период меняется от 0,55 до 0,61 нм. Только нитриды образуют структуру типа вюрцит с гексагональной сингонией. Более низкая в сравнении с простыми полупроводниками симметричность структуры обуславливает повышенную анизотропию монокристаллов полупроводников класса $A^{III}B^V$. Для этих соединений характерна валентность 4 при образовании 3 связей по обычному ковалентному механизму и 1 связи – по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары элемента V группы.

Свойства материалов этого класса во многом определяются степенью ионности образующейся ионно-ковалентной связи (рис. 2.5). Эта степень уменьшается с уменьшением электроотрицательности атомов неметалла (рис. 2.4) от 38 % (GaN) до 10 % (InSb). В результате наиболее легкоплавким ($T_{пл} = 525$ °C) и узкозонным ($E_g = 0,2$ эВ) является антимонид индия InSb. Для него же характерна очень высокая подвижность носителей заряда порядка $80\,000$ см²/В·с (для электронов), которая обусловлена также большим размером атомов, а следовательно пониженной амплитудой их тепловых колебаний в решетке и пониженной интенсивностью рассеяния носителей на фононах (квантах тепловых колебаний атомов в решетке).

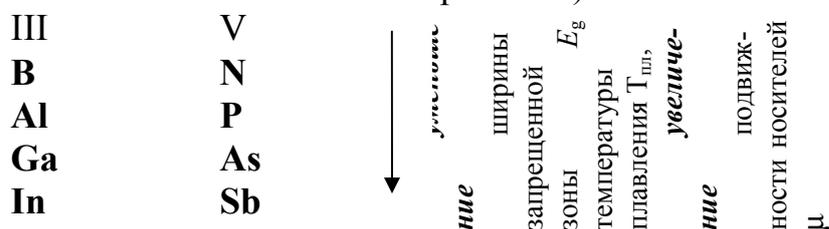


Рис. 2.5. Схема влияния степени ионности связи на свойства полупроводников класса $A^{III}B^V$

Соединения $A^{III}B^V$ характеризуются достаточно узкой областью гомогенности (около 0,001 %), что обеспечивает стехиометричность их состава. По этой причине реальным способом управления типом проводимости в материале является легирование электроактивными примесями. В качестве акцепторов на практике используется чаще всего Zn, а в качестве доноров – Sn или Te.

Среди важных в технологическом плане физико-химических особенностей полупроводников $A^{III}B^V$ следует отметить, что наличие достаточно отличающихся компонентов приводит к сложности про-

цессов получения, окисления и травления таких материалов. Так, фосфида и арсенида, обладая высокой летучестью паров неметалла, выращиваются при высоких давлениях порядка 5÷60 МПа, а нитриды вообще не выращиваются в виде объемных монокристаллических слитков. При окислении этих полупроводников образуются пленки на основе смешанных оксидов неустойчивого состава, которые не обеспечивают качественной электроизоляции. Для травления соединений $A^{III}B^V$ используются сложные составы на основе кислот, перекиси водорода, а также органических реагентов.

Полупроводники $A^{III}B^V$ находят широкое применение в самых различных устройствах твердотельной электроники (табл.2.4). Несмотря на более высокую стоимость (GaAs дороже Si приблизительно в 5 раз), эти материалы имеют прогрессивную положительную динамику по объемам применения благодаря современным возможностям эпитаксиальных технологий. Применение полупроводников класса $A^{III}B^V$ в СВЧ-приборах обусловлено высокой подвижностью носителей заряда. Так, широкозонные арсенид галлия и фосфид индия используются для производства СВЧ-интегральных схем, а также в современных дискретных СВЧ-транзисторах на основе гетеропереходов GaAs /Ga_{1-x}In_xAs, где возможно образование области двумерного электронного газа (ДЭГ) с аномально высокой подвижностью и концентрацией носителей заряда. Кроме того, GaAs в комбинации с эпитаксиальными слоями более широкозонных полупроводников на основе твердых растворов состава Ga_{1-x}Al_xAs служит основой современных полупроводниковых лазеров на двойных гетероструктурах (ДГС-лазеры, рис. 2.6). Благодаря специфическим гетероструктурным эффектам таким, как односторонняя инжекция, сверхинжекция, эффект оптического волновода, ДГС-лазеры характеризуются пониженной энергией накачки и повышенным коэффициентом усиления оптического сигнала. Еще одна приоритетная, активно развиваю-

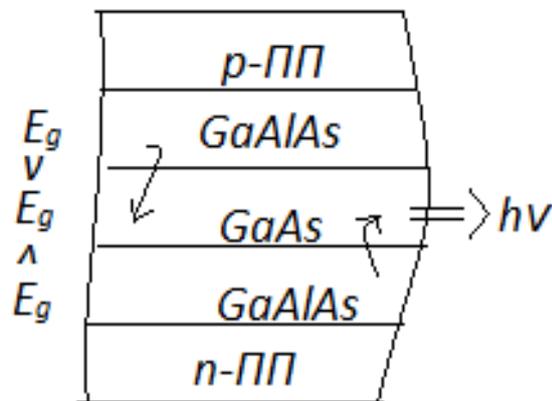


Рис. 2.6. Схема генерации оптического излучения в структуре ДГС-лазера

современных полупроводниковых лазеров на двойных гетероструктурах (ДГС-лазеры, рис. 2.6). Благодаря специфическим гетероструктурным эффектам таким, как односторонняя инжекция, сверхинжекция, эффект оптического волновода, ДГС-лазеры характеризуются пониженной энергией накачки и повышенным коэффициентом усиления оптического сигнала. Еще одна приоритетная, активно развиваю-

щаяся область использования материалов $A^{III}B^V$ – *светоизлучающие диоды (СИД) и солнечные элементы*. Варьирование состава полупроводникового твердого раствора в случае СИД позволяет получать излучение различного цвета во всем видимом диапазоне от длинноволнового красного ($Ga_{1-x}Al_xAs$) до коротковолнового сине-фиолетового ($Ga_{1-x}In_xN$).

Таблица 2.4.

Некоторые свойства и области применения важнейших полупроводников класса $A^{III}B^V$

InP	GaP	GaAs	InSb
<i>Температура плавления, °C</i>			
1079	1470	1238	525
<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>			
1,35	2,3	1,45	0,2
<i>Структура энергетических зон</i>			
прямозонный двудолинный	непрямозонный	прямозонный двудолинный	прямозонный
<i>Подвижность носителей заряда, см²/В·с</i>			
<i>электронов</i>			
4 800	300	10 000	80 000
<i>дырок</i>			
650	100	450	750
<i>Наиболее распространенные активные примеси</i>			
<i>доноры</i>			
Te	Te, S	Te, Sn	Te, Sn
<i>акцепторы</i>			
Zn	Zn	Zn	Zn, Ge
Применение			
СВЧ-интегральные схемы, лазеры; светодиоды	светодиоды	СВЧ-интегральные схемы; туннельные диоды; выпрямительные диоды; лазеры; фотоэлементы.	туннельные диоды; фотодиоды ИК-диапазона.

Халькогенидные полупроводники класса $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковыми свойствами обладают халькогениды металлов побочной подгруппы второй группы, а именно цинка, кадмия и ртути. В этих соединениях образуются две связи ковалентные и две донорно-акцепторные связи. Для кристаллов характерны структуры сфалерита и вюрцита. Степень ионности связи в этих материалах в

сравнении с широко используемыми полупроводниками $A^{III}B^V$ (например, GaAs) выше и составляет от 27 % (ZnS) до 6 % (HgTe). Полупроводники класса $A^{II}B^{VI}$ обладают повышенной температурой плавления до 1830 °С, шириной запрещенной зоны 3,74 эВ и низкой подвижностью электронов 140 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для ZnS. Вместе с тем наименее ионное соединение HgTe по этим показателям превосходит $A^{III}B^V$.

Специфичным свойством полупроводников $A^{II}B^{VI}$ является склонность к характерному дефектообразованию при кристаллизации, что связано с достаточно широкой областью гомогенности этих материалов и определяет тип проводимости, а также концентрацию носителей заряда (рис. 2.7). Так, для селенидов и сульфидов характерны дефекты в виде вакансий неметаллов, что можно отразить формулой $ZnSe_{1-\delta}$. В результате все эти материалы являются полупроводниками n -типа, что затрудняет их использование в структурах на основе p - n -переходов. Получение p -ZnS возможно при легировании металлами первой группы периодической системы.

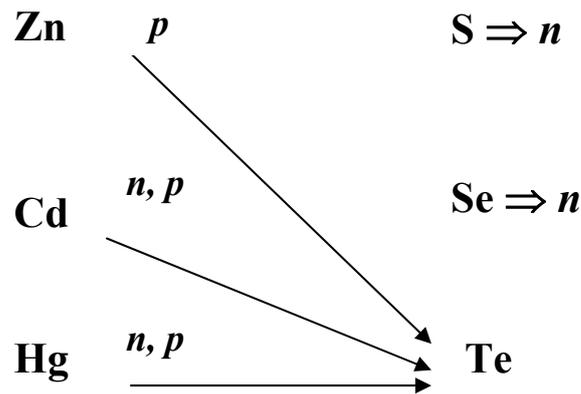


Рис. 2.7. Схема управления типом проводимости в собственных полупроводниках класса $A^{II}B^{VI}$

Среди полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$ до недавнего времени наиболее широкое применение в виде поликристаллического порошка или пленок находил ZnS, который составляет основу эффективных люминофоров, излучающих в видимой области оптического спектра. При этом изоморфность сульфидов и селенидов позволяет создавать *люминофоры* на основе твердых растворов, например, $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-x}Se_x$, которые характеризуются повышенной стабильностью кристаллической решетки и, следовательно, стабильность свечения. Кроме того, CdS и CdSe используются для изготовления *фоторезисторов*, то есть

фотоприемников, электросопротивление которых зависит от освещенности. В последнее время в связи с динамичным развитием эпитаксиальных технологий возрос интерес в халькогениду ZnSe, поскольку этот материал, во-первых, изоморфен и почти изопериодичен уже хорошо освоенному в промышленности полупроводнику GaAs, во-вторых, ZnSe оказался наиболее управляемым материалов в плане типа и уровня электросопротивления (возможно введение азота в качестве акцептора, в-третьих, ZnSe образует твердые растворы со многими полупроводниками $A^{II}B^{VI}$. Эти обстоятельства позволили разработать технологии формирования качественных анизотипных гетеропереходов типа n -GaAs/ P -ZnS_{1-x}Se_x. В результате были получены инжекционные лазеры и светодиоды, излучающие в зеленой области спектра.

И наконец, завершая характеристику полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$, сегодня нельзя не упомянуть еще об одном очень дорогом, но перспективном материале, а именно о твердом растворе Cd_{1-x}Hg_xTe, который по названию компонентов упоминается в виде устоявшейся аббревиатуры *KPT*. В этом материале кадмий обеспечивает достаточно широкую запрещенную зону, а ртуть – высокую подвижность носителей заряда. Наиболее актуален состав Cd_{0,8}Hg_{0,2}Te, который выращивается в виде слитков диаметром до 75 мм и используется в ИК-диодах для приборов ночного видения в военной технике.

Полупроводники класса $A^{IV}B^{VI}$

Среди соединений между элементами IV и VI групп полупроводниковыми свойствами в большей мере обладают халькогениды олова и свинца. Эти материалы кристаллизуются в кубической структуре галита с октаэдрическим окружением атомов в результате p^3 -гибридизации. Формально степень ионности связи в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ изменяется от достаточно больших значений вплоть до 30 % (PbS) до незначительных около 9 % (SnTe). Однако свойства свинцовых халькогенидов, которые характеризуются повышенной ионностью связи, можно назвать неожиданными. Эти материалы в сравнении с соединениями олова являются узкозонными (ширина запрещенной зоны 0,4-0,2 эВ), характеризуются достаточно высокой подвижностью носителей заряда (и для дырок, и для электронов около 1000-2000 см²/В·с) и относительно низкой температурой плавления около 1000 °С. Еще аномальное свойство халькогенидов свинца - возрастающая зависимость ширины запрещенной зоны от температуры $E_g = f(T)$. Реальным способом управления проводимостью в свинцовых соединениях является регулирование стехиометрии с использова-

нием отжига в соответствующей атмосфере (парах халькогена или парах свинца).

Из материалов данной группы наиболее широко используются PbS и PbSe – для изготовления фоторезисторов, ИК-диодов, элементов термоэлектрических генераторов. Научный и практический интерес представляет твердый раствор в системе с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Интересно, что при добавлении заместителя в любое из бинарных соединений происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, то есть возможно получение материала с нулевой запрещенной зоной. При использовании данного твердого раствора следует учитывать, что SnTe за счет избытка теллура является проводником p -типа. Поэтому инверсия проводимости возможна только в составах, обогащенных свинцом. На основе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ создают фотодетекторы, а также инжекционные лазеры с максимальной длиной волны излучения до 32 мкм, например на основе двойной гетероструктуры $N-PbTe/n-Pb_{1-x}Sn_xTe/p-PbTe$.

Аморфные полупроводники

К этой группе относятся вещества, проявляющие полупроводниковые свойства и находящиеся в устойчивом аморфном состоянии. Отсут-

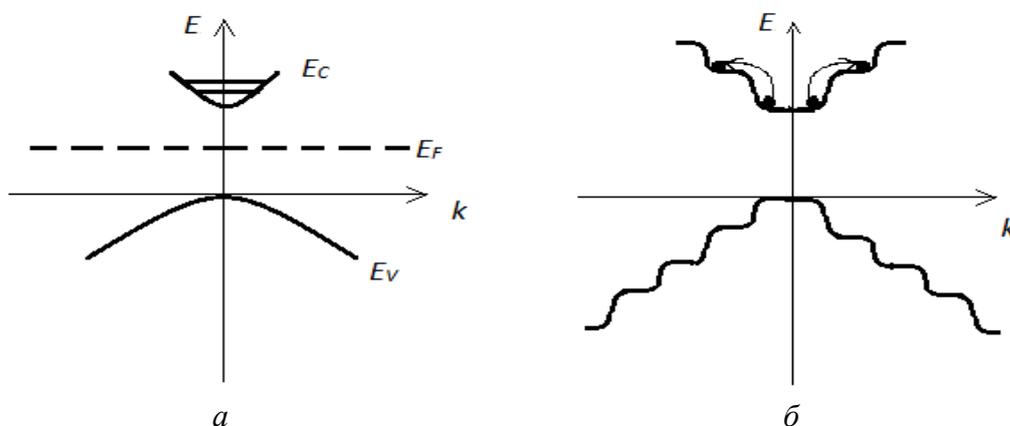


Рис. 2.8. Зонная структура кристаллического (а) и аморфного (б) полупроводника

ствие дальнего порядка в структуре этих материалов, то есть их разупорядоченность, приводит к характерной особенности их электронной структуры – наличию так называемых «хвостов» энергетических зон, которые образуются ввиду большого числа глубоких локализованных состояний (рис. 2.8). В результате зонный механизм электропроводности, характерный для кристаллических полупроводников, заменяется прыжковым механизмом переноса носителей заряда между «хвостами» зон.

Такие материалы характеризуется пониженной подвижностью носителей заряда около $10^{-5} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В с}$ и трудноуправляемым электросопротивлением, что связано с наличием большого числа ненасыщенных связей. Проблемой является также склонность этих материалов к кристаллизации при повышении температуры с соответствующим изменением свойств.

Можно выделить 2 основные группы аморфных полупроводников:

1) *ковалентные аморфные полупроводники*: это большая часть традиционных полупроводников в аморфном состоянии. Среди них наиболее широко применяется *водородизированный аморфный кремний* $a\text{-Si:H}$. Его используют в виде пленок, полученных газозольным методом. Пленки содержат до 45 мол. % атомов водорода, необходимого для насыщения связей с целью обеспечения возможности управления проводимостью материала при введении электроактивных примесей. Основное достоинство данного материала – невысокая стоимость в сравнении с кристаллическими аналогами. Реальная область использования $a\text{-Si:H}$ – не дорогие, но и не очень эффективные (КПД до 10 %) солнечные элементы.

2) *халькогенидные стекла* – аморфные материалы, образованные халькогенами, а также элементами V и/или IV групп. Первоначально эти материалы создавались в виде бинарных соединений, например, As_2Se_3 , P_2S_3 . В дальнейшем в целях стабилизации аморфного состояния были предложены более сложные химические соединения, например, $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,1}\text{As}_{0,3}\text{Te}_{0,48}$. Эти материалы используются в оптоэлектронных приборах ИК-диапазона, в передатчиках телевизионного изображения, а также в голографии.

Органические полупроводники

Среди твердотельных органических материалов полупроводниковые свойства проявляют вещества, содержащие в своей структуре сопряженные связи (рис. 2.9). Электроперенос в таких материалах осуществляется с участием, вернее при распаде, экситонов (электронейтральная квазичастица в виде связанной пары электрон-дырка) по прыжковому механизму в пределах цепи сопряжения химических связей. Среди

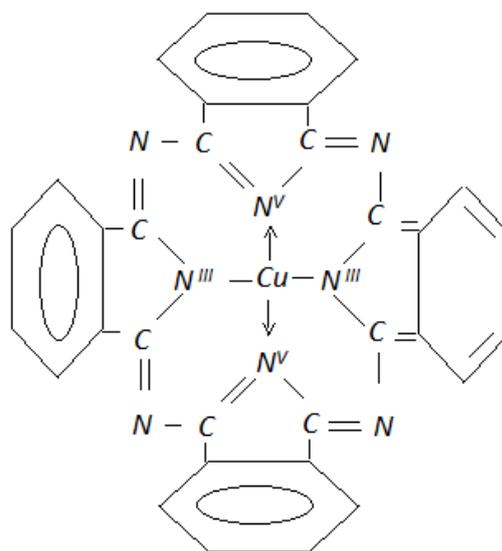


Рис. 2.9. Структурная формула фталлоцианина меди

свойств этих материалов, интерес к которым постоянно возрастает, можно отметить низкую подвижность носителей заряда (около $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и, следовательно, высокое электросопротивление. Интерес к этим материалам во многом определяется их технологичностью и пониженной стоимостью. Среди органических полупроводников можно выделить *молекулярные кристаллы; полимерные материалы; пигменты; комплексные соединения*. Как видно из таблицы 2.5, в некоторых органических полупроводниках электроперенос осуществляется по зонному механизму, что обеспечивает обычно более высокую подвижность носителей заряда. Это характерно, например, для полиацетилена. Достоинствами другой группы материалов, а именно, фталоцианинов, является возможность получения высокочистого материала, что необходимо для последующего управления типом и уровнем проводимости. Кроме того, варьирование природы металлических атомов во фталоцианинах позволяет гибко управлять их электрофизическими, химическими и другими свойствами. Органические полупроводники активно изучаются и уже находят применение в солнечных элементах, сенсорах и микроэлектронных приборах на гибких подложках.

Таблица 2.5

Сравнительная характеристика органических полупроводников

<i>Полимеры</i>	<i>Молекулярные кристаллы</i>
<i>1. Особенности электропереноса</i>	
зонный механизм проводимости	прыжковый механизм проводимости
<i>2. Подвижность носителей заряда</i>	
повышенная	пониженная
<i>Полимеры</i>	<i>Молекулярные кристаллы</i>
<i>3. Минимальная концентрация остаточных примесей</i>	
10^{17} ат/см^3	10^{14} ат/см^3
<i>4. Примеры материалов</i>	
полиацетилен	фталоцианины
<i>5. Применение</i>	
микроэлектроника на гибких подложках	солнечные элементы, сенсоры

2.3. Диэлектрические материалы

Диэлектрическими свойствами обладают как правило, материалы с широкой запрещенной зоной большим электросопротивлением, что наблюдается чаще в материалах в высокой степени ионности связи (свыше 50 %). Такие материалы обладают при наличии соответствующих дефектов в решетке (например, кислородных вакансий) проводимостью II-ого рода и характеризуются проявлением различных поляризационных явлений.

Среди диэлектриков можно выделить следующие группы:

- 1) *пассивные*:
 - электроизоляционные материалы (органические и неорганические);
 - конденсаторные материалы (низко- и высокочастотные).
- 2) *активные*:
 - пьезоэлектрики (моно- и поликристаллические);
 - пироэлектрики ;
 - сегнетоэлектрики (ионные и дипольные);
 - диэлектрики специального назначения (материалы для твердотельных лазеров, жидкие кристаллы и другие).

Лекция № 10

Пассивные диэлектрические материалы

Пассивные диэлектрики разделяются на *электроизоляционные* материалы, которые должны обладать высоким электросопротивлением $\rho \uparrow$ и пониженной диэлектрической проницаемостью $\epsilon \downarrow$, и *конденсаторные* материалы, главные требования к которым – высокая диэлектрическая проницаемость $\epsilon \uparrow$ и пониженные диэлектрические потери $\text{tg}\delta \downarrow$.

Органические электроизоляционные диэлектрики

Среди этих диэлектриков можно выделить *полимеры, эластомеры, лаки, компаунды, композиционные пластмассы, в том числе волокнистые или слоистые материалы*. Полимерные органические изоляторы в зависимости от особенностей структуры делятся на линейные (или термопластичные) и пространственные (терморезистивные). Линейные полимеры характеризуются пониженной температурой плавления и хорошей растворимостью в ряде растворителей с образованием пленкообразующих композиций. Пространственные диэлектрики плавятся чаще с разложением и плохо растворяются в растворителях. Поэтому более широкое применение находит изоляция на основе линейных полимерных материалов. В зависимости от наличия дипольного момента в мономерных фрагментах соединений среди линейных полимеров выделяют полярные и неполярные материалы (табл. 2.6). С практической точки зрения более универсальными являются неполярные изоляторы, которые могут применяться как на низких, так и на высоких частотах. Наиболее доступным из этих мате-

риалов является *полиэтилен*, который в зависимости от условий получения содержит до 90 % кристаллической фазы. Полиэтилен обладает хорошей химической стойкостью, экологически не опасен. Его механическую прочность повышают с помощью облучения потоком ускоренных электронов. Инженерам-технологам хорошо знаком термо- и химически стойкий *фторопласт*, который широко используется для изготовления технологической оснастки и емкостей.

Таблица 2.6

Сравнительная характеристика линейных полимерных органических изоляторов

<i>Полярные</i>	<i>Неполярные</i>
<i>Доминирующий механизм поляризации</i>	
дипольно-ориентационный	электронный
<i>Электрические свойства</i>	
$\text{tg}\delta \uparrow, \rho \downarrow$	$\text{tg}\delta \downarrow, \rho \uparrow$
<i>Особенности применения</i>	
низкочастотные устройства	низко- и высокочастотные устройства
<i>Полярные</i>	<i>Неполярные</i>
<i>Примеры материалов</i>	
1) поливинилхлорид (ПВХ) $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ (химическая стойкость, повышенная механическая прочность, но пониженные диэлектрические свойства) 2) лавсан (полиэтилентерефталат)	1) полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (хорошие диэлектрические свойства, химическая стойкость, пластичность, дешевизна, но повышенная хрупкость) 2) политетрафторэтилен (фторопласт) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ (относительно высокая термостойкость до 300)

Лаки и компаунды используются в качестве пленкообразующих диэлектрических материалов. Особенно широкое применение находят *компаунды* в качестве защитных покрытий для герметизации электронных приборов. При этом использование непрозрачных компаундов позволяет, кроме герметизации, скрыть визуальные особенности структуры приборов. Вместе с тем, прозрачные компаунды находят применение в оптоэлектронных интегральных схемах в качестве оптических сред. Применяют 3 основных вида компаундов:

– на основе эпоксидных смол (высокая механическая прочность, отверждение при 60-100 °С);

– силиконовые или кремнийорганические составы (высокая термо- и влагостойкость при высокой стоимости, отверждение при комнатной температуре);

– полимерные (невысокая стоимость, отверждение при ИК- или УФ-обработке).

Композиционные пластмассы благодаря пластичности и технологичности широко используются для изготовления корпусов, клавиатур, элементов внешних панелей, разъемов, ручек и других элементов электронных различного цвета. Эти материалы включают следующие основные составляющие: связка, диэлектрический наполнитель, краситель, а также пластификатор и стабилизатор. В качестве связки чаще используются искусственные смолы (например, фенолформальдегидные (темные), анилинформальдегидные (цветные), кремнийорганические (термостойкие)), а в качестве наполнителя – дешевые неорганические диэлектрики (песок, бумага, стекловолокно и другие).

Разновидностью композиционных пластмасс являются *слоистые пластики*, в которых в качестве наполнителя используются не порошковые, а волокнистые материалы. Эти материалы в виде подложек, фольгированных медью, широко используют в производстве негибких печатных плат. Среди них можно выделить *гетинакс*, спрессованная бумага, пропитанная фенолформальдегидной или другой смолой, *текстолит*, спрессованная хлопчатобумажная ткань, пропитанная фенолформальдегидной или другой смолой, и *стеклотекстолит*, спрессованная бесщелочная стеклянная ткань, пропитанная фенолформальдегидной или другой смолой. Наиболее высокой устойчивостью, стабильностью, изолирующей способностью характеризуется стеклотекстолит, который используется как качественная основа печатных плат. Гетинакс имеет низкую стоимость, хорошие диэлектрические свойства, пониженные механические свойства в сравнении с текстолитом.

Неорганические пассивные диэлектрики

Среди многочисленных неорганических пассивных диэлектриков можно выделить:

1. монокристаллические подложки;
2. изоляционная керамика;
3. ситаллы;
4. стекла.

Использование подложек из *монокристаллических* диэлектриков связано с большими материальными затратами. Однако такие подложки находят применение при формировании сложных структур электронных приборов на основе монокристаллических функцио-

нальных слоев. Химическая природа подложки определяется структурными особенностями функциональных материалов для конкретных приборов. Так, в настоящее время для производства светодиодов синего цвета свечения используются гетероструктуры на основе монокристаллических нитридов галлия, индия, алюминия. В отсутствие возможности получения монокристаллических слитков нитридных полупроводников ввиду высокой летучести азота весьма удачной подложкой оказался *sapphire* (Al_2O_3). Эти подложки имеют диаметр до 150 мм, достаточно высокое структурное совершенство и хорошие изолирующие свойства. Кроме того, в качестве монокристаллических подложек возможно использование других материалов, чаще оксидной природы, например, MgO , а также сложные оксиды.

Наиболее распространенный вид неорганических изоляторов – керамические материалы, которые получают по керамической технологии (измельчение, прессование, отжиг) и которые находятся в поликристаллическом структурном состоянии. Основными компонентами *изоляционной керамики* являются диэлектрические оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , BeO .

Исторически первыми керамическими изоляторами были фарфоры электротехнического назначения, основной фазой которых является муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Другим примером диэлектрической керамики является *высокоглиноземистая* или *алюмооксидная* керамика, основным компонентом которой является Al_2O_3 (70-90 %). Эта керамика благодаря высокой термо- и химической стойкости, механической прочности, невысокой стоимости широко используется в качестве подложек при производстве гибридных интегральных схем. При этом высокочастотные миниатюрные устройства создают на подложках с содержанием Al_2O_3 свыше 90 %. Для снижения температуры спекания керамических заготовок с 2000 до 1600 °С в состав добавляют SiO_2 , MgO , CaO и другие оксиды. Наиболее высокое содержание Al_2O_3 в *поликоре* (до 99%), основной фазой которого является кристаллический корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Этот материал обладает высокой плотностью и обеспечивает высокий класс подготовки поверхности подложки. Кроме того, поликор в отличие от других керамических материалов является прозрачным благодаря мелкозернистой (длина волны падающего света должна быть равна размеру кристаллита) и беспористой структур. Прозрачность позволяет использовать поликор для подложек оптоэлектронных интегральных схем. В целом, недостатками высокоглиноземистой керамики являются абразивность, высокая температура спекания и пониженная пластичность.

Среди керамических диэлектриков наиболее высокой теплопроводностью (около 240 Вт/м·К) и наиболее низкой диэлектрической проницаемостью (около 7) обладает бериллиевая керамика и, в частности, *брокерит*, содержащий 93 % BeO, 7 % SiO₂+ CaO. Такая керамика характеризуется также высокой стойкостью к термоударам, пониженной плотностью и используется в качестве подложек для мощных электронных СВЧ-приборов. Наиболее существенным недостатком бериллиевой керамики является токсичность и хрупкость.

Примером недорогих изолирующих материалов является группа материалов, так называемой магнезиальной керамики, которая в качестве основных компонентов содержит MgO и SiO₂. Она имеет неплохие диэлектрические свойства и применяется, например, в вакуумных электронных приборах (табл. 2.7). В последнее время все шире применяется алюмонитридная керамика на основе AlN, кот

Таблица 2.7

Сравнительная характеристика разновидностей магнезиальной керамики

<i>стеатитовая</i>	<i>форстеритовая</i>
<i>Основная кристаллическая фаза</i>	
Стеатит MgO·SiO ₂	Форстерит Mg ₂ SiO ₄
<i>Достоинства</i>	
пластичность	↑dl/dT
↓ коэффициент усадки	
<i>Недостатки</i>	
узкий интервал спекания	узкая область применения
<i>Применение</i>	
корпуса электронных приборов высокочастотные изоляторы	вакуумплотная изоляция для контактов с материалами, имеющими ↑dl/dT (Cu)

Ситаллы

Ситаллы – группа недорогих стеклокристаллических материалов, получаемых путем стимулированной кристаллизации стекол специального состава. В зависимости от природы стимулирующего воздействия выделяют термоситаллы (каталитическая кристаллизация) и фотоситаллы (фотокристаллизация). Состав ситаллов обычно сложен. Он определяется требованиями конкретных приборов и может содержать целый ряд из вышеуказанных оксидов, используемых в электроизоляционной керамике, а также оксиды бора, щелочных и других металлов (V, Cr, Sn). По кристаллической структуре ситаллы занимают промежуточное состояние между аморфным стеклом и поликристаллическими керамическими материалами. Содержание кристаллической фазы в ситаллах со-

ставляет 25÷95 %. Она характеризуется малым значением размера кристаллитов (0,05÷1 мкм) и низкой пористостью. Благодаря этим особенностям ситаллы при хороших диэлектрических параметрах имеют высокую механическую прочность, износостойкость и теплопроводность. Варьирование состава позволяет в широком диапазоне изменять температурный коэффициент линейного расширения.

Среди недостатков ситаллов можно отметить пониженную химическую стойкость, обусловленную присутствием щелочных металлов.

Ситаллы находят применение в качестве подложек для гибридных интегральных схем, резисторов, конденсаторов, а также используются как конструкционные материалы.

Стекла

Стекла – это диэлектрические материалы, которые находятся в аморфном структурном состоянии. Их получают на основе материалов, склонных к затвердению в неупорядоченном стеклоподобном состоянии. Наиболее распространенной основой стеклянных материалов является SiO_2 , кроме которого стекла могут содержать V_2O_3 ; Al_2O_3 ; P_2O_5 и другие оксиды. В целом, достоинствами стекол являются низкая пористость; высокое удельное сопротивление; пониженная стоимость; прозрачность и возможность управления цветом; повышенная химическая стойкость. Наиболее существенные недостатки - хрупкость и склонность к кристаллизации, что приводит к изменению свойств материала.

Силикатные стекла по составу можно разделить на 3 группы:

1. Щелочные стекла без тяжелых металлов;
2. Щелочные стекла с тяжелыми металлами (PbO , BaO);
3. Кварцевые безщелочные стекла.

Удельное электросопротивление стекол увеличивается от 10^8 Ом·см для щелочных стекол до 10^{18} Ом·см для кварцевых стекол.

В зависимости от области применения выделяют электровакуумные стекла (с определенным значением температурного коэффициента линейного расширения); изоляторные стекла (должны обеспечивать хорошую адгезию к металлам в структуре полупроводниковых и других приборов); лазерные стекла (служат рабочей средой твердотельных лазеров); световоды для оптоволоконной электроники.

Конденсаторные диэлектрики

Группу конденсаторных диэлектриков образуют диэлектрики с повышенной диэлектрической проницаемостью, которые используются для производства конденсаторов, то есть устройств с номинальной электрической емкостью. В зависимости от частоты сигнала в экс-

плуатационной цепи конденсаторные диэлектрики разделяют на низко- и высокочастотные (свыше 1 МГц) материалы. Основой конденсаторных материалов является TiO_2 и смешанные оксиды со структурой перовскита (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Сравнительная характеристика конденсаторных диэлектриков

<i>Низкочастотные</i>	<i>Высокачастотные</i>
<i>Требования к свойствам</i>	
$\downarrow \epsilon, \downarrow \text{tg } \delta$	$\uparrow \epsilon, \uparrow \text{tg } \delta$
<i>Состав</i>	
BaTiO ₃ (сегнетокерамика)	Тиконды на основе TiO ₂ или CaTiO ₃ Термокомпенсированные диэлектрики на основе твердых растворов CaTi _{1-x} Zr _x O ₃

Достоинствами этих материалов являются невысокая стоимость; технологичность; возможность гибкого управления свойствами; надежность; работоспособность в жестких условиях. Недостатки связаны с пористостью, а также заметной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости.

Лекция № 11

Активные диэлектрики

Группу активных диэлектриков образуют материалы, в которых наблюдаются специфические поляризационные явления (пьезо-, пиро-, сегнетоэлектричество). При этом самыми универсальными активными диэлектриками являются сегнетоэлектрики, которые одновременно являются и пьезо-, и пироэлектриками. С них и начнем.

Сегнетоэлектрики

Обычно под *сегнетоэлектриками* понимают вещества, обладающие управляемой *спонтанной поляризацией*. В целом, общими особенностями сегнетоэлектриков являются следующие.

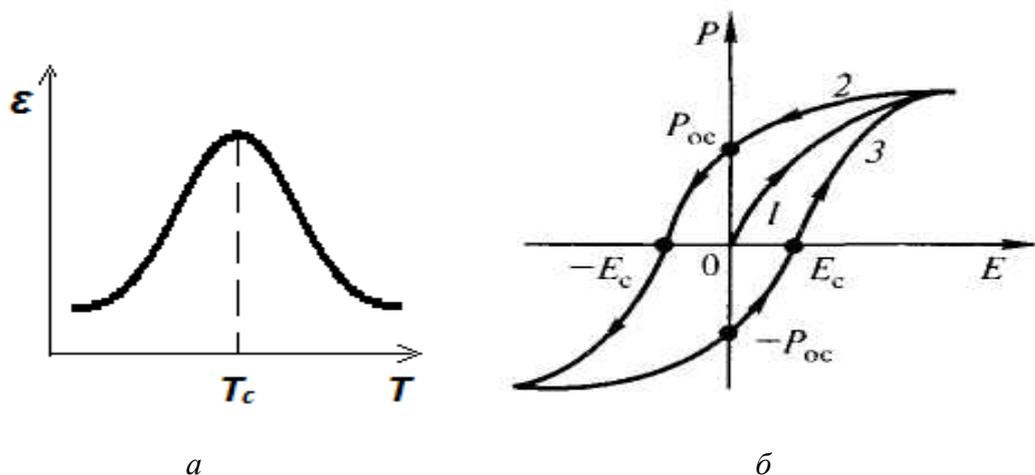


Рис. 2.10. Общий вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости (а) и петли диэлектрического гистерезиса (б) сегнетоэлектрика

1. Специфическая экстремальная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 2. 10а).
2. Наличие поляризационного (диэлектрического) гистерезиса (рис. 2. 10б).
3. Наличие спонтанной поляризации.
4. Наличие электрической доменной структуры.

В зависимости от характера химической связи в функциональных структурных элементах сегнетоэлектрики делятся на:

- *дипольные* (характерно образование постоянных диэлектрических диполей в структурных группах, соединенных преимущественно ковалентной связью): *ТГС* (триглицинсульфат $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$), *дигидрофосфат калия* KH_2PO_4 или *цезия* CsH_2PO_4 , *сегнетова соль* $\text{KOOC}(\text{CHON})_2\text{COONa}$, которая дала название всему классу сегнетоэлектриков.

- *ионные* (дипольный момент возникает при смещении ионов из равновесного положения в кристаллической решетке): *титанат бария* BaTiO_3 и твердые растворы на его основе, *ниобаты и танталаты* щелочных металлов, например, LiNbO_3 и $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

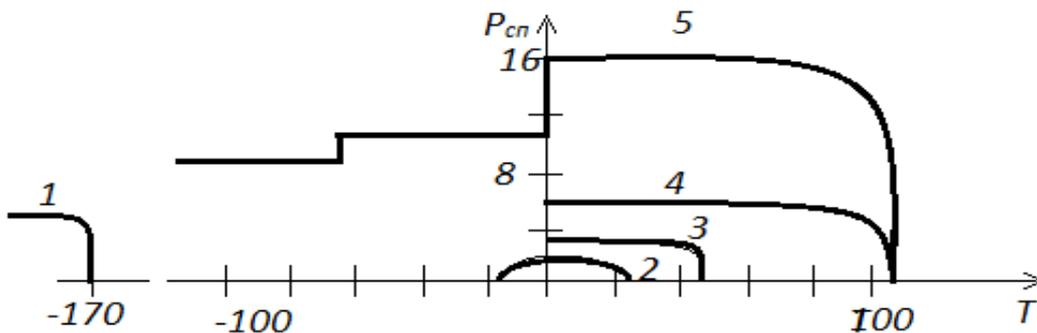


Рис. 2.11. Температурная зависимость спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках различных групп
 1 – дигидрофосфат калия; 2 – сегнетова соль; 3 – ТГС;
 4 – BaTiO₃(керамика); 5 – BaTiO₃ (монокристалл)

Для сегнетоэлектриков характерен переход в параэлектрическую фазу при температуре Кюри T_C (рис. 2.11). Температура этого перехода определяет рабочий температурный диапазон данного материала. Она существенно отличается для различных материалов и составляет от $-170\text{ }^\circ\text{C}$ до $+120\text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из рисунка 2.11, наиболее высокой температурой перехода и спонтанной поляризацией обладает титанат бария. Особенностью сегнетовой соли является наличие двух температур Кюри вблизи комнатной температуры. ТГС достаточно просто выращивается из водных растворов и имеет T_C немногим выше комнатной температуры, что благоприятствует использованию этого материала при комнатной температуре.

Для управления диэлектрическими характеристиками сегнетоэлектриков используется возможность получения широкого ряда твердых растворов при изоморфном замещении ионов металлов в изоструктурных материалах со структурой перовскита. Например, в системе тита-

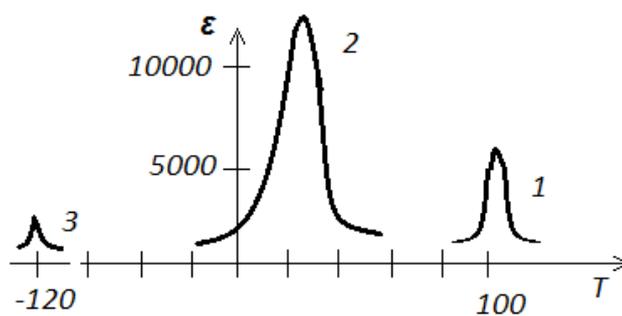


Рис. 2. 12. Влияние состава твердого раствора на электрические характеристики

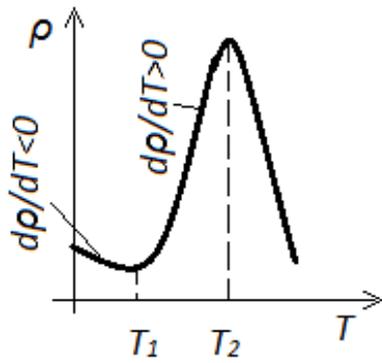


Рис. 2.13. Температурная зависимость электросопротивления позисторного материала

- 4) позисторная керамика $\text{Ba}^{2+}_{1-\delta}\text{Y}^{3+}_{\delta}\text{Ti}^{4+}_{1-\delta}\text{Ti}^{3+}_{\delta}\text{O}_3$ (рис. 2.13)
- 5) запоминающие устройства ТГС.

Пьезоэлектрики

Это диэлектрики, которые обладают обратимым пьезоэлектрическим эффектом, когда при приложении механических напряжений в образце возникает поляризационное электрическое поле (рис. 2.10). При этом возникающая поляризованность P (Кл/м²) прямо пропорциональна приложенному механическому напряжению σ (Па) с коэффициентом пропорциональности k ($10^{-12} - 10^{-9}$ Кл/Н), который называют пьезомодулем.

$$P = k \sigma \quad (2.2)$$

Такой эффект возникает в кристаллах, где преобладает ионный характер химической связи и отсутствует центр симметрии. С точки зрения структурно - технологических особенностей пьезоэлектрические материалы можно разделить на пьезокерамику и монокристаллические пьезоэлектрики.

Пьезокерамические материалы создают на основе ЦТС (цирконат-титанат свинца) $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, ниобата лития LiNbO_3 , дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Их достоинствами являются широкий диа-

нат-цирконат бария замещение иона Ti^{4+} на ион Zr^{4+} немонотонно влияет на ϵ и монотонно на T_C (рис. 2.12).

Сегнетоэлектрики находят широкое применение в различных устройствах:

- 1) конденсаторные низкочастотные материалы с высокой электрической емкостью $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$;
- 2) нелинейные конденсаторы $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, $\text{PbTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$;
- 3) электрооптические материалы KH_2PO_4 , LiNbO_3 ; ЦТС: La^{3+} ;

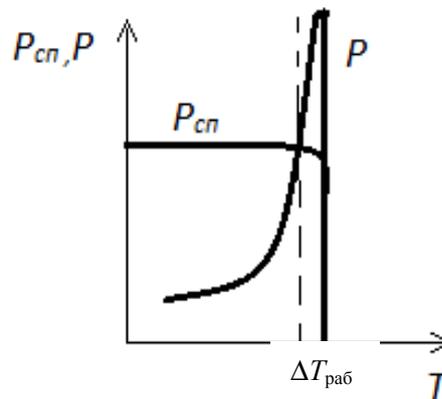


Рис. 2.14. Температурная зависимость поляризованности пьезоэлектрика

пазон химических состав и свойств, изотропность, хорошие механические свойства, пониженная стоимость. Пьезокерамика имеет пониженные значения пьезомодулей, повышенные значения ϵ и $\text{tg } \delta$. Она используется в низкочастотной электротехнике, в частности, в высокочувствительных пьезоэлементах (сегнетомягкие составы), в генераторах УЗ-колебаний, в системах зажигания (сегнетотвердые составы), в частотных фильтрах, в высокотемпературных устройствах (высокотемпературные сегнетоэлектрики).

Монокристаллические пьезоэлектрики используются для работы с ВЧ- и СВЧ-сигналами. Наиболее распространенным материалом этой подгруппы является *кварц* в виде α - SiO_2 . Высокая добротность и стабильность этого кристалла позволяют создавать на нем сверхвысокочувствительные датчики частот, то есть резонаторы. Наиболее высокие значения пьезомодулей наблюдаются для ниобата и танталата лития (LiNbO_3 и LiTaO_3). Их используют в линиях задержки и фильтрах. В качестве монокристаллических пьезоэлектриков возможно использование полупроводников CdS , ZnS , ZnO . Среди недостатков монокристаллических пьезоэлектриков можно отметить повышенную стоимость и анизотропность, которая ограничивает пространственные возможности использования таких материалов.

Пироэлектрики

Это материалы, которые поляризуются при нагреве или охлаждении. Количественно увеличение поляризованности P от температуры T отражает пироэлектрический коэффициент p ($\text{Кл/м}^2 \cdot \text{К}$), который принимает значение $300 \div 30\,000 \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{К}$.

$$dP_{\text{св}} = -pdT \quad (2.3)$$

В замкнутой цепи, при возникновении пироэлектрического эффекта, происходит высвобождение носителей заряда, что приводит к возникновению электрического тока, по величине которого можно детектировать температуру и излучения.

$$I = Sp \frac{dT}{dt} \quad (2.4)$$

Интегральной количественной характеристикой пироэлектрика является *пироэлектрическая добротность* R_c , которая связывает пироэлектрический коэффициент p , диэлектрическую проницаемость ϵ и теплоемкость C .

$$R_c = \frac{p}{\epsilon C} \quad (2.5)$$

В качестве пирозлектрика можно использовать сегнетоэлектрики, например *триглицинсульфат* ТГС, который в этих целях используется в монокристаллическом виде. Керамические пирозлектрики создают на основе твердых растворов $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$, $Ba_{1-x}Sr_xNbO_3$.

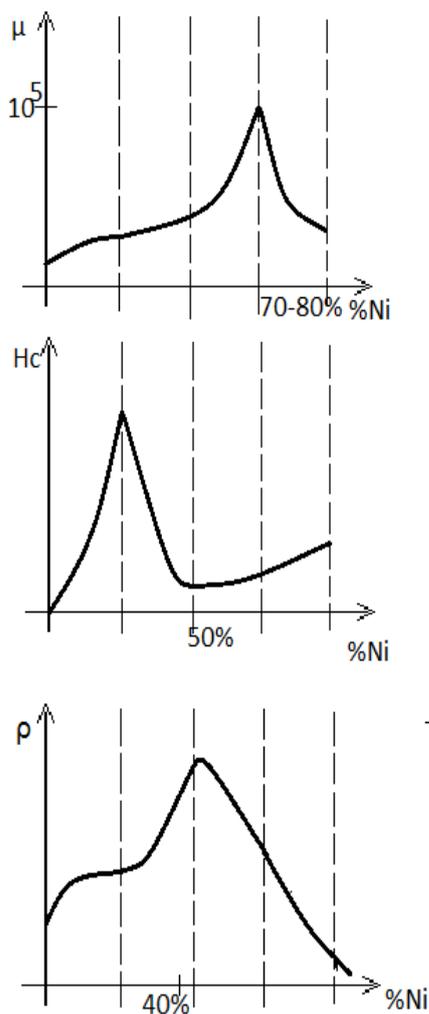


Рис. 2.15. Концентрационная зависимость магнитной проницаемости, коэрцитивной силы, электросопротивления для сплавов Ni+Fe

2.4 Магнитные материалы

Лекция № 12

В качестве магнитных материалов применяются вещества, относящиеся к классу сильномагнитных, то есть ферро- и ферримагнетики. Среди них можно выделить 3 основные группы в зависимости от особенностей магнитного поведения:

- 1) магнитомягкие;
- 2) магнито жесткие или магнитотвердые;
- 3) магнетики специального назначения.

В каждой из названных групп представлены как металлические, так и оксидные материалы. Условно магнетики разделяются на мягкие (легко перемагничивающиеся) и жесткие (трудно перемагничивающиеся) по величине коэрцитивной силы H_c . Материалы с $H_c < 4$ кА относят к магнитомягким (обычно H_c не более 1 кА), а с $H_c > 4$ кА – к магнито жестким.

Магнитомягкие материалы

К магнитомягким материалам, обладающим узкой петлей магнитного гистерезиса, предъявляются следующие требования: низкая коэрцитивная сила $\downarrow H_c$, высокая намагниченность и магнитная индукция насыщения $B_{нас} \uparrow$, высокая магнитная проницаемость в данном интервале температур $\mu \uparrow$, повышенное значение электросопротивления $\uparrow \rho$, заданное значение температуры Кюри T_c .

Такие параметры обеспечивают эффективное перемагничивание магнитных элементов с минимальными потерями и затратами материала.

Магнитомягкие свойства проявляет основной конструкционный материал *железо*. На его основе создана *кремнистая электротехническая сталь*, основной фазой которой является твердый раствор кремния в железе. Содержание Si в электротехнической стали может достигать 5,6 %. Si обеспечивает увеличение электросопротивления и стабильность сплава, а также препятствует образованию нежелательной фазы цементита Fe₃C в стали, что способствует увеличению магнитной проницаемости. Нежелательным влиянием кремния является увеличение хрупкости сплава. Электротехническая сталь является основным магнитомягким материалов массового потребления благодаря пониженной стоимости.

Для ответственных магнитных деталей используется более дорогостоящий материал – сплавов Ni+Fe с преобладанием Ni, которые называются *пермаллоу*. На практике используют сплавы с содержанием Ni 50-70%, которому соответствует наибольшее значение магнитной проницаемости, пониженное значение коэрцитивной силы и повышенное значение электросопротивления (рис. 2. 15).

Наиболее высокие магнитные характеристики демонстрирует сплав – *суперпермаллой*, который имеет состав 79% Ni, 15% Fe, 5% Mo, 0,5% Mn и $\mu = 150000$, $B_r = 0,34$ Тс, $H_c = 0,3$ А/м. Недостатками пермалоев являются пониженное электросопротивление и следовательно большие потери при перемагничивании, повышенная стоимость, высокая чувствительность к механическим напряжениям. Области применения пермалоев определяется их составом (табл. 2.9)

Для использования в цепях с частотой сигнала свыше 1 кГц необходимы высокоомные *неметаллические магнитомягкие* материалы.

Среди них можно выделить *ферриты* и *магнитодиэлектрики*.

Области применения пермаллоев

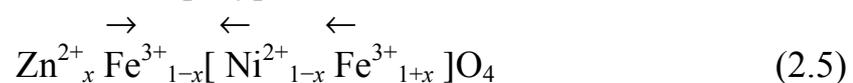
Низконикелевые (40-50 % Ni)	Высоконикелевые (60-80 % Ni)
$\uparrow\rho, \downarrow\mu, \uparrow B_s$ Магнитопровода для силовых трансформаторов; Элементы магнитных цепей, работающие в сильных полях при высоких частотах.	$\downarrow\rho, \uparrow\mu, \downarrow B_s$ Магнитные элементы для слабых полей; Сердечники, трансформаторы, магнитные экраны; Головки магнитной записи.

Наиболее широкое применение для СВЧ-устройств находят ферритовые керамические материалы. Ферриты представляют собой смешанные оксиды на основе оксидов двухвалентных металлов Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Zn, Cd и оксида железа Fe₂O₃. Эти ферриты кристаллизуются в структуре шпинели общей формулы AB₂O₄. Для описания структурных и вытекающих магнитных особенностей сложных ферритов используется модель плотнейших упаковок. Различают структуру нормальной (ион Fe³⁺ только в октаэдрических пустотах) и обращенной (ион Fe³⁺ и в тетра- и в октаэдрических пустотах) шпинели. Структура нормальной шпинели характерна для немагнитного феррита цинка, а обращенной шпинели – для магнитного феррита никеля.

→ ← ←



Косвенные обменные взаимодействия в структуре шпинели приводят к определенной ориентации магнитных моментов ионов образующих решетку. На практике используются смешанные ферриты, содержащие магнитные и немагнитные ионы и образующие твердые растворы со структурой шпинели. Регулирование состава феррита за счет управления степенью компенсации магнитных моментов А- и В-подрешеток шпинельной структуры ферритмагнетика позволяет изменять магнитные характеристики материала, а именно его намагниченность, магнитную проницаемость и температуру Кюри, а также уменьшать стоимость материала. Так, при введении немагнитного иона Zn²⁺ в никелевый феррит (формула 2.4) магнитный момент формульной единицы Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ увеличивается за счет уменьшения компенсации между подрешетками шпинельной ферритовой структуры (формула 2.5). Кроме того, цинк снижает температуру Кюри феррита, что приводит к увеличению реальной магнитной проницаемости материала при рабочих температурах.



Таким образом, среди достоинств ферритовых шпинельных материалов можно отметить высокое удельное сопротивление, удобство керамической технологии производства изделий, пониженную стоимость, доступность, долговечность.

Недостатками этих материалов в сравнении с металлическими аналогами являются пониженные магнитные характеристики $T_C \downarrow$, $\mu \downarrow$, $B_s \downarrow$, $H_C \uparrow$, пониженные механические свойства, достаточно большая усадка при изготовлении (до 30%), пониженная воспроизводимость магнитных свойств.

Магнитомягкие ферриты используются при изготовлении сердечников импульсных трансформаторов, контурных катушек, а также в устройствах управления СВЧ-колебаниями.

Магнитодиэлектрики представляют собой композиционные магнитомягкие материалы, которые содержат ферритовый наполнитель и диэлектрическую связку органической (например, фенолформальдегидные смолы, полистирол) или неорганической (стекло) природы. Роль наполнителя выполняет высокодисперсный порошкообразный ферромагнетик, например, *альсифер*, который обладает высокой магнитной проницаемостью при 54% Al, 36% Fe, 10% Si. Магнитная проницаемость магнитодиэлектрика $\mu_{мд}$ можно оценить с учетом магнитной проницаемости ферромагнетика $\mu_{фм}$ по формуле (2.6).

$$\mu_{мд} = \frac{1}{\frac{1}{\mu_{фм}} + \frac{V}{3}},$$

где V – относительный объем электроизоляционной фазы.

Магнитодиэлектрики имеют невысокие магнитные характеристики, но они технологичны, дешевы и находят применение в катушках индуктивности для радиоаппаратуры и устройств связи.

Магнитотвердые или магнито жесткие материалы

Магнито жесткие материалы должны обладать высокой коэрцитивной силой $\uparrow H_C$, повышенной остаточной индукцией $\uparrow B_r$, а также высокой магнитной энергией или энергетическим произведением $(B \cdot H)_{\max}$. Коэрцитивная сила определяется дефектностью решетки и размером зерна, а величина остаточной индукции – составом материала. Магнитотвердыми свойствами обладают магнетики, которые находятся в *высококоэрцитивном* состоянии, которому способствуют:

- минимальные размеры (до 1 мкм) структурных элементов для обеспечения монодоменности кристаллитов;
- электромагнитная изоляция отдельных элементов магнетика в пределах кристаллитов.

Эти материалы создаются на основе металлов или ферритов.

Среди *металлических магнито жестких* материалов можно выделить:

1) Литые высококоэрцитивные сплавы ($H_C \cong 110$ кА/м) – сплавы системы Fe – Ni – Al, в которых содержится 10-20% Al, до 17% Ni, остальное Fe + легирующие добавки Co, Si, влияющие на механические и магнитные свойства. В этих материалах возможно управлять магнитными свойствами с помощью введения легирующих добавок, но они весьма капризны в технологическом плане.

2) Сплавы, содержащие редкоземельные металлы. Эта группа сплавов на основе Co с добавлением редкоземельных элементов, например, самария, церия и других. Основной фазой в этих сплавах являются интерметаллиды, например, $SmCo_5$ или Sm_2Co_{17} . У этих материалов наиболее высокая H_C (> 1000 кА/м); неплохая пластичность, однако повышенная хрупкость, нестабильность и стоимость.

3) Сплавы, содержащие благородные металлы, например, Co + Pt или Co + Pd или Ag+Mg+Al. У этих магнетиков повышенная H_C (несколько сотен кА/м); повышенная пластичность; хорошая химическая стойкость. Они используются для изготовления миниатюрных ответственных деталей.

Ферритовые магнито жесткие материалы

Магнитотвердыми свойствами обладают гексаферриты Ba, Sr, Co, Pb. Гексаферриты бария и стронция имеют гексагональную кристаллическую структуру типа магнетоплюмбита с большой константой кристаллографической анизотропии, что позволяет при мелкокристаллической структуре материала иметь большую коэрцитивную силу. Однако, вследствие того, что гексаферриты стронция и бария являются ферримагнетиками, индукция насыщения у них невелика. Бариевые и стронциевые магнитотвердые ферриты имеют химический состав близкий к формуле: $(Ba/SrO) \cdot 6Fe_2O_3$. На практике для достижения тонкой кристаллической структуры материала от стехиометрической формулы отходят в сторону снижения содержания железа, а также применяют добавки, образующие межкристаллические прослойки из стеклообразующих компонентов (оксидов кремния, бора, висмута и других). Замещение BaO на SrO также делает процесс изготовления ферритовых магнитов более технологичным и экологич-

ным. Сочетание высокой коэрцитивной силы с достаточно высокой остаточной индукцией позволяет получать магниты с удовлетворительной (для очень большого числа применений) удельной магнитной энергией, а доступность и дешевизна исходного сырья, низкая себестоимость производства позволяет производить ферритовые магниты массой в десятки тысяч тонн в год и удовлетворять порядка 75% потребностей мирового рынка постоянных магнитов.

Ферритовые магниты характеризуются высокой коррозионной (химической) и структурной (кристаллической) стабильностью, что делает их экологически безопасными и годными к применению практически без ограничений во времени. Однако, в условиях, когда в пористую структуру феррита возможно попадание влаги, необходимо применять защитные покрытия. К достоинствам ферритовых магнитов можно отнести также возможность осуществлять у них многополюсное намагничивание на цельном компактном изделии, а также низкую электропроводность, позволяющую применять ферритовые магниты при наличии высокочастотных магнитных полей. Недостатком ферритовых магнитов является существенная зависимость коэрцитивной силы от температуры, которая ограничивает использование таких магнитов при отрицательных (ниже -20°C) температурах.

В некоторых случаях используются недорогие композиционные магнитотвердые материалы – *магнитопластмассы*. Они содержат полимерную связку и обычно ферритовый магнетик, в микродисперсном состоянии. Комбинация коррозионно-стойких порошков ферритовых магнитов с полимерными связующими позволяет производить эластичные и пластичные изделия методами экструзии или проката с размерами невозможными для керамических изделий, например в форме лент или тонкослойных плёнок.

Магнитные материалы специального назначения

Эта группа объединяет магнетики со специфическими свойствами для определенных устройств. Среди них можно отметить:

- термомагнитные;
- магнитострикционные;
- магнетики с прямоугольной петлей гистерезиса.

Термомагнитные сплавы представляют собой магнетики с сильной зависимостью намагниченности от температуры в интервале, близком к обычным условиям. Среди них применяются *термаллои* (сплав Fe-Ni с содержанием Ni около 30%) и *компенсаторы* (сплавы Fe-Ni-Cr с содержанием Ni до 30% и Cr до 10%). Лучшие характери-

стики показывают более дорогостоящие компенсаторы. В отличие от термаллоев они имеют обратимую температурную кривую намагниченности и повышенную намагниченность, а также технологичны в обработке. Компенсаторы широко используются в измерительных приборах для компенсации погрешности и стабилизации работы.

Магнитострикционные материалы

Магнитострикция – это явление возникновения механических деформаций в образце при наложении магнитного поля. Магнитострикционные материалы обладают анизотропией намагничивания. Вдоль оси легкого намагничивания относительное удлинение образца K_m максимально. Эта ось искусственно создается в реальных материалах с помощью магнитного поля либо текстурированием. Примерами магнитострикционных материалов являются чистое *железо* и *никель*, а также сплавы *пермендюр* (приблизительно 50% Fe + 50% Co) и *альфер* (Fe + 10-13% Al). Самый высокий коэффициент магнитострикции порядка $1,2 \cdot 10^{-4}$ наблюдается для *сплавов Fe с благородными металлами*, например, 50% Pt + 46% Fe + легирующие компоненты. Магнитострикционными свойствами обладают также некоторые ферриты, например, никель-кобальтовый феррит.

Магнетики с прямоугольной петлей гистерезиса

Эти материалы практически не размагничиваются при снятии магнитного поля. Они характеризуются следующими параметрами:

– коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $K_{ППГ}$.

$$K_{ППГ} = \frac{B_r}{B_s} \approx 0,85 \div 0,96 ; \quad (2.7)$$

– коэффициент переключения, оценивающий количество электричества Q , необходимое для переключения из одного состояния $(+B_r)$ в другое $(-B_r)$.

$$S_q = \frac{Q}{d} , \quad (2.8)$$

где d – диаметр или толщина магнетика.

Среди магнетиков с ППГ выделяют *металлические ферромагнитные пленки* и *ферриты с ППГ*. В качестве фольгированных или пленочных материалов можно использовать дорогостоящие высоконикелевые пермаллои толщиной $1 \div 10$ мкм. Более доступными являются ферриты с ППГ, например, магний-марганцевые ферриты с переменной валентностью марганца $Mg^{2+}Mn^{2+ \rightarrow 3+}Fe_2O_4$, а также Li-содержащие ферриты.

Достоинствами ферритов с ППГ являются высокая надежность и стабильность, низкая энергоемкость, низкая стоимость, долгий срок службы. Материалы используются в переключателях и запоминающих устройствах.

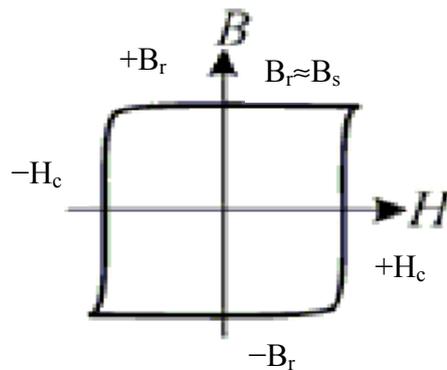


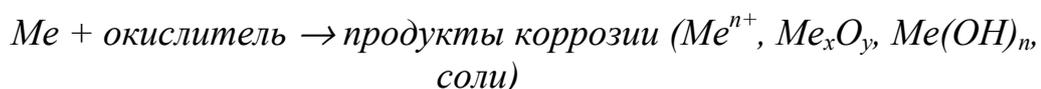
Рис. 2.17. Общий вид прямоугольной петли гистерезиса

3. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

Лекция № 13

3.1. Общие положения теории коррозии

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, в которых металл окисляется, а иногда и механическое воздействие внешней среды. Металл, подвергающийся коррозии, называется *корродирующим металлом*, а среда, в которой протекает коррозионный процесс, – *коррозионной средой*. Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называют *продуктами коррозии*. В общем виде процесс коррозии металла можно представить схемой:



Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутренние (связаны с металлом) и внешние (среда и условия протекания) *факторы коррозии*. Количественно скорость коррозии отражают *показатели коррозии*, среди которых различают *весовой, токовый и глубинный* показатели. *Весовой показатель* коррозии показывает изменение веса образца на единицу поверхности в единицу времени (формула 3.1)

$$K_m = \frac{m - m_0}{S \cdot \tau}, \quad (3.1)$$

где m – конечная масса испытуемого образца, г; m_0 – масса образца до коррозии, г; S – площадь корродирующей поверхности, м²; τ – продолжительность коррозии, ч.

Если $m > m_0$, имеем положительный показатель коррозии, (продукты коррозии остаются на поверхности образца), если $m < m_0$, то показатель коррозии – отрицательный (металл растворяется).

Весовой показатель коррозии связан с *токовым*:

$$i = \frac{K_m}{q_{\text{ме}}} = \frac{K_m \cdot n \cdot F}{M}, \quad (3.2)$$

где i – анодная плотность тока коррозии металла, А/м²; n – число моль электронов, моль e /моль; F – число Фарадея, $F = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$ (96485

Кл/моль); $q_{\text{ме}}$ – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч; M – молярная масса металла, г/моль;

Глубинный показатель коррозии связан с объемом разрушившегося металла и характеризует глубину проникновения коррозионного разрушения в течение определенного времени. *Глубинный показатель* Π (мм/год) рассчитывается по формуле

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho} \cdot 8,76, \quad (3.3)$$

где 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения; ρ – плотность корродирующего металла, г/см³.

По глубинному показателю коррозии оценивают коррозионную стойкость металла, пользуясь десятибалльной шкалой (табл.3.1, ГОСТ 13819–68).

Связь *весового, глубинного и токового показателей* электрохимической коррозии следует из уравнений (3.2) и (3.3):

$$K_m = \frac{\Pi \cdot \rho}{8,76} = i \cdot q. \quad (3.4)$$

Для некоторых металлов (табл. 3.2), плотность которых лежит в интервале $\rho = 7\text{--}9$ г/см³, а электрохимический эквивалент близок к 1 ($q \approx 1$ г/А·ч), из (3.8) следует:

$$K_m [\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}] \approx \Pi [\text{мм/год}] \approx i [\text{А/м}^2].$$

По скоростям коррозии и областям применения металлы, корродирующие равномерно, могут быть разделены на три группы:

1) скорость коррозии не превышает 0,15 мм/год: металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, они пригодны для изготовления ответственных изделий (например, валы и поршни, пружины);

2) скорость коррозии от 0,15 до 1,5 мм/год: металлы при отсутствии повышенных требований к коррозионной стойкости могут применяться для изготовления емкостей, трубопроводов;

3) скорость коррозии больше 1,5 мм/год: такие металлы в технике не используются.

Таблица 3.1

**Десятибалльная шкала оценки коррозионной устойчивости металлов
и коррозионной активности сред по ГОСТ 13819 – 68 [6]**

Балл стойкости	Глубина коррозионного проникновения, мм/год	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)					Характеристика устойчивости металла	Коррозионная активность среды
		черные металлы	медь, никель и сплавы	свинец и сплавы	алюминий и сплавы	магний и сплавы		
1	менее 0,001	менее 0,0009	менее 0,001	менее 0,0013	менее 0,0003	менее 0,0002	Совершенно стойкие	Отсутствует
2	0,001–0,005	0,0009–0,0045	0,001–0,005	0,0013–0,0065	0,0003–0,0015	0,0002–0,0010	Весьма стойкие	Низкая
3	0,005–0,010	0,0045–0,0090	0,005–0,010	0,0065–0,0130	0,0015–0,0030	0,001–0,002		
4	0,01–0,05	0,009–0,045	0,01–0,05	0,013–0,065	0,003–0,025	0,002–0,010	Стойкие	Средняя
5	0,05–0,10	0,045–0,090	0,05–0,10	0,065–0,130	0,025–0,030	0,01–0,02		
6	0,1–0,5	0,090–0,045	0,10–0,50	0,13–0,65	0,03–0,15	0,02–0,10	Пониженно-стойкие	Повышенная
7	0,5–1,0	0,45–0,90	0,5–1,0	0,65–1,30	0,15–0,31	0,1–0,2		
8	1,0–5,0	0,9–4,5	1,0–5,0	1,3–6,5	0,31–1,54	0,2–1,0	Малостойкие	Высокая
9	5,0–10,0	4,5–9,0	5,0–10,0	6,5–13,0	1,54–3,10	1,0–2,0		
10	свыше 10,0	свыше 9,0	свыше 10,0	свыше 13,0	свыше 3,1	свыше 2,0	Нестойкие	Очень высокая

Первопричиной коррозии металлов является *термодинамическая неустойчивость металлов* в различных коррозионных средах при данных внешних условиях. Возможность осуществления коррозионного процесса при изменении внешних параметров можно оценить знаком изменения изобарно-изотермического потенциала реакции. Если $\Delta G < 0$, то протекание коррозионного процесса термодинамически возможно.

В природных условиях большинство металлов находятся в связанном состоянии в виде оксидов или солей. Следовательно, для них это состояние является термодинамически наиболее устойчивым. Для того чтобы из природных соединений получить металлы или сплавы, которые используются как конструкционные материалы, нужно затратить энергию. Таким образом, в промышленных условиях большинство металлов и сплавов находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Стремление металлов перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения изобарно-изотермического потенциала реакции (или свободной энергии Гиббса – ΔG).

Наименее коррозионно-устойчивыми металлами являются электроотрицательные металлы (K, Ca, Na, Mg). Реакция ионизации этих металлов сопровождается убылью свободной энергии и вероятность перехода их в окисленное состояние тем больше, чем значительнее уменьшение ΔG . Эти металлы в природе встречаются в виде руд и солей. Наиболее коррозионно-устойчивые металлы – Pd, Ir, Pt, Au. Положительное значение изменения свободной энергии для их окисления указывает на невозможность самопроизвольного протекания реакций ионизации. В природных условиях золото, платина, иридий и палладий являются термодинамически устойчивыми. Они, как правило, встречаются в самородном состоянии. В зависимости от условий эксплуатации устойчивость металла может в значительной степени меняться. Например, в растворах азотной кислоты алюминий и хром устойчивее меди. А в растворах щелочей магний более стоек, чем алюминий или цинк, что объясняется образованием поверхностных защитных пленок, то есть с кинетическим торможением процесса окисления.

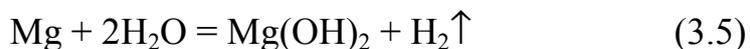
Кинетические закономерности коррозии могут быть описаны основным постулатом химической кинетики, уравнением Аррениуса. В общем случае выделяют 3 основных стадии коррозионных процессов:

- 1) подвод компонентов коррозионной среды к поверхности металла (диффузионная);
- 2) химическая реакция на поверхности металла (кинетическая);
- 3) отвод продуктов коррозии от поверхности металла (диффузионная).

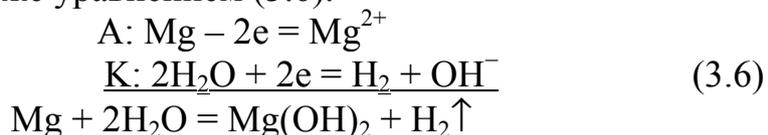
Коррозионные процессы, как и другие химические процессы, могут протекать с диффузионным или кинетическим контролем.

Классификация коррозионных процессов

По **механизму процесса** различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию металлов. *Химическая коррозия* – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают одновременно в одном акте. Например, окисление магния при нагревании на воздухе.



Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной электропроводящей средой, при котором окисление атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, а разделены во времени и в пространстве. При этом скорости процессов зависят от электродного потенциала металла. В этом случае собственно коррозия, то есть *окисление* металла, протекает на *анодных* участках корродирующего металла, а *восстановление* окислителя коррозионной среды – на *катодных* участках. В примере с магнием суммарный процесс коррозии будет описываться таким же уравнением (3.6).



Таким образом, условием протекания коррозии по электрохимическому механизму является, во-первых, достаточная *электропроводность* коррозионной среды и, во-вторых, *неоднородность* поверхности металла, что приводит к возникновению анодных, более электроотрицательных, и катодных, более электроположительных, участков. Заметим, что неоднородность корродирующей поверхности может быть связана с самим металлом, с коррозионной средой, а также с условиями процесса (температура, давление, освещенность и др.). Если анодные и катодные участки закреплены во времени на определенных поверхностях, то выделяют *гетерогенно-электрохимическую* коррозию. Если они мигрируют по поверхности во времени, говорят о *гомо-*

генно-электрохимической коррозии. В природных условиях электрохимическая коррозия встречается повсеместно, поскольку реальные коррозионные среды содержат воду и ионы, то есть являются электролитами. Это, например, атмосферная, морская, подземная коррозия.

По условиям протекания процесса коррозии выделяют газовую, жидкостную (в жидких реактивных средах), морскую (по ватерлинии), атмосферную, подземную или почвенную, контактную (при контакте разнородных металлов), радиационную (при облучении), щелевую (в деаэрированных зонах) коррозию, а также биокоррозию (при воздействии продуктов жизнедеятельности живых организмов), коррозию внешним и блуждающим током, коррозию под напряжением (механическим), кавитационную коррозию (при воздействии кавитации), фреттинг-коррозию (при взаимном колебательном движении) и др.

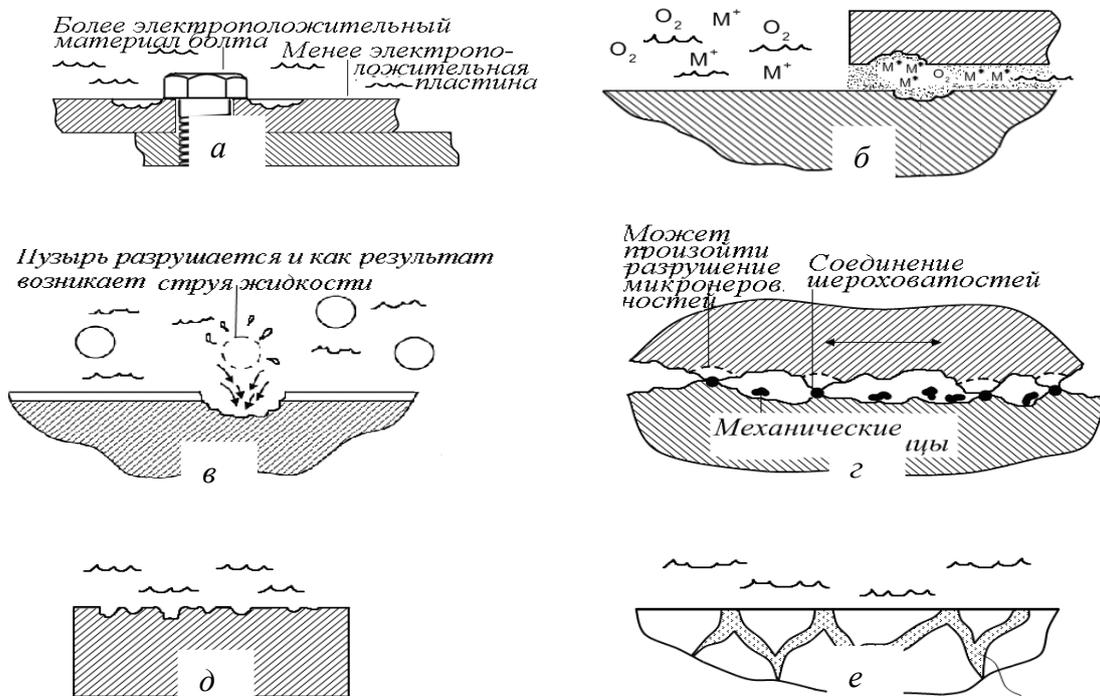


Рис. 3.1. Схемы протекания некоторых видов коррозии металлов
 а – контактная; б – щелевая; в – кавитационная; г – фреттинг; д – питтинг;
 е – межкристаллитная коррозия

По характеру разрушений выделяют *сплошную* (равномерная, неравномерная и избирательная) и местную или *локальную* коррозию. Среди видов локальной коррозии можно отметить коррозию *пятнами*, *язвами* и *точечную* или *питтинг-коррозию* (наиболее опасная, т.к. \очень глубокая), *поверхностную* и *сквозную* коррозию, *межкристаллитную* и *транскристаллитную*, *ножевую* (по сварным швам) и *послойную* (в направлении пластической деформации).

3.2. Электрохимическая коррозия

Лекция № 14

Термодинамические аспекты электрохимической коррозии связаны с возникновением на границе раздела фаз металл-электролит *электродного потенциала*, под которым понимают разность потенциалов, возникающую на границе раздела двух проводящих фаз в результате образования двойного электрического слоя (ДЭС). Различают *равновесный*, *стационарный* и *токовый* (рабочий) потенциалы.

Равновесный потенциал соответствует равенству скоростей процесса окисления и обратного ему процесса восстановления на электроде. Ток через электрод в этом случае не протекает.

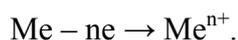
Величина равновесного потенциала металла зависит от температуры и активности реагирующих веществ и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}, \quad (3.7)$$

где E° – стандартный электродный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К; $a_{Me^{n+}}$, a_{Me} – активность ионов и атомов металла соответственно; n – число моль электронов, участвующих в реакции, моль e /моль; F – число Фарадея, $F = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$ (96485 Кл/моль);

Стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала при активности ионов металла в растворе равной единице.

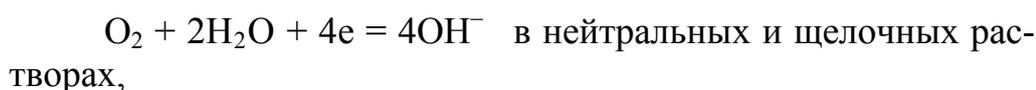
Причиной электрохимической коррозии, как уже отмечалось, является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролита. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций. Металл является донором электронов и на его поверхности протекает реакция окисления:



Катодная реакция, которую называют катодной *деполяризующей* реакцией, протекает с участием компонентов электропроводящей среды. Окислителями (или деполяризаторами) коррозионной среды могут быть либо водород в виде ионов H^+ или молекул H_2O (водородная деполяризация):



либо кислород в виде молекул O_2 (кислородная деполяризация):



Для электрохимических реакций свободная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.8)$$

где ΔE – разность равновесных потенциалов катодной и анодной реакции:

$$\Delta E = E_{pk} - E_{pa} \quad (3.9)$$

Электрохимическая коррозия термодинамически возможна, если $\Delta G < 0$ или $\Delta E > 0$, т. е. если равновесный потенциал катодного процесса положительнее равновесного потенциала анодного процесса (ионизации металла) $E_{pk} > E_{pa}$. Таким образом, по термодинамической устойчивости в водных средах металлы можно разделить на несколько групп (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Термодинамическая устойчивость металлов в водных средах

Стандартный электродный потенциал металла, E° , В	Характеристика термодинамической устойчивости металлов	Вероятные процессы коррозии
Отрицательнее $E_{p(\text{H}_2)}$ ($-0,415$ при $\text{pH}=7$ и $P_{\text{H}_2}=1$ атм)	Пониженная устойчивость металлов Zn, Mn, Fe и др.	Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией во всех средах
Стандартный электродный потенциал металла, E° , В	Характеристика термодинамической устойчивости металлов	Вероятные процессы коррозии
$-0,415-0$	Недостаточная термодинамическая устойчивость ме-	Коррозия в нейтральных средах только при наличии

	таллов – Cd, Ni, Sn	кислорода и окислителей
0–0,815	Промежуточная стабильность (полублагородные металлы) – Cu, Bi, Ag	Коррозионно-устойчивы в отсутствие кислорода в кислых, нейтральных растворах
Положительнее $E_{p(O_2)}$ (0,815 при pH=7 и $P_{O_2}=1$ атм)	Высокая термодинамическая устойчивость (благородные металлы) – Au, Pt, Pd	Устойчивы в нейтральных средах при наличии кислорода, окислителей или комплексообразователей

Некоторые металлы (железо, алюминий, титан, хром, никель) относительно устойчивы благодаря переходу в пассивное состояние.

В реальных условиях коррозии металла в реакциях обмена на границе металл/электролит участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора. В этих случаях устанавливаются *стационарные* или *необратимые* электродные потенциалы, которые не подчиняются уравнению Нернста. Измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Он может быть замерен только по отношению к какому-то электроду сравнения. В качестве основного электрода сравнения принят стандартный водородный электрод. Наиболее часто в качестве электрода сравнения применяют каломельный и хлорсеребряный электроды.

Современная теория электрохимической коррозии металлов исходит из возможности протекания процесса как *гомогенно-электрохимическим*, так и *гетерогенно-электрохимическим* путем, из которых второй путь в практических случаях преобладает.

Согласно *теории локальных элементов* катодное восстановление окислителя (например, выделение водорода) может происходить только на некоторых участках поверхности корродирующего металла – катодных участках, а растворение металла возможно на других – анодных участках. Происходит пространственное разделение катодной и анодной реакций, позволяющее рассматривать коррозионный процесс как функционирование большого числа «короткозамкнутых гальванических элементов». Эти отличающиеся по своим свойствам физическим и химическим свойствам участки корродирующей поверхности металла являются в зависимости от их размеров короткозамкнутыми макрогоальваническими (с размерами хорошо различимыми невооруженным глазом) или микрогальваническими (обнаруживаемыми при помощи микроскопа) элементами.

Рассмотрим три основных типа гальванических элементов, принимающих участие в коррозионных процессах.

1. К элементам с **разнородными электродами** относится металл, имеющий электропроводящие включения на поверхности, или гетерогенный многофазный сплав (рис. 3.2), а также металл или сплав, контактирующий с другим металлическим материалом. Защитные пленки на металле могут являться неоднородными или пористыми, тогда металл в порах является анодом.

2. В **концентрационных элементах** два одинаковых электрода контактируют с растворами разных составов. Существуют два типа концентрационных элементов. Первый называется *солевым концентрационным элементом*. При замыкании такого элемента, растворяться будет металл с электрода, находящегося в разбавленном растворе (анод) и осаждаться на другом электроде (катоде).

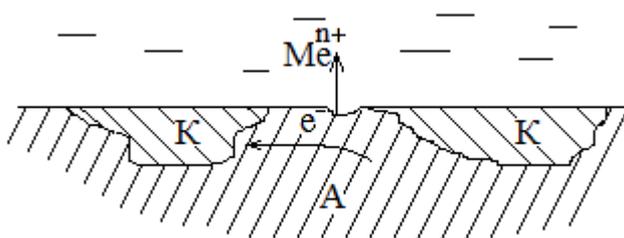


Рис.3.2. Элемент с разнородными электродами:
K – катодные участки, *A* – анодные участки.

Другой тип концентрационного элемента, имеющий большое практическое значение, – *элемент дифференциальной аэрации*. Возникновение элемента этого вида вызывает разрушения в щелях (щелевая коррозия), образующихся на стыках труб или в резьбовых соединениях, поскольку концентрация кислорода в щелях ниже, чем снаружи. Этим также объясняется язвенное разрушение под слоем ржавчины (рис. 3.3).

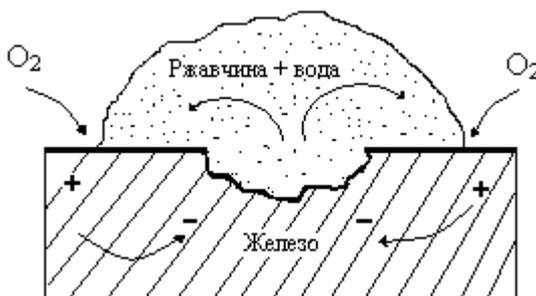


Рис. 3.3 Элемент дифференциальной аэрации на железе со ржавчиной

3. *Физические гальванические элементы* возникают при неоднородности физических условий – различие температуры, облучения, неравномерное наложение электрического поля.

В *термогальванических элементах* электроды из одного и того же металла, имеющие разную температуру, погружены в электролит одинакового состава. При замыкании элемента металл осаждается на горячем электроде и растворяется с холодного.

Современная теория электрохимической коррозии металлов не противопоставляет два пути (гомогенный и гетерогенный) протекания процесса, полагая, что теоретические положения, основанные в обоих случаях на использовании электрохимической термодинамики и кинетики, дополняют друг друга и имеют свои границы применения.

Кинетика коррозионных процессов

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. Если потенциал электрода смещается относительно равновесного значения, например, становится равным $E_p + \Delta E$, то начинается направленный переход электронов или ионов через границу фаз и ток в цепи становится отличным от нуля. Возможен и другой вариант: если пропускать через электрод ток, например, от внешнего источника постоянного тока, то потенциал электрода отклонится от равновесного значения на величину ΔE . Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется *поляризацией* электрода. В зависимости от природы лимитирующей стадии различают следующие виды поляризации:

- *электрохимическая* или просто *перенапряжение* (η);
- *концентрационная* (химическое и диффузионное перенапряжение);
- *фазовая* (перенапряжение образования двумерных или трехмерных зародышей при кристаллизации).

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют *поляризационной кривой*. Для экспериментального определения зависимостей $E - \lg i$ используют трехэлектродные ячейки с основным (исследуемым) электродом, вспомогательным (обычно платиновым) электродом и электродом сравнения. Различают *потенцио-*(задаем потенциал) и *гальваностатические* (задаем ток), а также квазистационарные (ступенчатые) и динамические (развертка с заданной скоростью) режимы снятия поляризационных кривых.

При прохождении электрического тока через границу раздела металл – раствор выполняется закон Фарадея:

$$\Delta m = i \cdot S \cdot \tau \cdot BT \cdot \frac{M}{n \cdot F}, \quad (3.10)$$

где Δm – убыль массы металла за время τ , г; S – площадь корродирующего металла, м²; τ – время, ч; $BT \approx 1$ – выход по току для анодного растворения металла; M – молярная масса атома металла, г/моль; n – число моль электронов, моль e /моль; F – число Фарадея, равное 26,8 А·ч/моль;

Величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать плотность анодного тока или скорость анодного растворения (**токовый показатель** коррозии – формула 3.2):

$$i = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{S \cdot \tau \cdot M} = \frac{K_m}{q_{Me}}, \quad (3.11)$$

где K_m – весовой показатель коррозии, г/м²·ч; q_{Me} – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч.

Скорость электродного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей. Если стадия массопереноса является замедленной, то возникает *концентрационная* поляризация. Перенос вещества при электродных процессах может осуществляться несколькими путями: молекулярной диффузией (при наличии градиента концентрации), ионной миграцией (в электрическом поле), конвекцией (в неравномерном тепловом поле).

Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация. Концентрационная поляризация на катоде и аноде обусловлена замедленностью массопереноса реагентов или продуктов реакции и имеет место в большинстве практически важных процессов (восстановление кислорода, растворение металлов, образование твердой оксидной фазы или жидкой фазы). Во многих случаях возможна лишь приближенная оценка величины концентрационной поляризации. Если массоперенос вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, концентрационная поляризация может рассматриваться как диффузионное перенапряжение η_{diff} и рассчитываться по следующей формуле:

$$\eta_{diff} = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \left(1 \pm \frac{i}{i_{np}} \right), \quad (3.12)$$

где i_{np} – предельный диффузионный ток, знак «+» появляется при анодном растворении металлов, знак «-» – для процессов катодного

восстановления и для анодных процессов с замедленной доставкой посредством диффузии вещества к поверхности анода.

Наибольший ток, который называют предельным диффузионным током, наблюдается когда концентрация потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода $C \approx 0$, т. е. когда каждый приближающийся к электроду ион немедленно вступает в электрохимическую реакцию. Предельный диффузионный ток определяется по формуле:

$$i_D = K_D \cdot \frac{C_0}{\delta} \cdot n \cdot F, \quad (3.13)$$

где K_D – коэффициент диффузии, м²/с; C_0 – концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме раствора моль/м³; δ – толщина диффузионного слоя, м.

В коррозионных процессах для анодной стадии растворения металла концентрационная поляризация наблюдается редко. В сопряженных катодных реакциях диффузионные ограничения часто имеют место.

Если самой медленной стадией электрохимического процесса является переход заряженных частиц через границу раздела фаз т. е. перенос заряда, то имеет место *замедленная стадия разряда – ионизация*. В этом случае поляризационная кривая описывается уравнением Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \quad (3.14)$$

где a, b – константы уравнения Тафеля, которые, в свою очередь, определяются по следующим соотношениям, например для катодного процесса:

$$a_K = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{a_K \cdot n \cdot F} \cdot \lg i_0, \quad (3.15)$$

$$b_K = -\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{a_K \cdot n \cdot F}. \quad (3.16)$$

Коррозионный процесс с водородной деполяризацией

Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с водородной деполяризацией.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место:

- при высокой активности ионов H^+ , т. е. в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов;
- при достаточно отрицательных значениях потенциала ионизации металла, например, коррозия магния в воде или растворах солей.

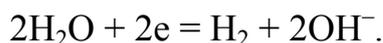
На практике с такими явлениями сталкиваются при хранении и перевозке кислот, при кислотном травлении металлов, при получении кислот на стадии абсорбции.

Термодинамически протекание коррозии с выделением водорода возможно, если $E_{pa} < E_{pk}$.

Катодный процесс выделения водорода состоит из стадий:

- массопереноса гидратированных ионов водорода к поверхности металла;
- электрохимической стадии разряда H_3O^+ и образования H_2 ;
- отвода H_2 от поверхности металла.

В щелочных растворах концентрация ионов H_3O^+ крайне мала и выделение водорода происходит за счет восстановления молекул воды:



В большинстве случаев коррозия металлов происходит в растворах с высокой концентрацией H_3O^+ и поэтому концентрационная поляризация по H_3O^+ не наблюдается.

Главными причинами катодной поляризации в большинстве случаев является замедленная стадия электрохимического разряда.

На некоторых металлах выделение H_2 сопровождается процессом наводороживания. При образовании водорода адсорбированный атом водорода $H_{адс}$ поглощается металлом и диффундирует в его объем. Атомы $H_{адс}$ скапливаются внутри полостей и вакансий кристаллической решетки и там рекомбинируются в молекулы H_2 . Давление внутри металла увеличивается и происходит разрыв сплошности металла.

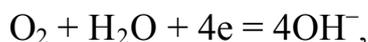
Таким образом, коррозия металлов с водородной деполяризацией характеризуется :

- большой зависимостью скорости коррозии металла от рН раствора;
- большой зависимостью коррозионной стойкости сплавов от их природы и содержания в них катодных примесей;
- увеличением скорости коррозии во времени, что связано с ростом посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения;

- возможностью появления водородной хрупкости металлов.

Коррозионный процесс с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией. В нейтральных и щелочных растворах:



С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть обшивка судов в речной или морской воде, оборудование охладительных систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т.д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является термодинамически наиболее вероятным и потому самым распространенным коррозионным процессом (значения $E_{p(\text{O}_2/\text{OH}^-)}$ очень положительны).

Подщелачивание прикатодного слоя может иногда служить причиной вторичного коррозионного процесса на амфотерных металлах, таких как Al, Zn, Pb, Sn. Эти металлы быстро корродируют и в кислотах и в щелочах.

Катодный процесс восстановления O_2 включает следующие последовательные стадии:

- растворение кислорода воздуха в электролите;
- перенос растворенного кислорода в объеме электролита к поверхности металла;
- ионизация кислорода;
- массоперенос ионов OH^- от металла в глубь электролита.

В большинстве случаев наиболее медленными стадиями катодного процесса являются в спокойных электролитах диффузия кислорода, а при перемешивании раствора – ионизация кислорода.

В перемешиваемом электролите перенапряжение кислорода при небольших отклонениях от равновесного потенциала находится в линейной зависимости от плотности тока. При более высоких значениях поляризации наблюдается тафельская зависимость между E и lgi .

В неперемешиваемом электролите процесс разряда кислорода осложняется концентрационной поляризацией. Она возникает вследствие затруднения транспортировки молекул кислорода к катоду.

Следствием этого является появление предельного диффузионного тока, не зависящего от потенциала.

В действительности рост потенциала не может продолжаться безгранично. При достаточном смещении потенциала в сторону отрицательных значений начнется процесс выделения водорода, который будет наложен на кислородную деполяризацию. Таким образом, общий вид поляризационной кривой в координатах $E - i$ представлен на рис.3.4. Участок ABC отвечает восстановлению O_2 . Отрезок СКD= i_D – предельный диффузионный ток. Отрезок СК характеризует восстановление O_2 на предельном диффузионном токе. Участок KDF отвечает совместному процессу ионизации O_2 и выделения H_2 . Пунктиром обозначена парциальная кривая выделения H_2 .

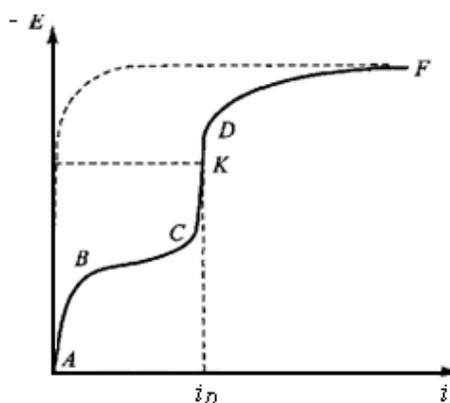


Рис. 3.4. Общая поляризационная кривая для процесса кислородно-водородной деполяризации

Кинетика анодных процессов

Анодные коррозионные процессы связаны с окислением корродирующего металла. На рис. 3.5 представлен общий вид поляризационной кривой анодного растворения металла. На приведенной кривой можно выделить следующие характерные области и точки.

BC – область активного растворения металла, где скорость реакции подчиняется уравнению Тафеля. Анодное растворение металла в области активного растворения может протекать с участием компонентов раствора, чаще всего анионов электролита или молекул растворителя, которые могут адсорбироваться на металле. Это может приводить к отклонению кривой $E - \lg i$ от обычной прямолинейной зависимости, причем адсорбция анионов может быть как стимулирующей, так и ингибирующей (замедляющей) процесс растворения.

В точке С – наблюдается отклонение кривой от уравнения Тафеля, этой точке отвечает потенциал начала пассивации $E_{\text{нп}}$. DE – область активно-пассивного состояния; точке D отвечают критический потенциал и критическая плотность тока – $E_{\text{кр}}, i_{\text{кр}}$.

EL – область полной пассивации. Потенциал, при котором начинается пассивация, называют потенциалом пассивации ($E_{\text{пас}}$) или Фладе-потенциалом. В этой области вопреки уравнению электрохимической кинетики скорость растворения металла снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону, что может быть вызвано образованием оксидных или гидроксидных (пассивных) пленок.

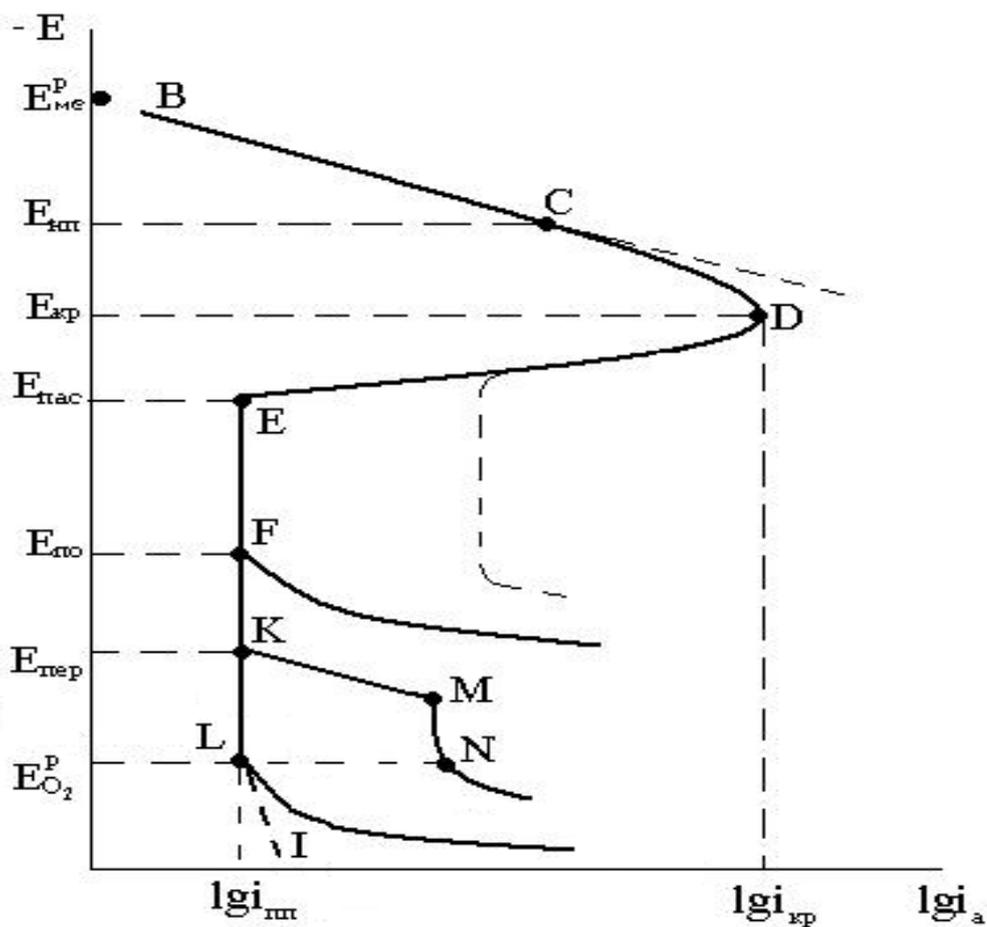


Рис. 3.5. Полная анодная кривая металла, склонного к пассивации.

При смещении E от потенциала $E_{\text{пас}}$ в положительном направлении скорость растворения металла, как правило, практически не изменяется. Металл в этом интервале потенциалов пассивен. Следует от-

метить, что хотя величина тока полной пассивации может быть мала, она никогда не достигает нулевого значения.

Пассивность – это состояние высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов, находящихся в агрессивной среде, и с практической точки зрения имеет большое значение. Окислительные компоненты среды, например, H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Fe_3(SO_4)_2$, $NaNO_3$ и др. при определенной концентрации также могут вызвать наступление пассивности металлов. Это объясняется изменением потенциала металлов, который и определяет их электрохимические и коррозионные свойства, в том числе и переход металлов в область пассивации.

По степени уменьшения способности пассивироваться в нейтральных средах металлы могут быть расположены в следующий ряд:

Ti, Al, Cr, Mo, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu.

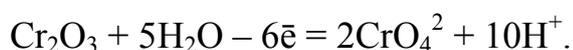
Согласно современным теоретическим представлениям и экспериментальным данным, скорость коррозии металла в состоянии полной пассивации не зависит от потенциала полной пассивации и потенциалов в некотором интервале положительнее его. Процесс определяется скоростью химического растворения пассивной пленки. Анодный же ток расходуется на адсорбцию кислорода (или других окислителей) и образование оксида.

Нарушение пассивного состояния металла может происходить по различным причинам.

Если в коррозионной среде присутствуют ионы-активаторы (хлорид, бромид, иодид или сульфид ионы) для многих металлов наблюдается питтинговая коррозия. F , $E_{\text{по}}$ – точка и потенциал питтингообразования.

FF' – участок питтинговой коррозии.

KM , $E_{\text{пер}}$ – область и потенциал перепассивации (транспассивации) металла, т. е. область, в которой происходит растворение пассивной пленки металла в виде ионов более высокой валентности (например, FeO_4^{2-} для Fe; CrO_4^{2-} для Cr; NiO_4^{2-} для Ni). Например, для хрома растворение пассивной пленки происходит по реакции:



MN – участок вторичной пассивации, наступающий вследствие образования пленки труднорастворимых соединений продуктов коррозии.

Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону может быть связано с процессом выделения кислорода. LN , $E_{O_2}^p$ – об-

ласть и потенциал выделения кислорода, который может сопровождаться одновременным ростом толщины пленки металла (LI – область и потенциал анодирования металлов Al, Ti).

На металлах, не склонных к питтингообразованию и транспассивации (железо, углеродистые и низколегированные стали в разбавленной серной кислоте при 10–30°C), наблюдается кривая типа BCDELN. На хромистых и хромоникелевых сталях в растворах, содержащих активирующие ионы, на железе и углеродистых сталях в более концентрированной серной кислоте и щелочных растворах отмечается образование питтинга. Межкристаллитная коррозия может наблюдаться на сталях (типа X18H10) после их отпуска, на что указывает увеличение тока начала пассивации и смещение в положительную область потенциала полной пассивации. При этом чаще всего происходит увеличение тока полной пассивации (пунктирная линия). Изменение характера анодной кривой пассивации объясняется обеднением межкристаллитных границ хромом, что, как известно, понижает склонность металла к пассивации.

Коррозионные диаграммы

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые еще не описывают скорость коррозионного процесса, которая определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим фактором. Для его определения наибольшее распространение получил графический метод. По этому методу анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм Эванса, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций. На этих диаграммах значение потенциала откладывается по ординате, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположенное направление (рис. 3.6).

Вверх по ординате откладывают отрицательные значения потенциала. Отмечают равновесные значения анода и катода E_{pa} и E_{pk} , $E_{O_2}^p$ и снимают анодную и катодную поляризационные кривые. Точка пересечения этих кривых указывает на максимальную плотность тока коррозии i_{max} , который соответствует потенциалу коррозии $E_{кор}$.

По диаграмме определяют поляризацию анода и катода ΔE_a , ΔE_k .

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно **при**

выборе метода защиты от коррозии, так как, как правило, наиболее эффективно воздействовать на лимитирующую стадию процесса.

Если $\Delta E_a \gg |\Delta E_k|$, то коррозия протекает с анодным торможением, если $|E_k| \gg \Delta E_a$, то коррозия протекает с катодным контролем. Если $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a$ – имеет место смешанный контроль.

Н.Д. Томашов определил, что в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля коррозии, которые представлены на рис. 3.6.

Катодный контроль $|\Delta E_k| \gg \Delta E_a$:

А. Тормозящий фактор – трудность реакции восстановления молекул O_2 . Встречается в нейтральных перемешиваемых растворах при хорошем подводе кислорода к поверхности корродирующего металла.

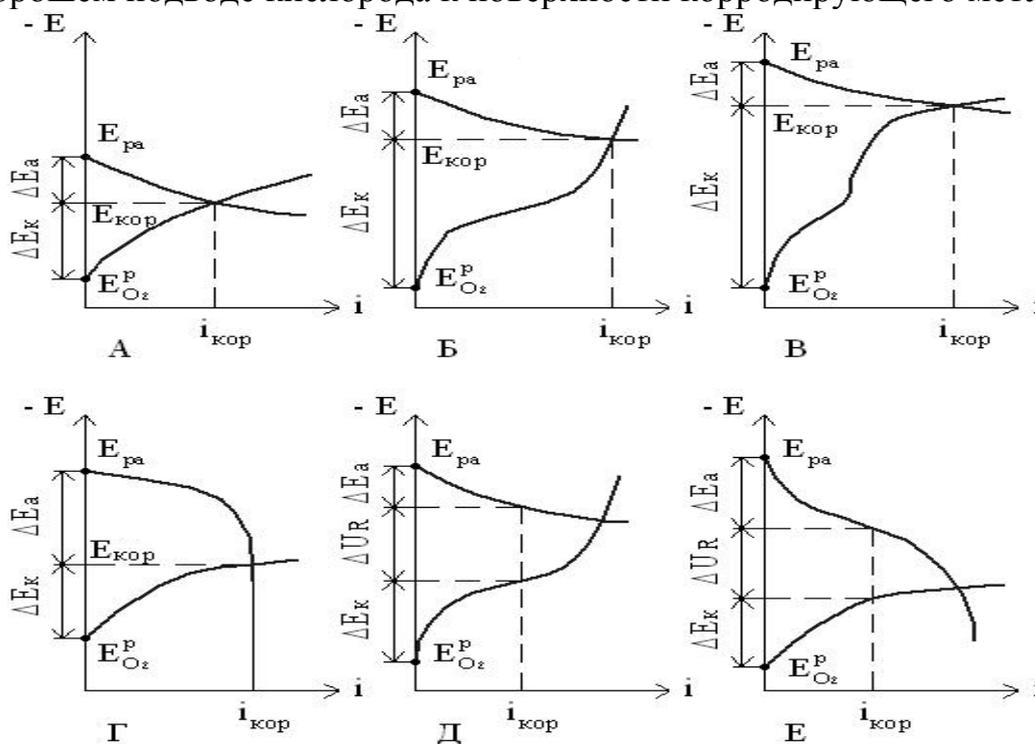


Рис. 3.6. Виды контроля коррозионного процесса

Б. Тормозящий фактор – диффузия кислорода. Наблюдается при коррозии железа, цинка в перемешиваемых нейтральных растворах.

В. Лимитирующий фактор – трудность реакции разряда ионов водорода. Характерна для процесса коррозии железа и цинка в кислых растворах, магния и его сплавов в нейтральных растворах.

Г. Смешанный катодно-анодный контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a$. Диаграмма характерна для коррозии железа, сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

Д. Смешанный катодно-омический контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta U_R > \Delta E_a$, $R \neq 0$. Коррозия протекает в среде с низкой электропроводностью. Например, коррозия подземных трубопроводов.

Е. Смешанный катодно-анодно-омический контроль $|\Delta E_k| \approx \Delta E_a \approx \Delta U_R$, $R \neq 0$. Наблюдается этот вид контроля при легком доступе кислорода для металлов, склонных к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита, например, при атмосферной коррозии сталей под тонкой пленкой влаги.

3.3. Методы защиты от электрохимической коррозии

Лекция № 15

Методы защиты металлов от электрохимической коррозии можно классифицировать:

1) по защитному фактору:

- повышение термодинамической устойчивости металла (защитные неорганические, металлические и органические покрытия);

- кинетическое торможение (повышение анодной, катодной поляризации, электропроводности среды).

2) по объекту воздействия:

- на металл (коррозионно-стойкое легирование);
- на среду (ингибиторы);
- на конструкцию (анодная, катодная, протекторная защита).

При катодной поляризации скорость катодного процесса (восстановление кислорода, выделение водорода) возрастает, а скорость растворения металла уменьшается. Таким образом, при помощи внешней катодной поляризации можно защитить металл от коррозии. Это явление называется *протект-эффектом*. Катодная защита может быть осуществлена или при помощи соединения защищаемого металла с

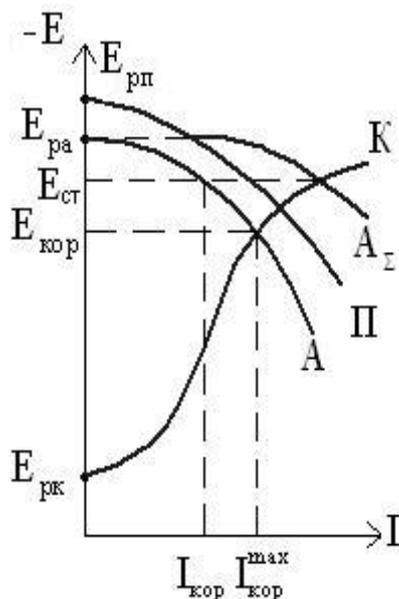


Рис. 3.7. Диаграмма Эванса для протекторной защиты

другим металлом (протектором), имеющим более отрицательное значение равновесного потенциала, чем защищаемый металл (рис.3.7). В качестве металлов-протекторов используют электроотрицательные металлы – цинк, алюминий, магний и их сплавы, которые равномерно растворяются с высокой практической токоотдачей.

Для реализации катодной электрохимической защиты от внешнего источника тока необходимы вспомогательные аноды. В качестве вспомогательных анодов (анодных заземлений) используются анодно растворимые материалы (алюминий, углеродистая сталь), труднорастворимые (графит, высококремнистые чугуны) и нерастворимые (платинированный титан, сплавы свинца, диоксид свинца, магнетит, оксидные рутениево-титановые аноды и др.). При поддержании потенциала защиты E_z , равным равновесному потенциалу защитной конструкции E_{pa} , можно достичь полной катодной защиты $I_{кор} = 0$ (рис. 3.8).

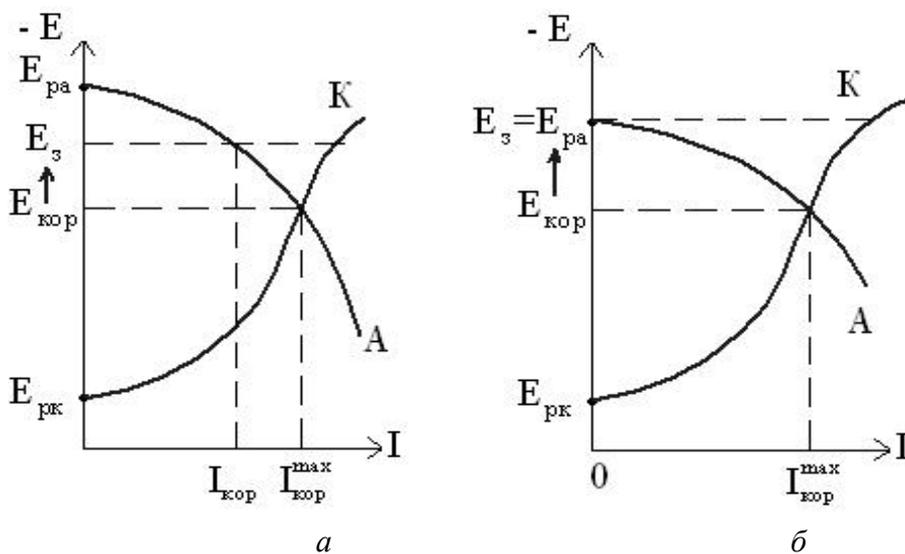


Рис. 3.8. Диаграммы Эванса для неполной (а) и полной (б) катодной электрохимической защиты

При значительном сдвиге защитного потенциала в электроотрицательную сторону имеет место так называемая *перезащита*, при которой наблюдается выделение водорода на защищаемой конструкции. Это приводит к наводороживанию металла и ухудшению его механических свойств, нарушению целостности защитных покрытий, ускоренному разрушению вследствие подщелачивания приэлектродного слоя.

Если металл в используемой коррозионной среде склонен к пассивации, то его перевод в пассивное состояние имеет большое прак-

тическое значение, так как плотность тока на участке полной пассивации металла достаточно мала. К способам перевода металла в пассивное состояние относят катодное и анодное легирование, введение в среду окислителей-пассиваторов, использование анодной защиты от внешнего источника тока.

При **катодном легировании** металлов легирующий элемент (для углеродистой стали Cu, Ag, Pd, Pt и металлы платиновой группы) с основным металлом должен образовывать механическую смесь. В этом случае появляется более электроположительная фаза, на которой облегчается протекание катодной реакции, и сплав переходит в пассивное состояние (рис.3.9, а). Легирующий компонент так же должен быть устойчив в коррозионной среде. Как правило, он требуется в небольших количествах (несколько десятых долей %), поэтому можно говорить не о катодном легировании, а о катодном модифицировании сплава.

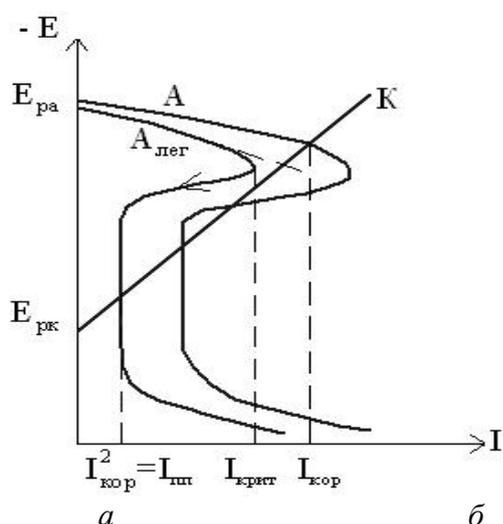


Рис. 3.9. Катодное (а) и анодное (б) легирование металла

При **анодном легировании** металлов облегчается переход основы сплава в пассивное состояние. Это возможно, если легирующий компонент (Cr, Ni) с основным металлом (например, железом) образует твердый раствор, что будет соответствовать изменению анодной кривой $A \rightarrow A_{лег}$. В этом случае при наличии одного и того же катодного процесса (кривая K) сплав будет самопассивироваться и находиться в коррозионно-устойчивом состоянии (рис. 3.9, б). Желаемый результат достигается введением значительного количества легкопассивующего металла (15–20 и более %), который также не должен ухудшать технологических и механических свойств сплава.

Анодная защита сплавов от коррозии заключается в их переводе в пассивное состояние путем анодной поляризации от внешнего источника тока и поддержанием этого состояния при потенциале защиты, лежащим посередине пассивной области (рис. 3.24). Анодная защита используется в тех случаях, когда коррозионная среда имеет достаточно высокую проводимость, а металлическая конструкция имеет область пассивации не менее 0,05В и обладает невысоким омическим сопротивлением.

3.4. Химическая коррозия

Лекция № 16

Химическая коррозия металлов – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются одновременно в одном акте в точке взаимодействия металла с агрессивной средой. Металл в процессе химической коррозии выступает в роли восстановителя и окисляется. Компонент агрессивной среды выступает в роли окислителя восстанавливается. В роли окислителей могут быть O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и т.д.

Для большинства процессов основным условием осуществления химической коррозии является отсутствие на поверхности металла пленки воды. Это требование может быть достигнуто при соблюдении одного из трех условий:

- реагирующие газы содержат минимальное количество влаги (как правило, не более сотых долей процента);
- контакт металла и газов осуществляется при высоких температурах, превышающих «точку росы», когда конденсация влаги на поверхности металла не происходит;
- металл находится в среде неполярных органических соединений.

Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

Газовая коррозия протекает при контакте металлов с газами в отсутствие электропроводящих растворов. В природных условиях газовая коррозия встречается редко, а в технологических процессах, особенно в металлургических и химических производствах, – достаточно часто.

Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется интервалом температур. Нижняя граница соответствует

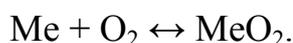
температуре конденсации пара на поверхности металла. Это состояние, называемое «точкой росы», зависит от парциального давления паров воды. Для воздуха при атмосферном давлении оно оценивается температурой, равной 240–250°C, а для отходящих газов теплоэлектростанций – 90–100°C. При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии.

Верхняя температурная граница определяется такими свойствами металла, как *жаростойкость* и *жаропрочность*.

Жаростойкость характеризует способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высокой температуре.

Жаропрочность определяет способность материала в условиях высокотемпературного воздействия сохранять хорошие механические свойства, длительную прочность и сопротивление ползучести.

Рассмотрим реакцию окисления металла:



Термодинамическое условие протекания газовой коррозии вытекает из уравнения:

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln a_{\text{O}_2}, \quad (3.17)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/мольК; T – абсолютная температура, К; K – константа равновесия; a_{O_2} – активность кислорода.

Если $P_{\text{O}_2} > P'_{\text{O}_2}$, то этот процесс окисления возможен, так как в этих условиях $\Delta G < 0$. Если $P_{\text{O}_2} < P'_{\text{O}_2}$ окисление невозможно, так как при этом $\Delta G > 0$.

Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций (рис.3.10).

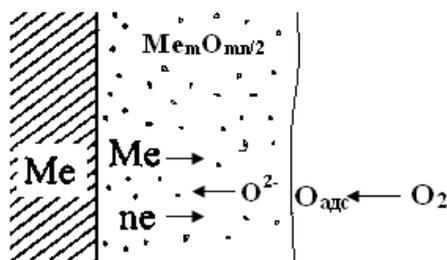


Рис. 3.10 Схема процесса образования оксидной пленки на металле

1. ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
2. перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;
3. перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
4. адсорбция кислорода на поверхности;
5. превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;
6. перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;
7. реакция образования оксида.

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной среде. Пленки классифицируют в зависимости от их толщины. Различают:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40–500 нм;
- толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Образующиеся на поверхности металла пленки, могут тормозить дальнейший процесс коррозии. Одним из основных условий, характеризующих эту способность, является сплошность получаемой пленки. Условие сплошности выполняется тогда, когда молекулярный объем химического поверхностного соединения (например, оксида) больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида. Соотношение объемов образованного оксида V_{OK} и исходного металла V_{Me} может быть легко подсчитано по формуле:

$$\frac{V_{OK}}{V_{Me}} = \frac{M_{OK} \cdot \rho_{Me}}{n \cdot M_{Me} \cdot \rho_{OK}}, \quad (3.12)$$

где M_{OK} – молекулярная масса оксида, г/моль; ρ_{Me} – плотность металла, г/см³; M_{Me} – молекулярная масса атома металла, г/моль; n – число атомов металла в молекуле оксида; ρ_{OK} – плотность оксида, г/см³.

Очевидно, что при $V_{OK}/V_{Me} > 1$ образуется сплошная пленка, при $V_{OK}/V_{Me} < 1$ пленка не получается сплошной.

Ориентировочно можно считать, что достаточно **хорошими защитными свойствами** обладают пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$1 < \frac{V_{OK}}{V_{Me}} < 2,5 \quad (3.13)$$

Дополнительными условиями, обеспечивающими защитные свойства пленки, являются ее хорошая адгезия к металлу, а также по-

верхностная пленка должна быть прочной, эластичной и иметь близкий с основным металлом коэффициент термического расширения.

Скорость газовой коррозии наиболее часто выражают через скорость роста оксидной пленки:

$$v = dh/d\tau, \quad (3.14)$$

где v – скорость процесса; h – толщина оксидной пленки; τ – время процесса.

Линейный закон роста пленки. Рассмотрим случай, когда пленки не образуют сплошного и плотного слоя ($V_{OK}/V_{Me} < 1$), не являются защитными, и окисляющий газ может свободно проникать через них к поверхности металла и вступать с ним в химическую реакцию. Схематически такой процесс представлен на рис. 3.4.

Линейный закон роста пленки выражается уравнением:

$$h = K_1 \cdot \tau \quad (3.15)$$

где $K_1 = K_c C_0$ – величина, постоянная для данной концентрации окислителя (K_c – константа скорости химической реакции; C_0 – концентрация окислителя на поверхности металла); τ – время коррозии металла.

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления (кинетический контроль) и протекает во времени по линейному закону.

Параболический закон роста пленок. Если на поверхности металла образуется сплошная защитная пленка ($V_{OK}/V_{Me} > 1$), то процесс коррозии во времени будет замедляться. На скорость коррозии будет влиять диффузия компонента через слой пленки.

Уравнение (3.16) характеризует параболический закон роста пленок.

$$h^2 = K_2 \cdot \tau, \quad (3.16)$$

где h – толщина пленки на металле; $K_2 = 2K_D C_0$ (K_D – коэффициент диффузии; C_0 – концентрация окислителя на поверхности металла); τ – время коррозии металла.

Параболический закон роста оксидной пленки за исключением начальных участков наблюдается при окислении вольфрама, меди, железа, никеля, а также при образовании галогенидных пленок на серебре.

Способы защиты металлов от газовой коррозии можно разделить на две группы.

Первая группа методов основана на том, что воздействуя на термодинамику газовой коррозии, можно сделать процесс взаимодействия металла с окислителем термодинамически невозможным. Этот принцип используют для предотвращения газовой коррозии в ряде технологических операций, например, в металлургии. Снижая парциальное давление P_{O_2} в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах.

Если коррозионная среда имеет замкнутый объем (печи для плавления металлов, обжиговые ящики), возможно создание вакуума, защитных или инертных атмосфер азота, гелия, аргона.

Применение защитных атмосфер рационально для безокислительного отжига металла. Защитная атмосфера не должна окислять, обезуглероживать, науглероживать поверхность стального изделия. Для приготовления защитных атмосфер применяют следующие методы: крекирование газов (75% H_2 + 25% N_2); очистку технического азота от кислорода (через древесный уголь) до получения состава 0,006% O_2 + 0,1% CO_2 + 2–8% CO ; генераторный процесс (над раскаленным древесным углем) до состава CO + CO_2 + N_2 ; частичное сжигание газов (аммиака) до состава CO + CO_2 + H_2 + H_2O + N_2 . Безокислительную термическую обработку сталей выполняют под слоем защитных эмалей ЭВТ-10, ЭВТ-103. Защитное технологическое покрытие ЭВТ-24Т служит для защиты от окисления и газонасыщения полуфабрикатов, изготовленных из титановых сплавов.

Вторая группа методов воздействует на металл – это использование защитных покрытий и метод легирования с получением жаростойких сплавов.

В качестве защитных покрытий используют металлические и неметаллические неорганические покрытия.

Из металлических покрытий для этих целей используют главным образом **термодиффузионные покрытия** алюминием, хромом и кремнием. Термодиффузионный метод позволяет получать поверхностный жаростойкий слой сплава в результате диффузии атомов наносимого элемента в основной металл при высоких температурах. При этом существенно снижается расход легирующих элементов. Повышение жаростойкости изделий с термодиффузионными покрытиями обусловлено образованием на поверхности сплавов оксидов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 или двойных оксидов $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Fe_2SiO_4 , обладающих повышенными защитными свойствами и препятствующих дальнейшему окислению сплава.

В качестве неметаллических покрытий применяют жаростойкие эмали на основе кремнийорганических соединений. Они могут длительно работать при температуре до 300°C, кратковременно выдерживают 500–800°C.

Легирование является наиболее дорогим, но эффективным способом создания жаростойких и жаропрочных сплавов.

В настоящее время существует три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования, которые не противоречат, а скорее дополняют друг друга.

Согласно *первой* теории, разработанной Вагнером и Хауффе, небольшая добавка легирующего элемента окисляется и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает число дефектов в кристаллической решетке основного металла. Это приводит к упорядочиванию структуры и снижает скорость диффузии ионов в защитной пленке.

Согласно второй теории, разработанной А.А.Смирновым, Н.Д. Томашовым и др., на поверхности металла образуется защитный оксид легирующего элемента, который препятствует окислению основного металла.

Применительно к этой теории легирующий компонент должен обладать перечисленными ниже основными свойствами.

1. Оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, т. е. отношение объемов оксида и металла должно быть больше единицы: $V_{ок}/V_{Me} > 3$. В табл. 3.9 приведены обобщающие данные по некоторым свойствам оксидов хрома, алюминия и кремния. Эти элементы являются основными добавками для повышения жаростойкости железа.

2. Легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением. Большое омическое сопротивление (низкая электропроводимость) является одним из основных условий для формирования защитных свойств пленки, так как при этом движение ионов в слое оксида затрудняется.

3. Энергия образования оксида легирующего элемента должна быть больше энергии образования оксида основного металла. Это условие обеспечивает стойкость оксида легирующего компонента в присутствии основного металла. Оксид компонента добавки оказывается более устойчивым, чем оксид основного металла. Если это условие не соблюдается, то оксид легирующего элемента будет восстанавливаться основным металлом.

4. Размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем размер иона основного металла (см. табл. 3.9). Это облегчает диффузию легирующего элемента к поверхности сплава, на котором образуется защитная пленка.

5. Оксиды легирующих компонентов должны иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкоплавких эвтектик. Это требование обеспечивает сохранение оксида при высоких температурах в твердой фазе. Переход оксида в жидкое состояние облегчил бы протекание в нем диффузионных процессов. Частичная возгонка оксида увеличила бы пористость пленки, что способствует снижению ее защитных свойств.

6. Легирующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор при данном составе сплава. Это способствует образованию сплошной пленки оксида легирующего компонента по всей поверхности сплава.

Третья теория жаростойкого легирования основана на постулате об образовании двойных оксидов, обладающих высокими защитными свойствами.

Эта теория применительно к сплавам железа была наиболее полно сформулирована В.И. Архаровым. Повышение жаростойких свойств железных сплавов может быть достигнуто при соблюдении двух условий:

- устранение при окислении железа на поверхности соединений со структурой вюстита;
- образование на поверхности сплава оксидов типа шпинели с возможно меньшими параметрами кристаллической решетки.

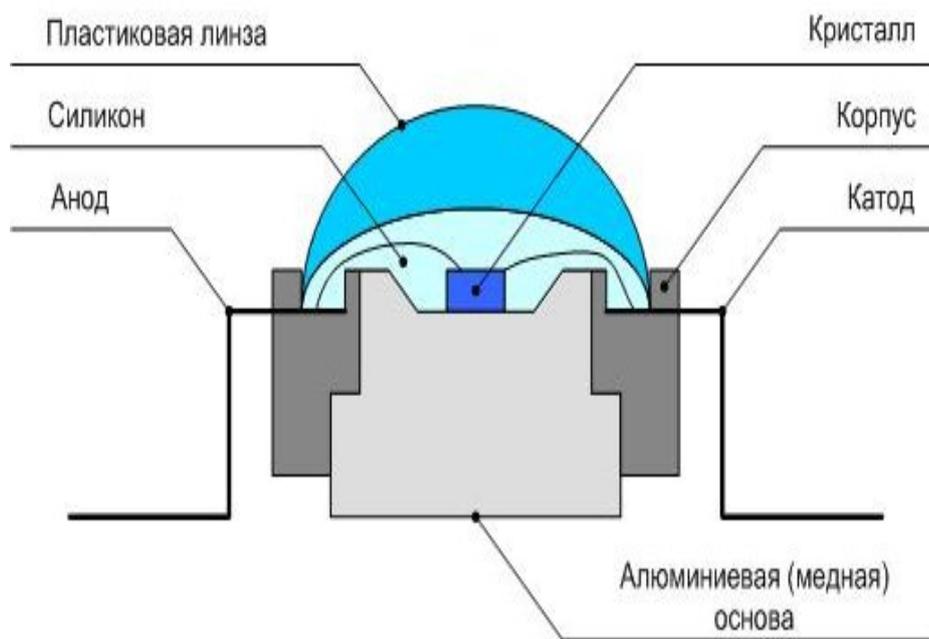


Рис. 3.11. Схема корпусирования светодиода

3.5. Защита материалов и изделий электронной техники

Для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем от воздействий внешней среды, стабилизации параметров, повышения срока службы и надёжности осуществляют *корпусную* герметизацию (рис. 3.10). В отдельных случаях, особенно при защите активных и пассивных элементов гибридных микросхем, производят *бескорпусную* герметизацию.

Корпуса предназначены для защиты элементов и компонентов ИС от климатических (влаги, газы) и механических воздействий и светового облучения. Корпус обеспечивает эффективный отвод тепла от тепловыделяющих элементов и компонентов микросхемы. Металлический корпус осуществляет также экранирование от воздействия электростатических, а в некоторых случаях и магнитных полей. Корпус имеет выводы, с помощью которых микросхему монтируют на печатную плату. Контактные площадки платы ИС электрически соединены с выводами корпуса.

Основные требования, предъявляемые к корпусу, следующие:

- 1) механическая прочность и герметичность, обеспечивающие надёжную защиту микросхемы от воздействия окружающей среды и механических повреждений;
- 2) высокая теплопроводность;
- 3) возможность надёжного электрического соединения контактных площадок микросхем с выводами корпуса;
- 4) возможность надёжного крепления микросхемы при монтаже в аппаратуре;
- 5) простота изготовления и герметизации;
- 6) низкая стоимость.

В зависимости от материалов корпуса делятся на следующие типы: металлостеклянные, стеклянные, керамические, металлополимерные, пластмассовые, полимерные.

В *металлостеклянных* корпусах армирование и крышку выполняют из металла, а выводы изолируют от основания стеклом. *Металлокерамические* корпуса состоят из керамического основания с выводами и металлической крышки. Так как из-за высокой температуры спекания керамики армировать основание металлическими выводами невозможно, их в специальной технологической рамке впаивают в него стеклом. Кроме того, к бортику керамического основания стеклом припаивают металлическую рамку, к которой сваркой или пайкой присоединяют металлическую крышку. Так как рамка и крышка

должны при пайке хорошо смачиваться припоем на основе олова, их предварительно покрывают тонким слоем никеля, меди или золота.

Стеклянные корпуса более технологичны и состоят из стеклянного основания и металлической или стеклянной крышки. В процессе формовки основание армируют выводами и металлической рамкой, а затем спекают, в результате чего образуется металлостеклянный спай.

В *керамических* корпусах как крышка, так и основание выполнены из керамики. Это позволяет монтировать внешние выводы и выполнять герметизацию пайкой стеклом без рамки, что упрощает конструкцию.

Современный этап развития полупроводниковой промышленности характеризуется значительным увеличением объемов производства надежных и дешевых полупроводниковых приборов путем разработки и выпуска их в *пластмассовых* корпусах, это, в первую очередь, связано с тенденцией микроминиатюризации, заменой дорогостоящих металлостеклянных и металлокерамических корпусов, возможностью совмещения технологических операций изготовления корпусов и герметизации и полной их механизации. При применении пластмассовых корпусов устраняется контакт полупроводниковых структур с газовой средой внутри корпуса, уменьшается количество спаев, они изолируют приборы и микросхемы от внешних воздействий и обеспечивают требуемую механическую и электрическую прочность. Пластмассы как герметики имеют ряд серьезных преимуществ перед другими герметиками: в первую очередь - это доступность сырья, простота переработки, широкий диапазон свойств и возможность их регулирования.

Бескорпусная герметизация создается рядом способов. Метод *обволакивания* заключается в создании тонкой пленки полимерного материала путем обволакивания структуры каплей герметика. При растекании герметика за счет сил поверхностного натяжения получается сферическая форма. Для обеспечения механической прочности и герметичности структуры, как правило, наносят несколько слоев герметизирующего материала с предварительным подсушиванием каждого слоя. Основным требованием к материалам (компаундам) для обволакивания является способность их равномерно увеличивать вязкость. *Герметизация методом свободной заливки* применяется обычно для приборов мелких серий со сложной арматурой. Сущность метода герметизации заключается в заполнении жидким герметизирующим компаундом специальных вспомогательных съемных форм или капсул, в которых размещены блоки арматур полупроводниковых

приборов или микросхем. В качестве заливочных компаундов, как указывалось выше, чаще всего используют жидкие компаунды на основе эпоксидных смол.

Герметизация методом *прессования* находит наиболее широкое применение при герметизации пластмассами полупроводниковых приборов и микросхем. Он основан на особенности ряда поли мерных материалов (в виде порошка или таблеток) расплавляться и течь под действием температуры и давления, заполняя при этом пустоты металлической формы с изделиями для герметизации. Хотя этот метод переработки полимерных материалов известен давно, однако широкое применение для герметизации полупроводниковых изделий он начал находить после появления термореактивных смол, прессующихся при низких давлениях. Использование небольших давлений дает возможность осуществлять герметизацию микросхем с гибким проволочным монтажом. Применяют в основном два способа герметизации прессованием: компрессионное и литьевое (трансферное литье).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники: учебник для вузов / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – 367 с.
2. Сорокин, В. С. Материалы и элементы электронной техники: учеб. для вузов: в 2 т. / В. С. Сорокин, Б.Л. Антипов, И. П.Лазарева – СПб: Академия, 2006. – Т. 1. – 448 с; Т. 2. – 384 с.
3. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник для вузов / Ю. К. Егоров-Тисменко, Е.К. Егоров-Тисменко. – М: Книжный дом «Университет», 2005. – 592 с.
4. Шишкин, Н. Я. Структура кристаллов и ее исследование: учеб. пособие по курсу «Физическая химия твердого состояния» / Н. Я. Шишкин, Н. В Богомазова – Минск: БГТУ, 2000. – 58 с.
5. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. для вузов / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.
6. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учеб. пособие для вузов / под ред. В.С. Чередниченко, 2-е изд., перераб. – М: Омега Л, 2006.– 752 с.
7. Воробьева, А. И. Материалы электронной техники: учеб. пособие / А. И. Воробьева, – Минск: БГУИР, 2007. – 226 с.
- 8 Петров, К. С. Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника: учеб. пособие / К. С. Петров. – СПб.: Питер, 2006. – 522 с.
9. Богородицкий, Н. П. Электротехнические материалы: учеб. для вузов / Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков. – Л.:Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
10. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. – М.: Энергоатомиздат, 198. – Т. 3. – 726 с.
11. Батти, Х. Минералогия для студентов / Х. Батти, А. Принг. – М.: Мир, 2001. – 430 с.
12. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. для вузов / Н. П. Жук – М:Металлургия, 1976. – 472 с.

Учебное издание

Богомазова Наталья Валентиновна
Иванова Наталья Петровна

**ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ
И ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Электронный конспект лекций

Редактор *М. П. Ксенович*
Компьютерная верстка *М. П. Ксенович*
Корректор *М. П. Ксенович*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовите-
ля, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Сведлова, 13а, 220006, г. Минск.