

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

**Методические указания к лабораторным работам  
по курсу  
«Защита материалов и основы материаловедения»  
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 2007

УДК 54–16:66.017(075.8)

ББК 24.5:35.20я7

О–75

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составитель Н.В. Богомазова

Рецензент

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической и коллоидной химии БГТУ

*Л.А. Баширов*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2007 год. Поз. 76.

Для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология материалов квантовой и твердотельной электроники».

© Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет», 2007

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание содержит краткие теоретические сведения и методику выполнения части лабораторных работ по курсу «Защита материалов и основы материаловедения». Лабораторный практикум, как и лекционный курс по данной дисциплине, включает две части:

- 1) материалы электронной техники;
- 2) защита металлических и неметаллических материалов электронной техники от разрушения при эксплуатации.

Данные указания включают сведения по первой части лабораторных работ, которая имеет материаловедческую направленность. Она составлена с учетом большого многообразия материалов электронной техники и преимущественно твердотельного их состояния. При выполнении работ студенты знакомятся с особенностями структуры ряда важных материалов электронной техники, а также с доступными методами изучения и анализа твердофазных объектов. Кроме того, в этой части практикума предполагается изучение наиболее характерных свойств материалов основных групп: проводников, полупроводников, диэлектриков и магнетиков. Представленные описания лабораторных работ включают теоретические сведения и литературные ссылки, которые позволяют получить дополнительную информацию в сравнении с достаточно кратким лекционным курсом по ряду важных вопросов, связанных с особенностями свойств и эксплуатации электронных изделий из конкретных материалов. Знания и навыки, полученные при выполнении данного практикума, наряду с другими фундаментальными и прикладными сведениями являются основополагающими для изучения на последующих этапах обучения практически всех специальных инженерно-технологических курсов.

Вторая часть лабораторных работ по вышеуказанной дисциплине посвящена изучению коррозии металлов, как наиболее неустойчивых материалов, и методам защиты таких материалов, что имеет важное значение при эксплуатации изделий, содержащих металлические составляющие, в том числе электронных устройств. Кроме изучения важной общепромышленной проблемы коррозии металлов, эта часть практикума позволяет студентам получить навыки работы с современным оборудованием для изучения электрохимических систем и для применения электрохимических методов защиты от коррозии. Выполнение данной части работ

проводится в соответствии с учебно-методическим изданием «Коррозия и защита металлов. Лабораторный практикум по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 04». – Минск: БГТУ, 2007.

## **Лабораторная работа № 1** **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ** **МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Цель работы: визуальное знакомство с некоторыми материалами электронной техники, приобретение навыков определения плотности материалов и исследования кристаллической структуры материалов различных классов по данным рентгенофазового анализа.

### **Теоретические сведения**

Устоявшийся термин *«материалы электронной техники»* подразумевает совокупность материалов, которые находят применение в разнообразных электронных устройствах в качестве функциональных или вспомогательных компонентов. Среди таких материалов большую часть составляют вещества, находящиеся в *твердофазном* состоянии, которое в зависимости от степени *упорядоченности* строения может быть *монокристаллическим* (упорядоченным в пределах всего твердого тела), *поликристаллическим* (упорядоченным в пределах отдельных кристаллитов) или *аморфным* (упорядоченным в пределах координационных полиэдров).

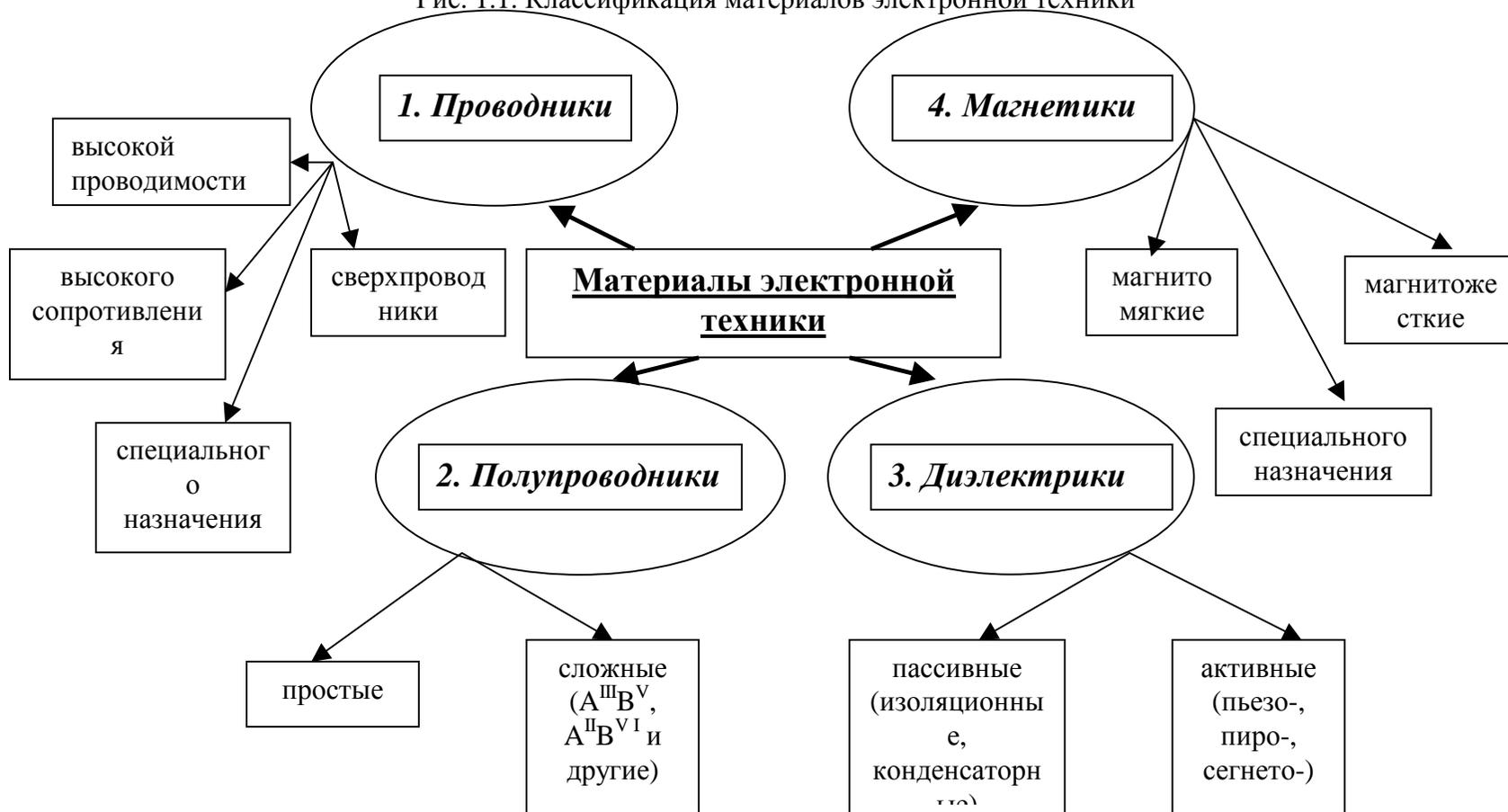
Все материалы электронной техники в зависимости от особенностей электромагнитных свойств и соответствующих областей использования можно разделить на 4 основные группы (рис. 1.1):

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

Материалы первых трех групп отличаются особенностями процессов электропереноса, то есть особенностями взаимодействия тела с электрическим полем. В четвертой группе объединены

материалы, характеризующиеся специфическими эффектами взаимодействия тела с магнитным полем, которые используются в соответствующих электронных устройствах. Иногда наряду с указанными основными группами отдельно выделяют материалы для электровакуумных приборов, лазерные, жидкокристаллические и др.

Рис. 1.1. Классификация материалов электронной техники



Физико-химические свойства твердотельных материалов определяются характером химической связи и вытекающими из него особенностями кристаллического строения соответствующих веществ. Как известно, структурные элементы решетки (атомы, ионы, молекулы) могут быть связаны между собой посредством ионной, ковалентной (а чаще ионно-ковалентной связи с определенной долей ионности), металлической или остаточной (ван-дер-ваальсовой) связи. Кристаллическое строение веществ с *ненасыщенными* и *ненаправленными* связями (например, ионной или металлической) описывают с помощью модели плотнейших упаковок. На практике этой удобной моделью пользуются при характеристике металлов, а также оксидов, халькогенидов и галогенидов соответствующих элементов (рис. 1, 2, *a*).

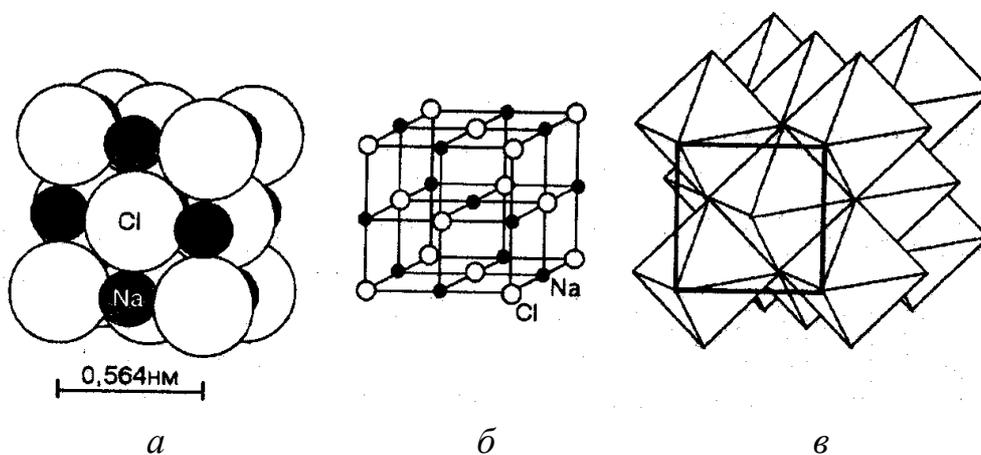


Рис. 1.2. Структура галита (или типа NaCl): *a* – в шаровом изображении (характерна для метода плотнейших упаковок); *б* – в сферическом изображении (отражает строение элементарной ячейки); *в* – в виде упаковки координационных полиэдров (отражает вид и взаимное расположение полиэдров в кристаллической решетке)

Напомним, что **описание кристаллической структуры** материала включает определение следующих характеристик:

1) сингонии, или системы симметрии (кубическая, тетрагональная, ромбическая и др. (всего 7 видов));

2) типа структуры (алмаз, сфалерит, перовскит, шпинель и др. (известны многие десятки типов));

3) типа элементарной ячейки (простая *P* или сложная, то есть содержащая атомы (или ионы) не только в узлах, но и в других позициях элементарной ячейки (*I* – объемноцентрированная, *F* – гранецентрированная, *A, B, C* – боко- или базоцентрированная));

4) вида координационных полиэдров для соответствующего окружения атомов (тетраэдр, октаэдр, куб и др.);

5) значений координационных чисел (зависят от типа координационного полиэдра: в тетраэдре – 4; в октаэдре – 6 и т. д.);

6) значений параметров кристаллической решетки (длины ребер в элементарной ячейке  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Например, для кристаллов каменной соли (рис. 1.2), образованной ионным соединением NaCl, характерны:

1) *кубическая* сингония;

2) структура типа *галлита* (часто называют типа NaCl);

3) сложная ячейка *гранецентрированного* типа ( $F$ -ячейка, образованная большими анионами  $\text{Cl}^-$ , катионы  $\text{Na}^+$  находятся в октаэдрических пустотах);

4) координационный полиэдр в виде *октаэдра*;

5) координационное число равно 6 (соответствует октаэдрическому окружению как ионов  $\text{Na}^+$ , так и ионов  $\text{Cl}^-$ );

6) параметр решетки  $a = 0,564$  нм ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

**Исследования кристаллической структуры** представляют очень важную часть изучения материалов. Информацию о структуре конкретных твердотельных объектов (объемных твердых тел, порошков, пленок) можно получить с помощью большого числа экспериментальных методов. Среди них можно выделить 3 основные группы методов:

– *дифракционные*, исследующие дифракцию излучений или частиц;

– *микроскопические*, позволяющие визуализировать структурные элементы объекта;

– *спектральные*, использующие для анализа спектральные (то есть энергетические) зависимости самых различных величин, характеризующих данный объект.

В работе предусмотрено получение информации о структуре твердотельных объектов по данным рентгенографического метода (в варианте *рентгенофазового анализа* (РФА) по методу порошка, оптимального для изучения поликристаллических объектов с размером зерен от 10 до 0,1 мкм). Этот дифракционный метод исследования основан на наблюдении и регистрации дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке. Максимум интенсивности такой дифракции описывается законом *Брэгга* (или

формулой Вульфа – Брэгга):

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (1.1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние в данном семействе кристаллографических плоскостей;  $\theta$  – брэгговский угол, то есть угол, под которым от данного семейства кристаллографических плоскостей отражается (точнее, рассеивается) рентгеновское излучение;  $n$  – некоторое целое число;  $\lambda$  – длина волны падающего монохроматического рентгеновского излучения (зависит от природы анода рентгеновской трубки).

Дифрактограмма представляет собой набор пиков различной интенсивности в зависимости от величины угла  $\theta$ , который варьируется поворотом изучаемого образца относительно потока рентгеновского излучения. Каждый пик соответствует отражению от данного семейства плоскостей в решетке (например, семейства плоскостей (100), (110), (111) и т. д.).

При анализе рентгенограмм следует четко различать понятия «*межплоскостное расстояние*» и «*параметр элементарной ячейки или параметр решетки*». Межплоскостное расстояние – расстояние между двумя соседними плоскостями атомов в решетке. Каждая решетка характеризуется индивидуальным *набором* межплоскостных расстояний. Параметр ячейки (или несколько параметров в случае их неравенства вдоль разных координатных осей) отражает размер единичного фрагмента решетки, который многократно повторяется (транслируется) в кристалле, образуя кристаллическое твердое тело. В разных литературных источниках можно встретить такие термины, как «*период идентичности*», «*постоянная (или константа) решетки*». Эти термины отражают величину, равную параметру решетки.

Параметр ячейки  $a$  для наиболее симметричной *кубической* структуры может быть рассчитан по *одному* пику из дифрактограммы (более точно – при использовании данных по дальним углам отражения порядка 80–85°). Расчетная формула вытекает из описания квадратичной формы куба с использованием координат  $h, k, l$  соответствующих плоскостей (индексов Миллера):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (1.2)$$

Полученные таким образом экспериментально-расчетные данные по кристаллической структуре материала несут информацию об особенностях упорядоченного расположения структурных единиц в решетке в пределах объема элементарной ячейки. Поскольку

межплоскостные расстояния в разных решетках (и материалах) отличаются, то по характерному набору пиков дифрактограммы можно провести идентификацию фаз (то есть типов решеток) в образце. Так, традиционная рентгенография (в частности, метод порошка) в основном используется для определения в образце природы присутствующих кристаллических фаз, вида сингонии, типа и параметров элементарной ячейки соответствующей кристаллической решетки на *поликристаллических* объемных объектах или пленках толщиной свыше 1 мкм.

Таким образом, данные РФА – это сведения в большей мере о кристаллических решетках в данном образце и в меньшей мере о свойствах образца как единого твердотельного объекта. РФА не позволяет непосредственно изучить такие практически важные характеристики *реальных материалов*, как пористость, дефектность (структурную и примесную), особенности межкристаллитной прослойки, данные по аморфным фазам и другие особенности конкретных образцов. При описании реальных материалов следует учитывать, что такие системы характеризуются многообразными отклонениями *структуры* – от идеальных кристаллохимических моделей (решеток), а также *химического состава* – от стехеометрических формул. Искусственно *синтезированные* или специальным образом рафинированные материалы зачастую представляют собой гомогенные (однофазные) системы в виде индивидуальных веществ или твердых растворов замещения (или внедрения) определенной структурной упорядоченности (монокристаллические, поликристаллические или аморфные объекты). *Природные* же материалы (например, минералы) обычно являются гетерогенными (многофазными) системами в виде механических смесей различных компонентов, отличающихся и химическим составом, и структурными особенностями.

Информацию о *макроструктуре* реальных твердотельных объектов на практике удобно получать по измерениям их *плотности*, то есть массе материала, занимающей единичный объем. Кристаллографы относят плотность к фундаментальным физическим свойствам, поскольку она зависит как от структуры материала, так и от химического состава. Поэтому при изучении материалов достаточно простые измерения плотности используются наряду со сложными исследованиями особенностей кристаллической

структуры.

Наиболее простой способ оценки плотности образца заключается в измерении массы образца  $m$  и его видимых геометрических размеров с последующим определением расчетного объема  $V_p$ . Такие измерения (особенно в случае высокопористых объектов) позволяют определить только так называемую *кажущуюся* плотность  $\rho_k$ .

$$\rho_k = \frac{m}{V_p}. \quad (1.3)$$

Эта величина обычно занижена по сравнению с реальной плотностью данного материала, поскольку не учитывает ни закрытой, ни открытой пористости исследуемого твердого тела, а также отклонений реальной структуры и состава образца от идеальной модели (высокочистого монокристалла).

Для низкопористых объектов, например плотных минералов, экспериментальное значение плотности  $\rho_3$ , близкое к реальной плотности вещества, можно получить при взвешивании образца на воздухе  $m_1$  и затем в инертной жидкости  $m_2$ .

$$\rho_3 = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{ж}. \quad (1.4)$$

В таком случае степень облегчения материала в жидкости согласно закону Архимеда обратно пропорциональна плотности этого материала. Этот способ широко используют в полевых условиях геологи.

Для достаточно точного измерения плотности образцов (в частности, керамических изделий с существенной пористостью) используют гидростатический и пикнометрический методы. В первом случае плотность изделий определяют гидростатическим взвешиванием образцов в двух взаимно нерастворяющихся жидкостях, например воде и четыреххлористом углероде. Для исключения открытой пористости образцы тщательно дегазируют кипячением. *Пикнометрическая* плотность  $\rho_p$  определяется для образца в виде высокодисперсного порошка, когда исключено влияние закрытых пор. Поверхность частиц порошка тщательно дегазируется кипячением. При измерениях используется пикнометр с определенным градуировочным объемом  $V_r$  и производится его взвешивание: сначала – пустого ( $m_1$ ), затем – с исследуемым

порошком ( $m_2$ ) и далее – с порошком и жидкостью, например четыреххлористым углеродом ( $m_3$ ).

$$\rho_{\text{п}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{г}} - \frac{(m_3 - m_2)}{\rho_{\text{ж}}}}. \quad (1.5)$$

Расчет *рентгенографической* плотности образцов  $\rho_{\text{р}}$  производится по литературным сведениям о массе элементарной ячейки и по данным о параметрах этой ячейки.

$$\rho_{\text{р}} = \frac{Z \cdot M}{V_{\text{я}} \cdot N_{\text{А}}}, \quad (1.6)$$

где  $Z$  – число формульных единиц (молекул) в элементарной ячейке;  $M$  – молярная масса вещества, г;  $V_{\text{я}}$  – объем элементарной ячейки, м<sup>3</sup> или см<sup>3</sup>;  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Кроме определения указанных видов плотностей, часто полезной является оценка *относительной* плотности материала  $\rho_{\text{от}}$ , которая позволяет судить о направлении и степени отклонения экспериментальных значений плотности от идеальных величин, то есть от рентгенографической плотности, а также позволяет оценить пористость твердотельных объектов.

$$\rho_{\text{от}} = \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{р}}} \cdot 100\%. \quad (1.7)$$

## Выполнение работы

*Оборудование:* штангенциркуль; весы аналитические; пинцет; стеклянные стаканчики; электрическая плитка; сушильный шкаф; металлографический микроскоп МЕТАМ-1 в комплекте с микрометром; набор рентгенограмм, линейка, персональный компьютер (с установленной программой для расчета структурных параметров по рентгеновским дифрактограммам).

*Материалы:* образцы монокристаллического кремния, арсенида галлия, алюминия, меди, никрома, титаната бария, твердого раствора титаната бария-кальция-свинца, селенида цинка, феррита стронция, никель-цинкового феррита, силикатного стекла; коллекция природных минералов; дистиллированная вода; миллиметровая бумага.

### **Часть 1. Определение плотности образцов**

Пункты 1, 2, 3 выполняются по возможности одновременно различными членами подгруппы.

1. Измерение *кажущейся* плотности образцов  $\rho_k$  включает:

– измерение геометрических размеров (сечение и толщина) образцов с использованием штангенциркуля (при неправильной форме образцов для определения сечения удобно использовать отпечаток образца на миллиметровой бумаге) и определение объема образца;

– определение массы образцов на аналитических весах;

– расчет кажущейся плотности образцов.

2. Измерение *экспериментальной* плотности  $\rho_3$  проводится для отдельных образцов по указанию преподавателя и включает:

– просушивание образцов при температуре 100–150°C в течение 0,5 ч;

– взвешивание образцов на воздухе для определения  $m_0$ ;

– измерение геометрических размеров образца с использованием штангенциркуля и определение его объема  $V_0$ ;

– кипячение образцов в воде в течение 30–60 мин (до прекращения газовой выделения с поверхности образца);

– осушение поверхности образца фильтровальной бумагой, повторное взвешивание и определение  $\Delta m$ ;

– расчет экспериментальной плотности материала с учетом плотности воды при температуре эксперимента  $\rho_v$ .

$$\rho_3 = \frac{m_0}{V_0 - \frac{\Delta m}{\rho_v}}. \quad (1.8)$$

3. Расчет рентгенографической плотности образцов производится согласно выражению (1.6) с использованием сведений литературных источников и данных картотеки *JCPGS* (Объединенный комитет по стандартам порошковой дифракции).

По результатам измерений, расчетов и литературным сведениям заполняется табл. 1.1 и проводится анализ влияния особенностей кристаллической структуры и химического состава на плотность исследованных образцов.

Таблица 1.1

**Результаты измерения плотности образцов**

Номер образца	Параметры образца			Значения плотности, г/см <sup>3</sup>			
	масса, г	размеры, см	объем, см <sup>3</sup>	кажущаяся	рентгенографическая	литературная	относительная, %
1	2	3	4	5	6	7	8

### **Часть 2. Идентификация образцов**

В этой части работы на основании визуального осмотра, наблюдений с помощью оптического микроскопа, проведенных измерений плотности образцов, литературных сведений по внешнему виду отдельных материалов следует идентифицировать номерные образцы в соответствии с предложенным перечнем материалов и заполнить табл. 1.2 (аналогично примеру).

Таблица 1.2

#### **Идентификация образцов**

Номер образца	Название материала	Химическая формула	Структурное состояние	Класс материалов
1	2	3	4	5
1 и т. д.	Никель-цинковый феррит	$Zn_{0,4}Ni_{0,6}Fe_2O_4$	поликристаллическое	магнитомягкий

Для удобства сопоставления данных желательно размещать табл. 1.1 и 1.2 на одной странице.

### **Часть 3. Обработка рентгеновских дифрактограмм**

В этой части работы необходимо провести обработку предложенных преподавателем рентгеновских дифрактограмм на примере сложных оксидных материалов. Рентгенограмма поликристаллического образца представляет собой набор пиков различной интенсивности.

На *первом этапе* обработки производится *качественный анализ* набора предложенных рентгенограмм путем сравнения их с эталонной рентгенограммой известного материала. При анализе следует учитывать, что:

- каждая фаза образует кристаллическую решетку с сугубо индивидуальным набором пиков;
- понижение симметрии решетки приводит к расщеплению узких пиков на дуплеты, триплеты и т. д.;

– аморфная фаза не дает пиков на рентгенограмме.

В результате качественного анализа необходимо установить, в каких случаях:

а) исследовался рентгеноаморфный материал;

б) образцы содержали фазу, обладающую заданной кристаллической структурой;

в) материал оказался однофазным;

г) материал имел наиболее симметричную структуру.

На *втором этапе* проводится количественная обработка одной предложенной рентгенограммы, на которой *не делают никаких надписей*, с целью определения типа и параметров элементарной ячейки структуры данного материала. Для этого, прежде всего, необходимо произвести индексирование (или индицирование) зарегистрированных пиков. Индексированием называется операция, в результате выполнения которой для каждого пика дифрактограммы определяются соответствующие индексы отражения  $hkl$  (то есть индексы Миллера для соответствующих отражающих плоскостей). Рекомендуются следующий порядок выполнения индексирования дифрактограммы (на примере кубического кристалла).

1. Каждому пику приписывается номер в порядке увеличения брэгговских углов. Пики, различимые на предложенной рентгенограмме, нумеруются в порядке увеличения угла отражения.

2. Используя угловые метки на дифрактограмме, определяют значение брэгговского угла  $\theta$  для каждого пика в точке максимальной интенсивности. Следует помнить, что метки соответствуют отсчету углов поворота счетчика, то есть отсчитывают угол  $2\theta$ .

3. Рассчитывают ряд чисел, равных отношению квадрата синуса брэгговского угла  $i$ -того пика дифрактограммы  $\sin^2 \theta_i$  и квадрата синуса угла первого пика (при малых углах)  $\sin^2 \theta_1$ . По виду этого ряда определяют тип элементарной ячейки ( $P$ ,  $I$ ,  $F$  и т. д.) поскольку в решетках разного типа разрешены рефлекссы с определенной суммой  $\Sigma H^2 = h^2 + k^2 + l^2$ , то есть с определенными значениями отношений  $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$  (в соответствии с выражениями (1) и (2)). Так, для ячейки  $P$ -типа набор значений  $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$  может быть любым, т. к. разрешены практически все рефлекссы.

Для ячейки  $I$ -типа

$$\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1 = 1; 2; 3; 4; 5 \dots$$

Для ячейки  $F$ -типа

$$\sin^2\theta_i / \sin^2\theta_1 = 1; 1,33; 2,67; 3,67; 4 \dots$$

4. Определив тип ячейки и используя данные приложения 1, устанавливаются индексы  $hkl$  для каждого пика.

Индексирование можно провести без расчетов, если есть предположения о типе структуры и составе материала. В этом случае индексы пиков определяют путем сопоставления полученного набора пиков на рентгенограмме с карточкой *JCPGS* для соответствующего вещества, в которой приводятся сведения для характерного набора пиков данной решетки в виде набора значений углов отражения (или межплоскостных расстояний, связанных с углами  $\theta$  формулой Брэгга (1)) и соответствующих индексов Миллера.

По индексированному набору пиков производится расчет параметров и объема ячейки либо с помощью компьютерной программы, например «Рентгеноструктурный табличный процессор» (запускающий файл *Rtp.exe*) до приемлемого уровня корреляции, либо с использованием выражения (1.2) (только для кубических решеток) по данным для ряда пиков и последующим усреднением полученных результатов.

### Контрольные вопросы

1. Монокристаллические твердотельные материалы (анизотропия, двойникование, эпитаксия). 2. Поликристаллические твердотельные материалы (изотропия, межкристаллитная граница, зерно). 3. Аморфные твердотельные материалы. Ближний и дальний порядок. 4. Виды систем симметрии кристаллов. Типы элементарных ячеек и кристаллических структур. 5. Характеристика кристаллических структур. 6. Истинная, кажущаяся, рентгенографическая и относительная плотность материалов. 7. Влияние кристалличности и химического состава материала на его физические свойства (плотность). 8. Исследование структуры твердотельных материалов с помощью рентгенографического метода.

### Литература

1. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: учеб. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – С. 7–9, 56–57, 133–135, 225–226, 325–326.

2. Батти, Х. Минералогия для студентов / Х. Батти, А. Принг. – М.: Мир, 2001. – С. 59–73, 148–150.

3. 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. – С. 34–42.

4. Физика твердого тела: лаб. практикум / под ред. А.Ф. Хохлова. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 95–103.

## **Лабораторная работа № 2**

### **ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Цель работы: освоение методики получения и обработки температурной зависимости электропроводности пленочных материалов двухконтактным методом, определение и анализ энергии активации проводимости.

#### **Теоретические сведения**

*Электропроводность* – это способность вещества (материала) проводить электрический ток за счет наличия подвижных заряженных частиц (носителей заряда). Удельная электропроводность  $\sigma$  (и обратно пропорциональное ей удельное электросопротивление  $\rho$ ) – количественная мера свойства электропроводности, которая характеризует наклон вольт-амперной характеристики проводящего образца.

$$\sigma = qn\mu \text{ (в общем случае),}$$

или

$$\sigma = en\mu \text{ (для электронного проводника),} \quad (2.1)$$

где  $q$  (или  $e$ ) – заряд носителя ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл или кратное этому значению число);  $n$  – концентрация носителей заряда (шт/см<sup>3</sup>, или см<sup>-3</sup>);  $\mu$  – подвижность носителей (см<sup>2</sup>/В·с).

Величина удельной электропроводности определяет отнесение каждого материала к одному из трех основных видов: *проводники, полупроводники и диэлектрики*, хотя просто абсолютное значение  $\sigma$  или  $\rho$  не отражает фундаментальных отличий между указанными группами веществ. Условный количественный уровень удельной

электропроводности материалов различных групп 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.

Различают 2 типа электропроводности в зависимости от *вида носителей заряда*:

I рода – *электронная* проводимость, которая включает электронную, дырочную и смешанную;

II рода – *ионная* проводимость, которая включает катионную, анионную и смешанную.

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 материалах сложного состава (например, нестехиометрических оксидных материалах) на воздухе при повышенных температурах наблюдается смешанная проводимость, включающая электронную и ионную составляющие. При измерениях электросопротивления на постоянном токе и ионная, и электронная проводимости вносят вклад в процесс электропереноса. Для изучения отдельных составляющих электропроводности материала в измерительных цепях исследуемый материал отделяют фильтрами (например, ионным проводником в виде легированного оксида  $ZrO_2 + Y_2O_3$ ) или проводят измерения на переменном токе, когда ионный перенос не вносит существенного вклада в протекание тока по образцу.

В данной работе предполагается исследование электронных твердофазных проводников на примере металлов и полупроводников.

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 потребляться 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 (2.1) обусловлен влиянием температуры на две величины: концентрацию носителей заряда  $n$  и их подвижность  $\mu$ . 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.

$$\rho = 1/\sigma = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (2.2)$$

где  $\rho_0$  – удельное электросопротивление материала при некоторой начальной температуре  $T_0$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент электросопротивления, равный относительному изменению удельного электросопротивления при изменении температуры на 1 градус (в данном температурном интервале),  $K^{-1}$ ;  $T$  – температура,  $K$ .

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}. \quad (2.3)$$

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 ( $n \approx f(T) \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ).

В общем случае подвижность носителей заряда с ростом температуры изменяется немонотонно (рис. 2.1, а). Она

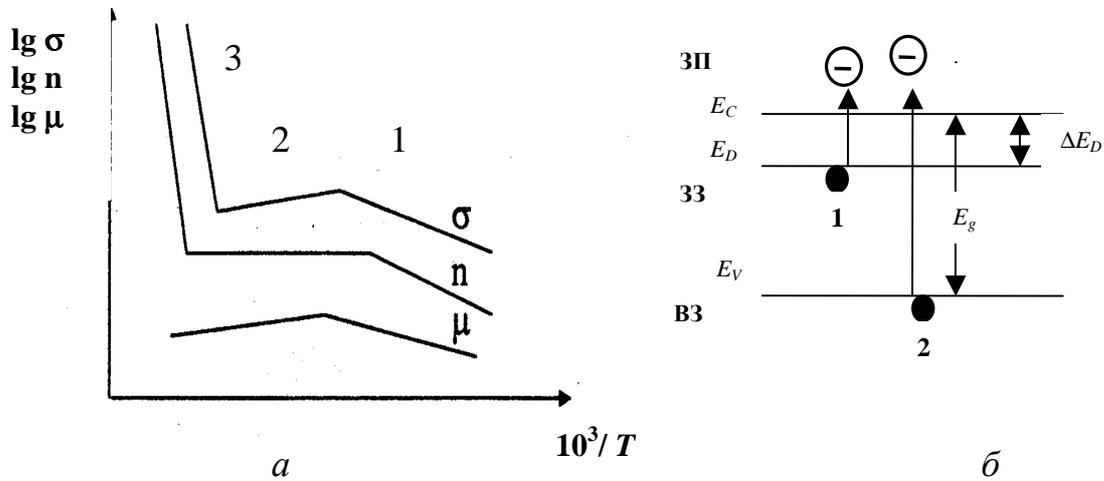


Рис. 2.1. Температурные зависимости (а) концентрации  $n$ , подвижности носителей заряда  $\mu$  и электропроводности  $\sigma$ , а также зонная диаграмма (б) для полупроводника с донорной примесью: ЗП – зона проводимости; ЗЗ – запрещенная зона; ВЗ – валентная зона

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 металлах – 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 вещества, значительно больше концентрации примесных и собственных дефектов.

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

$$\sigma = \sigma_0 [\exp(-\Delta E/kT) + \exp(-E_g/kT)], \quad (2.4)$$

где  $\sigma_0$  – электропроводность материала при низких температурах;  $\Delta E$  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 (рис. 2.1, б). 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 в отсутствие генерации носителей заряда.

Зависимость удельной электропроводности полупроводника от температуры, схематически представленную на рис. 2.1, а, можно разделить на следующие участки:

1) участок примесной проводимости при температурах больших, чем некоторая определенная температура, пропорциональная энергии ионизации примеси. На этом участке происходит термогенерация носителей заряда (за счет теплового возбуждения) с участием примесных состояний в запрещенной зоне полупроводника (переход 1 рис. 2.1, б);

2) участок «металлической» проводимости, на котором проводимость уменьшается, поскольку на фоне постоянной концентрации носителей заряда (генерация носителей не происходит) проявляется уменьшение подвижности носителей заряда с ростом температуры за счет фононного рассеяния;

3) участок собственной проводимости, на котором за счет теплового возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости (переход 2 на рис. 2.1, б) происходит более интенсивная (в сравнении с примесной) генерация собственных носителей заряда.

Отметим здесь, что деление носителей заряда на примесные и собственные условно, т. к. электроны в зоне проводимости данного полупроводника (и соответственно дырки в валентной зоне) неразличимы, то есть имеют почти одинаковую энергию независимо от того, каким образом они появились в соответствующей зоне.

Температурные зависимости электропроводности широко

используются для определения параметров зонной структуры полупроводника, а именно глубины залегания примесей и ширины запрещенной зоны. Для этого в соответствии с выражением (4) необходимо представить температурную зависимость удельной электропроводности в координатах  $\ln\sigma = f(1/T)$  и по тангенсу угла наклона соответствующего линейного участка (1 или 3 на рис. 2.1, а) рассчитать энергию активации проводимости, которая измеряется в джоулях, если  $\sigma$  и  $T$  подставлены в единицах СИ. Для перевода полученной энергии активации в электронвольты следует учесть заряд электрона. Если в изученном температурном интервале зависимость  $\ln\sigma = f(1/T)$  аппроксимируется единственной линейной зависимостью (то есть практически все экспериментальные точки попадают на одну прямую), это свидетельствует о бессменном механизме генерации носителей заряда в материале.

Металлы и полупроводники отличаются не только величиной и характером температурной зависимости электропроводности. Для них наблюдается различное **влияние 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 примесных 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%. Увеличение содержания примесей монотонно ухудшает электропроводность металлов.

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. 2.2 и 2.3). В свою очередь, *электроактивные* примеси в зависимости от электронной функции, которую они могут выполнить в материале-матрице (и следовательно, от типа возникающего носителя заряда), делятся на: *донорные*, *акцепторные* и *амфотерные* (характерны только для сложных полупроводников).

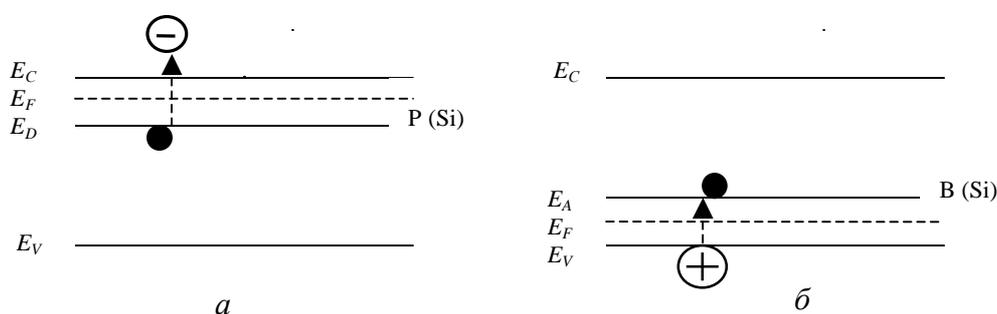


Рис. 2.2. Зонная диаграмма полупроводника *n*- (а) и *p*- (б) типа

*Донорные примеси* (рис. 2.2, а и 2.3) – 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

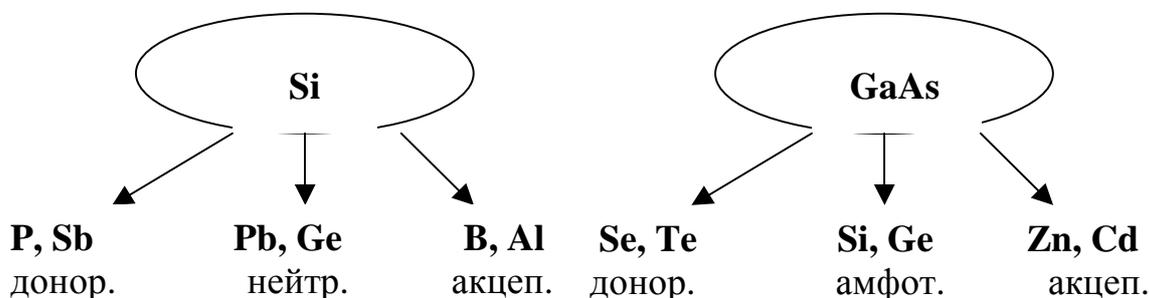


Рис. 2.3. Примеры примесей в простых и сложных полупроводниках

валентность атома полупроводника, замещаемого этой примесью. Примесный электронный уровень *неионизованного донора* заполнен. Уровень Ферми  $E_F$  в полупроводнике *n*-типа при температуре 0 К находится в запрещенной зоне между последним заполненным разрешенным уровнем (донорным  $E_D$ ) и первым свободным разрешенным уровнем (дном зоны проводимости  $E_C$ ).

*Акцепторные примеси* (рис. 2.2, б и 2.3) – 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. Уровень Ферми  $E_F$  в полупроводнике *p*-типа при температуре 0 К находится в запрещенной зоне между последним заполненным разрешенным уровнем (потолок валентной зоны  $E_V$ ) и первым свободным разрешенным уровнем (акцепторный  $E_A$ ).

*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). На практике амфотерные примеси предпочтительно

занимают определенное положение и приводят к возникновению проводимости соответствующего типа (электронной или дырочной). Однако в таких случаях концентрация носителей заряда оказывается меньшей, чем концентрация амфотерной примеси.

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. 2.4) 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.

В зависимости от глубины залегания (энергии ионизации) примеси делятся на *мелкие* и *глубокие* (рис. 2.5). Глубина залегания донорной примеси  $\Delta E_D$  отсчитывается от дна зоны проводимости, акцепторной примеси  $\Delta E_A$  – от потолка валентной зоны. Мелкими являются примеси, энергия ионизации которых меньше либо равна тепловой энергии частицы ( $E_T = 3/2 kT = 0,025$  эВ при температуре 300 К). При комнатной температуре *мелкие примеси ионизованы* в

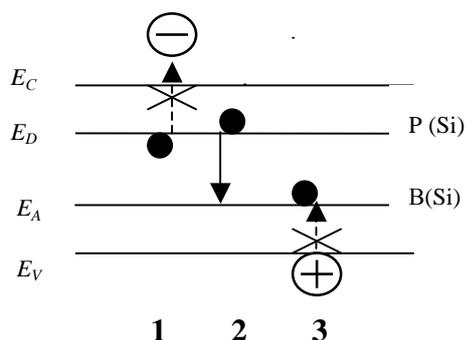


Рис. 2.4. Схема компенсации примесей в полупроводнике

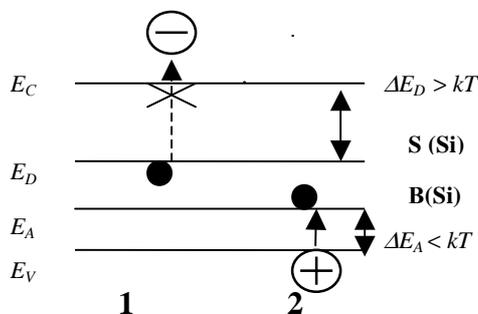


Рис. 2.5. Зонная диаграмма полупроводника, содержащего глубокую и мелкую примесь

результате перехода **2** (рис. 2.5), а *глубокие – не ионизованы*, то есть переход **1** (рис. 2.5) не происходит без дополнительного повышения температуры.

Таким образом, изучение температурной зависимости электропроводности материала позволяет не только устанавливать характер проводимости в нем (металлический или полупроводниковый), но и определять параметры зонной диаграммы полупроводника (наличие и глубина залегания примесных электронных уровней (если примеси электроактивные), ширина запрещенной зоны).

### Описание установки

Исследование температурной зависимости электропроводности пленочных образцов осуществляется двухконтактным методом с помощью *измерительной ячейки 10*, которая закреплена на *держателе 1* (рис. 2.6). Основными элементами этой ячейки являются: *рабочий стол 3* с проволочным *нихромовым нагревателем 2*, два рабочих прижимных *контакта 4* и *хромель-алюмелевая термопара 5*. При измерениях на *рабочем столике* устанавливается исследуемый *образец 6*. Он представляет собой *рабочий слой* из поликристаллического оксидного полупроводника, нанесенный на *диэлектрическую подложку* из титаната-цирконата бария и содержащий сверху *металлические электроды* из сплава In-Ga, который образует омический контакт с рабочим слоем. Прижимные *контакты* фиксируются на *электродах* образца, что позволяет измерять сопротивление *рабочего слоя* с помощью *вольтметра 12*. Изменение температуры рабочего столика и расположенного на нем образца осуществляется регулированием

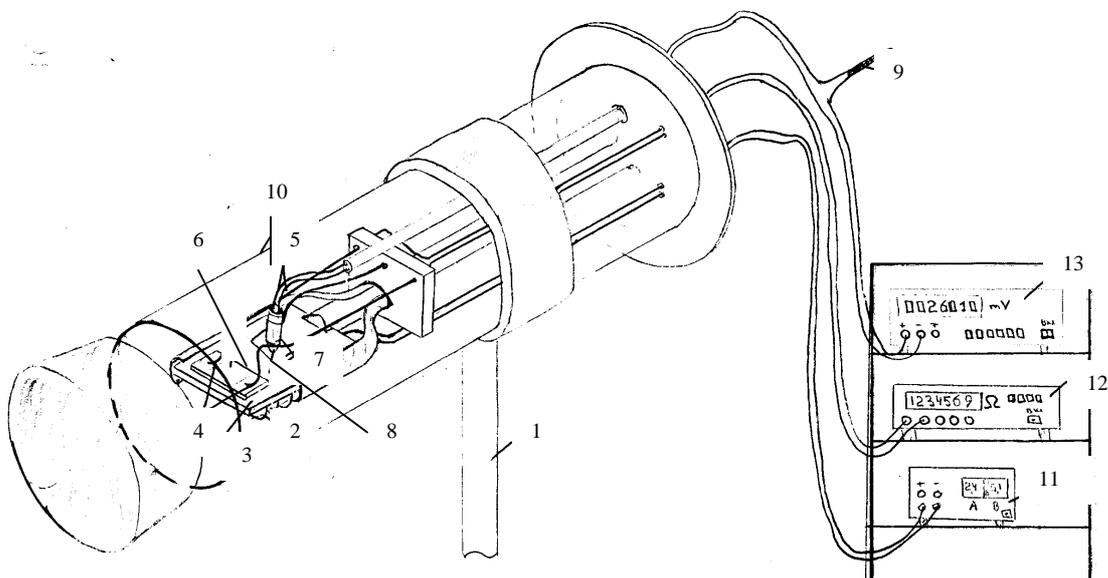


Рис. 2.6. Общий вид ячейки для исследования температурной зависимости электропроводности пленочных материалов

величины постоянного тока, протекающего по нихромовому нагревателю, с помощью *источника постоянного тока 11*. Температура на рабочем столике определяется с помощью регистрации величины термоЭДС *вольтметром 13* (в режиме измерения постоянного напряжения). Эта термоЭДС возникает в хромель-алюмелевой термопаре между *холодным 9* и *горячим 8* спаями. Горячий спай термопары фиксируется на *дополнительной подложке 7* или рабочем столике. *Холодный спай* находится при температуре окружающей среды, которая измеряется термометром и учитывается при расчете температуры горячего спая (то есть температуры образца) по измеренным значениям термоЭДС.

Таким образом, с измерительной ячейкой связаны 3 электрических контура:

- 1) для измерения электросопротивления исследуемого слоя на образце;
- 2) для измерения термоЭДС, возникающей в термопаре, и последующего определения температуры образца;
- 3) питания постоянным током проволочного нагревателя, расположенного под рабочим столиком.

### **Выполнение работы**

В данной работе исследуется толсто пленочный образец, который представляет собой рабочий слой поликристаллического оксида сложного состава на основе *замещенного манганита лантана* (химический состав образца уточняется у преподавателя), который нанесен на диэлектрическую подложку. На рабочий слой по бокам нанесены полосковые металлические электроды из сплава In-Ga. Оксидный слой (черного цвета) является образцом полупроводникового материала, полосковый электрод (металлического цвета) – образцом металлического материала.

Выполнение эксперимента по получению и обработке температурных зависимостей электросопротивления включает следующие этапы.

1. Подготовка образца и дополнительной подложки к исследованиям (геометрия электродов и дополнительной подложки должна соответствовать геометрии рабочего столика, исследуемые слои должны быть сплошными и незагрязненными), измерение

расстояния между электродами на образце и ширины исследуемого образца.

2. Закрепление рабочего образца и дополнительной подложки на рабочем столике. Для измерений электросопротивления *полупроводникового* слоя рабочие контакты устанавливаются на разные электроды, для измерений электросопротивления металлического слоя – на один и тот же электрод.

3. Подключение двух вольтметров (один – в режиме измерения сопротивления, другой – в режиме измерения постоянного напряжения) и источника постоянного тока к измерительной ячейке в соответствии со схемой установки (рис. 2.6).

4. Подготовка рабочего журнала к проведению эксперимента (следует записать число, состав исследуемых материалов, толщину пленки в соответствии с заданием преподавателя, подготовить таблицу для записи экспериментальных данных).

Таблица

**Температурная зависимость электросопротивления образца**

ТермоЭ ДС, мВ	T <sub>обр.</sub> , °С	1/T, К <sup>-1</sup>	R <sub>обр.</sub> , Ом		ρ, Ом · см		ln σ, (σ в Ом · м)	
			нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
1	2	3	4	5	6	7	8	9

5. Включение измерительных приборов и источника питания, проверка правильности подключения элементов измерительных и питающей цепей.

6. Проведение измерений температурной зависимости электросопротивления R<sub>обр.</sub> *полупроводникового* слоя образца в интервале температур от комнатной до 180°С при скорости нагрева (и охлаждения) около 0,1–0,3 °/с. Шаг измерений составляет 3–5 °. Данные фиксируются и в режиме нагрева, и в режиме охлаждения. В ходе эксперимента заполняются графы 1 и 4 таблицы.

7. Проведение измерений температурной зависимости электросопротивления *металлического* слоя образца (при установке обоих измерительных контактов на один и тот же электрод) в интервале температур от комнатной до 150°С при скорости нагрева (и охлаждения) около 0,3–0,5°/с. Шаг измерений составляет 5–10°. Снимаются данные и в режиме нагрева, и в режиме охлаждения.

Таблица данных для металлического образца не включает графы 8–9 из таблицы.

8. Обработка результатов. Для определения температуры образца в ходе измерений пересчитывают значения термоЭДС с использованием данных приложения 2. По результатам измерений электросопротивления рассчитывают значения  $\rho$  и  $\ln \sigma$  с учетом геометрических размеров исследуемого объекта и строят графики зависимости удельного электросопротивления от температуры  $\rho = f(T)$ , а также зависимости логарифма удельной электропроводности (обязательно в единицах СИ) от обратной температуры ( $K^{-1}$ )  $\ln \sigma = f(1/T)$ . По полученным данным необходимо определить характер проводимости исследованных материалов (металлический или полупроводниковый) и рассчитать для соответствующего материала энергию активации проводимости (в электронвольтах) с использованием уравнения (4). По результатам анализа полученных данных приводятся предполагаемые зонные диаграммы исследованных материалов с учетом того, что ширина запрещенной зоны в манганитах лантана составляет величину около 1 эВ.

### **Контрольные вопросы**

1. Удельная электропроводность материала, дрейфовая подвижность носителей заряда. 2. Зонная диаграмма металла и полупроводника, процессы термостимулированной генерации носителей заряда. 3. Металлическая и полупроводниковая проводимость. 4. Отличия температурной зависимости электропроводности металлов и полупроводников (температурный коэффициент электросопротивления, температурная зависимость подвижности и концентрации носителей заряда). 5. Примеси в полупроводниках (типы, влияние на электропроводность). 6. Примеси в металлах (влияние на электропроводность). 7. Определение энергии активации проводимости по температурной зависимости электросопротивления.

### **Литература**

1. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: учеб. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – С. 35–42, 91–105.

2. Почтенный, А.Е. Физическая электроника и электронные приборы: учеб. пособие / А.Е. Почтенный. – Минск: БГТУ, 1999. – С. 62–63.

### **Лабораторная работа № 3** **ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ ЗАЩИТНЫХ** **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК**

Цель работы: освоение электрохимическим методом изучения дефектности диэлектрических пленок, изучение влияния условий получения защитных пленок SiO<sub>2</sub> на их качество.

#### **Теоретические сведения**

В современных электронных устройствах широко используются многообразные *диэлектрические материалы* как для создания функциональных элементов и областей, так и в качестве вспомогательных технических и технологических материалов. Химическая природа этих материалов простирается от несложных оксидов до многокомпонентных композитов, включающих и органические, и неорганические составляющие.

Редкое электронное устройство обходится без диэлектрических элементов, которые в полупроводниковых, магнитных, оптических и других «недиэлектрических» приборах выполняют защитные и изоляционные функции. Так, в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем основным материалом пока остается кремний, и это во многом связано с уникальным сочетанием физико-химических свойств его диэлектрического оксида SiO<sub>2</sub>.

*Оксид кремния* представляет собой широкозонный диэлектрик (ширина запрещенной зоны  $E_g$  равна 8,1 эВ). Величина его собственной электропроводности при комнатной температуре составляет  $10^{-18}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Удельное сопротивление пленок зависит от их чистоты и от наличия дефектов. Значения относительной диэлектрической проницаемости осажденной пленки SiO<sub>2</sub> достигает 10. Диэлектрическая прочность слоя SiO<sub>2</sub> лежит в пределах  $10^6$ – $10^7$  В/м, но она может резко снижаться при наличии в пленке дефектов. SiO<sub>2</sub> склонен к стеклованию и образует аморфные пленки при окислении поверхности кремния, которые характеризуются повышенной однородностью, плотностью, изотропностью,

химической стойкостью в сравнении с оксидными пленками на других полупроводниках. Следует отметить, что наряду с  $\text{SiO}_2$  все большее значение в качестве защитного слоя и диэлектрика для устройств микроэлектроники приобретает  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Диэлектрические пленки, используемые в электронных приборах, должны удовлетворять ряду требований. Требования к электрофизическим свойствам (удельное сопротивление, пробивное напряжение и электрическая прочность (величина напряженности электрического поля, при которой происходит пробой), относительная диэлектрическая проницаемость) имеют специфические отличия для разных случаев применения. А такие свойства, как термическая и химическая стойкость, однородность по толщине и составу, сплошность, плотность, адгезия к подложке, а также технологичность, во всех случаях должны иметь приемлемо высокий уровень.

**Основные дефекты** в пленках  $\text{SiO}_2$ :

1) атомные – это недостаток или избыток ионов кислорода, наличие посторонних примесей и образование ненасыщенных связей на границе  $\text{SiO}_2$ /подложка;

2) протяженные – это поры или каналы в аморфном оксидном слое, включение кристаллических участков, трещины.

Напомним, что *поры* представляют собой пустоты, заполненные газообразными молекулами различного состава (чаще всего состав близок к воздуху). Поры разделяют по размеру (микро-, мезо-, макро-), по форме (цилиндрические, щелевые и т. д.). В экспериментальных исследованиях очень важно учитывать наличие в материале *закрытых* (не связанных с поверхностью твердого тела) и *открытых* (связанных с поверхностью твердого тела) пор. Частным случаем открытых пор являются *сквозные* поры, приводящие к нарушению целостности поверхностных пленок. Защитные пленки (в том числе  $\text{SiO}_2$ ) должны содержать минимальное количество сквозных пор и допустимое количество открытых и закрытых пор.

К настоящему времени разработаны и находят применение различные **способы получения пленок  $\text{SiO}_2$** . Выбор конкретного метода обусловлен требованиями к пленке и технологическими возможностями данного производства. Среди методов получения  $\text{SiO}_2$  можно выделить:

- окисление поверхности кремния (кислородом или водой при температурах 800–1200°C);
- химическое осаждение SiO<sub>2</sub>;
- вакуумное нанесение SiO<sub>2</sub> (при термическом испарении, реактивном напылении, ионно-плазменном напылении и др.).

Наиболее традиционными в технологии кремниевых приборов являются окислительные методы. Однако на заключительных этапах формирования структуры приборов эти методы неприемлемы ввиду их высокой температуры. Нельзя использовать эти методы и в случае формирования SiO<sub>2</sub> на некремниевой поверхности. Для таких целей широко применяются химические методы (при температурах 200–800°C), среди которых есть газофазные и жидкофазные варианты с использованием процессов *пиролиза*, *окисления* или *гидролиза* соединений кремния.

В данной работе исследуются пленки SiO<sub>2</sub>, полученные из растворов кремнийорганических гидролизующихся соединений по так называемой золь-гель технологии, когда процесс получения твердофазного продукта из жидкофазного источника происходит через управляемые стадии золе- и гелеобразования. Такая технология включает этапы:

- 1) приготовление и созревание исходного раствора (например, включающего *тетраэтоксисилан* Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> (20 объемных долей); растворитель *этилацетат* (18 объемных долей); *воду* (10 объемных долей); *катализатор* гидролиза HCl (0,1 объемной доли));
- 2) химическая обработка подложки с целью ее очистки от загрязнений;
- 3) нанесение на подложку пленкообразующего раствора;
- 4) термообработка подложки с целью получения плотного слоя с пониженной дефектностью (например в режиме 100°C – 2 ч; 300–400°C – 1 ч).

Пленки SiO<sub>2</sub>, полученные из растворов гидролизующихся соединений, отличаются высокой прочностью, термостабильностью и могут быть получены из различных кремнийорганических соединений: хлорсиланов, частично замещенных алкоксисоединений, кремнийорганических смол; алкоксисиланов. Кремнийсодержащие соединения используются в виде растворов в полярных органических жидкостях, спиртоводных или ацетоноводных смесях. На основании систематических исследований свойств растворов алкоксисиланов

низких алифатических спиртов было показано, что для получения пленок  $\text{SiO}_2$  наиболее технологичен тетраэтоксисилан (ТЭОС). В растворах пленкообразующих веществ должно соблюдаться оптимальное соотношение исходных основных веществ (ТЭОСа и воды), а также растворителя и катализатора гидролиза. Это должно обеспечить, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза (соответствующих кислот или гидроксидов элементов в виде золя) и, с другой стороны – мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на обрабатываемой поверхности с образованием прозрачной пленки соответствующего гидроксида или оксида (после дегидратации гидроксида).

Растворы ТЭОС можно применять лишь после окончания процесса их созревания, который происходит в 3 стадии:

- 1) сольволиз, или образование промежуточных продуктов взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора;
- 2) частичный гидролиз;
- 3) конденсация продуктов гидролиза.

В результате этих сложных процессов на поверхности подложки осаждается однородный по толщине прозрачный слой полимеризованной кремневой кислоты. Последующая термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и к полному удалению растворителя и органических остатков. И, наконец, после окончательной дегидратации продуктов гидролиза образуются прозрачные пленки нерастворимых оксидов, прочно соединенные хемосорбционными связями с поверхностью. Толщина получаемой пленки от 5–10 нм до 2–5 мкм.

Температура термической обработки пленки созревшего кремнийорганического раствора оказывает существенное влияние на дефектность получаемых покрытий  $\text{SiO}_2$ . Так, по данным ряда исследователей, увеличение температуры отжига от 20 до 900°C приводит к увеличению плотности пленок  $\text{SiO}_2$  от 1,8 до 2,4 г/см<sup>3</sup>. При этом плотность пленки, полученной золь-гель методом, достигала плотности термической пленки уже при температуре отжига 450°C. Вероятно, уплотнение пленок происходит за счет реакции конденсации силанольных групп  $\text{Si} - \text{OH}$  с выделением  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , а также за счет реструктуризации пленки.

**Контроль дефектности диэлектрических пленок** может быть произведен целым рядом методов. Минимальный размер выявляемых сквозных пор, то есть чувствительность этих методов, заметно отличается и составляет:

- 1) в методах травления (газофазное и жидкофазное выявление ямок травления) – 0,05 мкм;
- 2) в электронной микроскопии – 0,005 мкм;
- 3) в оптической микроскопии – 0,1 мкм;
- 4) в методе короткого замыкания (замыкание дефектной структуры пленки напыленным алюминием) – 0,3 мкм;
- 5) в электрохимических методах (метод вольтамперных характеристик (ВАХ), декопирования пор гальванически осажденной медью) – 0,1 мкм;
- б) в электрографическом методе (локальное засвечивание фоточувствительного слоя в местах протекания тока) – 0,1 мкм.

Среди достоинств *электрохимического* (как, впрочем, и электрографического) метода можно отметить то, что он является неразрушающим (в отличие от методов 1 и 4), удобным и недорогостоящим по материалам, оборудованию и трудозатратам (в отличие от метода 2), а также имеет четкие количественные критерии оценки дефектности (в отличие от метода 3).

Электрохимический метод оценки дефектности защитных пленок позволяет оперативно выявить в диэлектрической пленке наличие сквозных пор, которые при значительном количестве вызывают нарушение функциональных свойств электронного устройства.

Для определения дефектности пленок электрохимическим методом формируется многослойная структура подложка-диэлектрическая пленка-раствор электролита (ПДЭ-структура), представленная на рис. 3.1. Между подложкой и электролитом подается регулируемое постоянное смещение (0÷20 В). Если электролит проникает в поры, то ПДЭ-структура замыкается и в ней протекает электрический ток. Вольтамперная характеристика (ВАХ) ПДЭ-структуры в зависимости от размера присутствующих в пленке

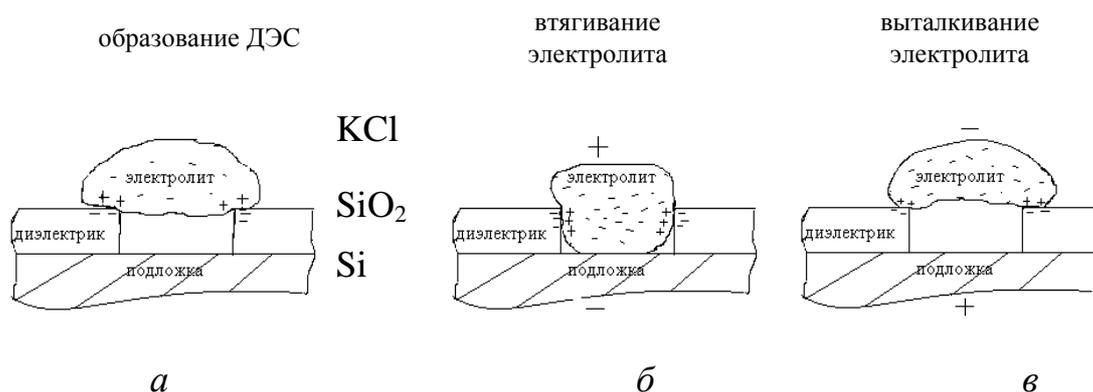


Рис. 3.1. Схемы ПДЭ-структуры без смещения (а), при прямом (б) и обратном (в) смещении в случае диаметра пор в пленке менее 1 мкм

пор может иметь симметричный или асимметричный вид аналогично ВАХ вентильного устройства (рис. 3.2).

Процессы, обуславливающие выпрямляющий характер ВАХ в ПДЭ-структуре, имеют не электронную, а электрокапиллярную природу. Рассмотрим границу раздела раствор – диэлектрик (рис. 3.1, а) в ПДЭ-структуре, где образуется двойной электрический слой (ДЭС) вследствие адсорбции ионов раствора на поверхности диэлектрика. Полярность этого ДЭС соответствует правилу Коэна (тело с большей диэлектрической проницаемостью заряжается положительно). Таким образом, слой раствора имеет положительный знак заряда, так как у большинства применяемых твердотельных диэлектрических пленок относительная диэлектрическая проницаемость (порядка 4–10) много меньше, чем у водных растворов (около 80).

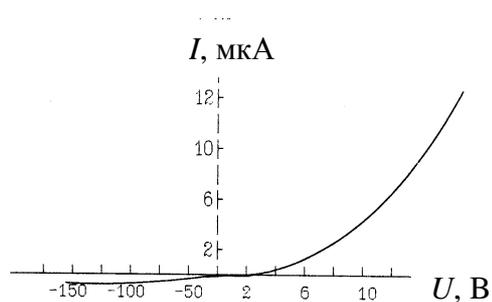


Рис. 3.2. ВАХ ПДЭ-структуры асимметричного вида

Электрическая емкость образующегося на границе диэлектрик – электролит двойного слоя может достигать  $1\text{--}20 \text{ мкФ/см}^2$ , что много больше, чем емкость, возникающая между каплями электролита и полупроводниковой подложкой. Поэтому внешнее напряжение не может существенно изменить ни величину, ни знак заряда в двойном слое. В зависимости от полярности внешнего напряжения на каплю раствора действуют силы, стремящиеся либо втянуть ее в поры диэлектрика (рис. 3.1, б), либо вытолкнуть ее (рис. 3.1, в). В первом случае в измерительной цепи протекает ток с определенного порога напряжений, необходимого для втягивания капли, а во втором – ток практически не протекает. Таким образом, ВАХ имеет неомический выпрямляющий вид при размерах пор, достаточно малых для проявления электрокапиллярных явлений.

Количественные оценки пористости пленки включают в себя определение *плотности* пор, то есть их среднего числа на единицу поверхности, а также оценку *среднего диаметра* пор. Если плотность пор не превышает  $100 \text{ шт/см}^2$ , то она может быть определена визуально или с помощью микроскопа. Для определения количества пор можно использовать микроскопическое наблюдение центров

газовыделения при прямом смещении ПДЭ-структуры. Возможно проведение декопирования пор с помощью осаждения металлов в местах сквозных дефектов при катодной поляризации подложки. Для этих целей удобно использовать осаждение в порах меди, которая контрастно наблюдается в оптическом микроскопе на поверхности диэлектрической пленки. Зная плотность пор, можно рассчитать средний ток на одну пору, а затем, задавшись удельной проводимостью электролита в порах и толщиной оксида, определить их средний диаметр.

На практике используют другой довольно простой способ оценки среднего диаметра пор. При этом выделяют 3 интервала размеров пор: 1) 10–100 нм; 2) 100–1000 нм; 3) > 1 мкм.

Значительные токи при обратном смещении ПДЭ-структуры, то есть симметричный характер ВАХ, однозначно указывают на существование в диэлектрической пленке относительно больших сквозных пор диаметром 1 мкм и более (3-й интервал). Дальнейшее уточнение среднего диаметра пор (различие между порами из интервалов 1 и 2, для которых характерны асимметричные ВАХ), может быть произведено по зависимости прямого тока ПДЭ-структуры от концентрации электролита (КСI). Если диаметр пор не превосходит 100 нм, то прямой ток ПДЭ-структуры слабо (сублинейно) зависит от концентрации КСИ. Это объясняется тем, что электропроводность пограничного слоя электролита, непосредственно прилегающего к диэлектрику, очень высока по причине значительной концентрации в этом слое катионов согласно полярности образующегося двойного слоя (рис. 3.1). В качестве этих катионов в водных растворах согласно представлениям коллоидной химии в основном выступают ионы  $H^+$ , подвижность которых в несколько раз выше, чем у любых других ионов. Таким образом, электропроводность раствора в тонких капиллярах, где электролит фактически состоит из двух пограничных суперпроводящих слоев, максимальна, и она мало зависит от концентрации соли в объеме электролита. При увеличении диаметра капилляров (сквозных пор) свыше 100 нм относительный вклад пограничного слоя в общую электропроводность раствора резко сокращается и электропроводность раствора в капиллярах определяется концентрацией электролита. Наблюдается близкая к линейной зависимость между прямым током ПДЭ-структуры и концентрацией КСИ.

## Описание установки

Схема для получения ВАХ ПДЭ-структуры, включающей исследуемую защитную диэлектрическую пленку, представляет собой электрохимическую цепь электролизного типа. Эта цепь собирается из следующих элементов (рис. 3.3):

1) *исследуемый образец*, включающий *диэлектрическую пленку SiO<sub>2</sub>* 3, *полупроводниковую подложку n-Si* 4, *электродный платиновый слой* 5, к которому с помощью *припоя 6* припаян провод для подключения подложки в электрохимическую цепь;

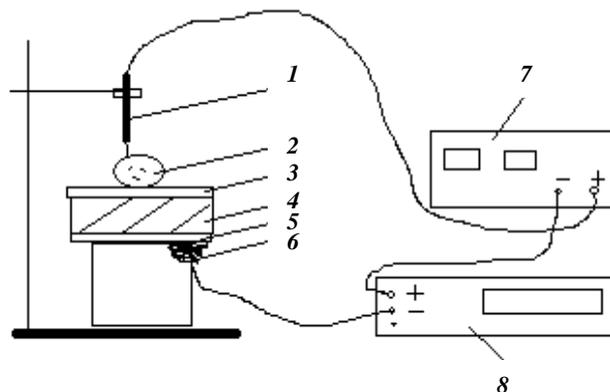


Рис. 3.3. Схема электрохимической цепи для снятия ВАХ ПДЭ-структуры

2) *электролит* в виде капли 2 соответствующего раствора (КСI или CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для разных вариантов работы);

3) *платиновый электрод 1*, в качестве противоэлектрода в электрохимической цепи;

4) *источник постоянного тока 7* (марки Б 5-48);

5) *универсальный вольтметр 8* (марки В 7-40/5).

При выполнении работы необходимо учитывать следующие требования:

– строго соблюдать полярность подключения ПДЭ-структуры в каждом случае измерений;

– источник постоянного тока включать в цепь только после установки требуемых ( $\neq 0!$ ) значений тока и напряжения на барабанных задатчиках;

– следить, чтобы источник постоянного тока работал в режиме стабилизации напряжения (светится индикатор «напряжение»);

– не подвергать никаким механическим воздействиям платиновый электрод;

– аккуратно обращаться с подложкой во избежание ее загрязнения, отсоединения измерительного провода и разламывания.

## Выполнение работы

По заданию преподавателя выполняется один из трех вариантов исследований.

### **Вариант 1. Оценка плотности дефектов в пленке $\text{SiO}_2$ .**

1. Подготовка ПДЭ-структуры (очистка поверхности органическими растворителями, выбор области исследования, контроль поверхности пластины в оптическом микроскопе).

2. Подготовка электрохимической цепи в соответствии с видом измерений (рис. 3.3).

3. Нанесение капли электролита ( $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) на поверхность подложки и измерение ее диаметра  $d_k$  (для пересчета величины тока в плотность тока).

4. Снятие ВАХ ПДЭ-структуры при прямом и обратном смещении в диапазоне напряжений 0–9 В с шагом 0,5 В (таблица).

Таблица

**Данные измерения ВАХ ПДЭ-структуры**

№ образца и $d_k$ , мм	Напряжение, В	Токовые характеристики			
		прямые смещения		обратные смещения	
		ток, А	плотность тока, $\text{А/см}^2$	ток, А	плотность тока, $\text{А/см}^2$
1	2	3	4	5	6

5. Проведение поляризации ПДЭ-структуры в режиме прямых смещений 5–7 В. Процесс декопирования дефектов осаждающейся медью периодически контролируется под микроскопом. Поляризация заканчивается при достижении хорошо различимого декопирования пор в пленке.

6. Подсчет числа выявленных пор в поле оптического микроскопа и определение плотности пор с учетом площади поля наблюдения при соответствующем увеличении.

7. Повторение эксперимента для других областей данной подложки.

8. Обработка результатов. Представляются и анализируются ВАХ (в виде зависимостей плотности тока от напряжения), а также данные о равномерности распределения дефектов по поверхности пленки в виде плановой схемы.

### **Вариант 2. Изучение размерности пор в пленке $\text{SiO}_2$ .**

1. Подготовка ПДЭ-структуры (очистка поверхности органи-

ческими растворителями, выбор области исследования, контроль поверхности пластины в оптическом микроскопе).

2. Подготовка электрохимической цепи в соответствии с видом измерений (рис. 3.3).

3. Нанесение капли электролита (насыщенный раствор KCl) на поверхность подложки и измерение ее диаметра  $d_k$  (для пересчета величины тока в плотность тока).

4. Снятие ВАХ ПДЭ-структуры при прямом и обратном смещении в диапазоне напряжений 0–9 В с шагом 0,5 В (заполняется таблица данных).

5. Получение ВАХ при прямом смещении с использованием разбавленных растворов KCl (кратность разбавления 2, 5, 10, 20, 50) в той же области пленки.

6. Обработка результатов. Графически представляются полная ВАХ ПДЭ-структуры, ВАХ в разбавленных растворах, а также график зависимости плотности тока ПДЭ-структуры от концентрации KCl (моль/л) с учетом растворимости соли в воде при температуре эксперимента. По результатам исследований оценивается средний размер пор в данной пленке.

### ***Вариант 3. Влияние режима термообработки на дефектность защитных пленок.***

1. Подготовка ПДЭ-структуры (очистка поверхности органическими растворителями, выбор области исследования, контроль поверхности пластины в оптическом микроскопе).

2. Подготовка электрохимической цепи в соответствии с видом измерений (рис. 3.3).

3. Нанесение капли электролита  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  на поверхность подложки и измерение ее диаметра  $d_k$  (для пересчета величины тока в плотность тока).

4. Снятие ВАХ ПДЭ-структуры при прямом и обратном смещении в диапазоне напряжений 0–9 В с шагом 0,5 В (заполняется таблица данных).

5. Измерения по пунктам 1–4 для образцов, полученных в различных технологических режимах, а именно при различных температурах отжига.

6. Обработка результатов. Представляются ВАХ (в виде зависимостей плотности тока от напряжения) для различных образцов, и определяется последовательность ряда повышения температуры

термообработки пленок.

### **Контрольные вопросы**

1. Требования, предъявляемые к защитным диэлектрическим пленкам. 2. Основные свойства  $\text{SiO}_2$ . 3. Общая характеристика методов получения пленок  $\text{SiO}_2$ . 4. Физико-химические процессы и технологические особенности получения  $\text{SiO}_2$  из растворов гидролизующихся соединений. 5. Характеристика методов изучения дефектности защитных диэлектрических пленок. 6. Физико-химические основы и возможности электрохимического метода исследования диэлектрических пленок. 7. Определение плотности и среднего диаметра пор в диэлектрических пленках электрохимическим методом.

### **Литература**

1. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: учеб. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – С. 225–226.

2. Мурашкевич, А.Н. Получение пленок  $\text{SiO}_2$  золь-гель методом и их свойства / А.Н. Мурашкевич, Т.В. Камлюк, И.М. Жарский // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 92–107.

3. Фогель, В.А. Электрохимический метод контроля защитных пленок / В.А. Фогель // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 1971. – Вып. 1 (58). – С. 87–93.

### **Лабораторная работа № 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Цель работы: знакомство со спектрофотометрическим методом изучения коллоидных систем, определение ширины запрещенной зоны и геометрических параметров полупроводниковой дисперсной фазы CdS.

### **Теоретические сведения**

Современный этап развития материаловедения, связанного с созданием новых электронных и длинного ряда других устройств, невозможно себе представить без **наноматериалов**. Под этим термином понимают материалы и структуры с размером элемента неоднородности (например, размером кристаллита или толщиной пленки) такого же порядка, как характерный размерный параметр того или иного физического явления (например, длина волны излучения или длина свободного пробега носителей заряда). Реальными наноразмерными объектами могут быть наноструктурированные поликристаллические пленки и порошки, многослойные монокристаллические гетероструктуры, кластеры, и другие объекты органической и неорганической природы. Эти объекты могут быть однофазными или многофазными, то есть композиционными.

Основой существенного изменения свойств в наноструктурированных твердых телах является представление о решающей роли многочисленных поверхностей в наноматериалах. Размер элемента структуры в них составляет 1–100 нм. Верхний предел этого диапазона принят достаточно условно и вытекает из технически интересных возможностей изменения физико-механических свойств наноматериалов (например, прочности, твердости, коэрцитивной силы и других) при уменьшении размера зерна ниже 100 нм. Нижний предел указанного диапазона ограничен критическим размером элемента кристаллической решетки, в пределах которого сохраняются все присущие данному типу кристаллов элементы симметрии. Например, если кристалл имеет объемноцентрированную решетку, то такой критический размер равен трем координационным сферам, то есть для Fe это величина около 0,5 нм, для Ni – 0,6 нм.

Низкоразмерные или наноразмерные твердотельные структуры являются главным объектом исследования и применения в нанoeлектронике. По крайней мере, один размер в таких структурах предполагается равным нулю. Однако реальный физический мир состоит из трехмерных объектов. Так, например, когда мы конструируем плоскость из атомов, наименьшая толщина, которую можно реализовать, это не нуль, а толщина, соответствующая диаметру одного атома, что составляет величину порядка  $10^{-10}$  м.

Таким образом, реальные структуры с размерностью меньше трех не являются таковыми в прямом геометрическом смысле. Они называются так, поскольку имеют размер в одном, двух или трех направлениях меньше определенного критического значения, ниже которого физические свойства структуры становятся виртуально независимыми от этого размера. Свойства низкоразмерных структур существенно отличаются от свойств объемных (трехмерных) материалов, из которых эти структуры сформированы. Это происходит, когда размер структуры уменьшается до нанометровых величин.

В наноразмерных материалах доминирующими являются *квантово-механические* (то есть волновые) явления и закономерности, что определяет их электронные, оптические и другие свойства. В таких квантоворазмерных структурах (или частицах) в роли характерной физической длины, то есть длины, с которой сравнивают размеры образца, выступают квантовые, а не классические величины. Для электронов в твердом теле такой длиной является длина волны де Бройля. Если характерный геометрический размер (например, толщина активного слоя  $d$ ) соизмерим или меньше длины волны де Бройля для электрона, то проявляются эффекты размерного квантования, то есть характер квантования энергии электрона, ее величина зависят не только от природы объекта, но и от его размеров. Это значит, что энергией уровней и волновыми функциями электронов можно управлять, изменяя размеры объекта (например, активного слоя или размера зерна).

Например, нанoeлектронный объект современной полупроводниковой электроники обычно состоит из набора квантовых ям и потенциальных барьеров. В такой системе добавление лишь одного электрона существенно меняет энергетическое состояние (диаграмму) системы в целом. Каждый наноструктурированный элемент системы (например, отдельный слой гетероструктуры) является многофункциональным и способен выполнять сложные динамические функции.

Создание наноструктур и наноматериалов стало возможным благодаря развитию *нанотехнологий*. В нанотехнологиях электронных полупроводниковых устройств функциональные элементы и их комбинации создаются не так, как в *микроэлектронной* технологии, поскольку в нанотехнологиях используется присущая молекулам и атомам «склонность» к образованию определенных

структур атомарных размеров. Нанотехнология синтезирует элементы путем упорядоченной «сборки» конструкций из отдельных атомов, доводя до минимума количество вещества, необходимого для формирования элемента с заданными функциями. Классический пример получения нанообъекта с помощью атомной инженерии приведен на рис. 4.1. Чтобы овладеть технологией изготовления наноструктур, необходимо оперировать размерами, сравнимыми с расстоянием между атомами, то есть в нанометровом диапазоне, что в 1000 раз меньше размеров, привычных, например, для современной микроэлектроники. Возможность формировать наноразмерные структуры при изготовлении, например, полупроводниковых приборов появилась с развитием традиционных методов изготовления, и в первую очередь таких, как химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография. Реальные возможности создания твердотельных наноструктур значительно расширились с применением сканирующих точечных зондов и саморегулирующихся процессов.

В современной технике наиболее широкое применение наноструктур реализовано в области электронных устройств. Вместе с тем создание наноструктурированных материалов как научно-техническая методология используется во многих сферах для повышения эффективности функционирования различных устройств и изделий. Нанодисперсность объектов позволяет значительно увеличить площадь поверхности функциональных фаз или активных границ раздела фаз, что очень важно, например, в фотокатализе.

*Фотокатализ* – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий. Фотокатализ

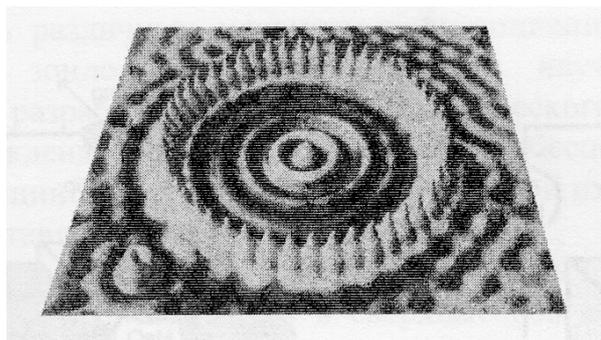


Рис. 4.1. Изображение искусственного коралла, созданного из 48 атомов Fe на подложке Cu (111) с помощью сканирующего туннельного микроскопа

применяется в целом ряде процессов, в том числе для получения водорода из воды и водных растворов. В основном в качестве фотокатализаторов используются полупроводниковые материалы в виде простых полупроводников, халькогенидов класса  $A^{II}B^{VI}$  и ряда оксидов, которые обеспечивают эффективное поглощение фотонов в соответствующем диапазоне спектра электромагнитного излучения с генерацией носителей заряда.

Образовавшиеся носители принимают участие в окислительно-восстановительных процессах на поверхности полупроводника. Природа катализатора выбирается исходя из соответствия параметров зонной структуры (энергии потолка валентной зоны (ВЗ), дна зоны проводимости (ЗП) и ширины запрещенной зоны (ЗЗ)) окислительно-восстановительным потенциалам соответствующих катализируемых процессов (рис. 4.2). При этом положение дна и потолка разрешенных зон определяет возможность катализа соответствующих реакций окисления и восстановления, а ширина ЗЗ – длину волны активирующего оптического излучения.

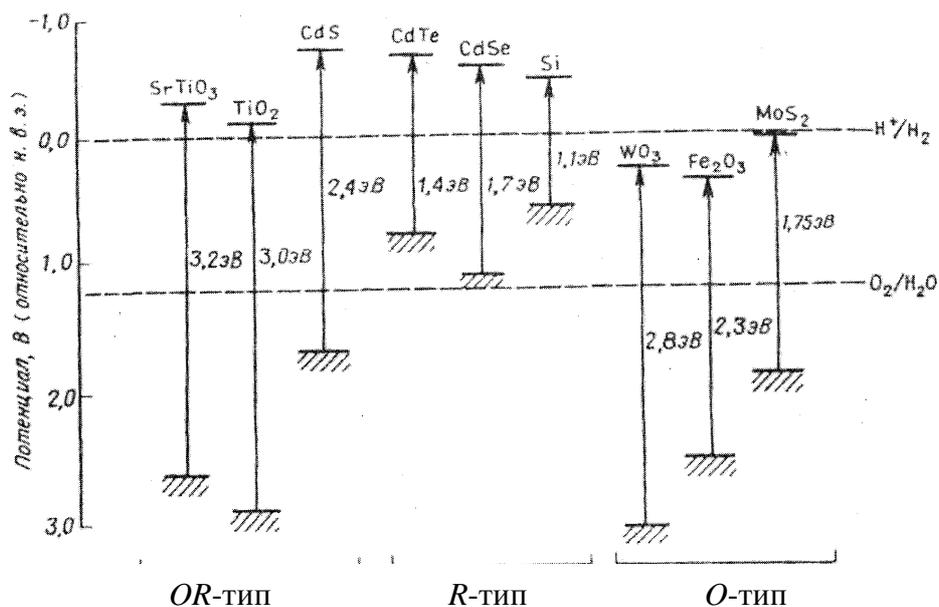


Рис. 4.2. Энергетические уровни дна ЗП и потолка ВЗ для ряда полупроводников в водных растворах (при pH=0) в сравнении с потенциалами выделения водорода ( $H^+/H_2$ ) и кислорода ( $O_2/H_2O$ )

Для процесса фотокаталитического выделения водорода при разложении воды предпочтительными характеристиками обладают

CdS и TiO<sub>2</sub> (рис. 4.2). При этом CdS обладает высокой активностью, но подвергается фотодеградациии в результате окислительно-восстановительных процессов с участием S<sup>2-</sup> (особенно в водной среде), а TiO<sub>2</sub> – устойчив, но имеет пониженную фотоактивность.

Недостатком суспензионных фотокатализаторов на основе CdS является то, что для их эффективного функционирования необходимо интенсивное перемешивание реакционных смесей, к тому же суспензионные катализаторы рассеивают значительную часть светового излучения, поступающего в реактор. Указанных недостатков лишены наноразмерные фотокатализаторы в виде коллоидных растворов, включающих наночастицы полупроводника.

В качестве исследуемых нанообъектов в данной работе предлагаются нанодисперсные частицы полупроводника CdS (тип A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>), которые являются составляющим компонентом коллоидного раствора. Коллоидный раствор не является истинным, то есть гомогенным, а представляет собой ультрамикроретерогенную систему, в которой сплошной *дисперсионной средой* является вода, а твердотельной *дисперсной фазой* – частицы полупроводника размером 1–100 нм. Такие водные коллоидные системы называют *гидрозолями*. Важной отличительной особенностью зольей в сравнении, например, с *суспензиями*, то есть *микроретерогенными* коллоидными системами (размер частиц 0,1–10 мкм), является то, что в них дисперсная фаза состоит в основном из поверхностных атомов. Коллоидное состояние дисперсной фазы в зольях является причиной ее существенных отличий от свойств дисперсной фазы в суспензиях, где твердотельные диспергированные частицы фактически обладают свойствами объемного тела.

В данной работе предполагается определение ряда параметров для нанодисперсной фазы CdS на основе спектров оптического поглощения коллоидных растворов. Возможность таких исследований для данной коллоидной системы появляется благодаря достаточно интенсивной желтой окраске коллоидных растворов CdS, что указывает на поглощение в материале фотонов видимого диапазона оптического спектра (400–760 нм). При этом золь оказывается окрашенным в цвет, дополнительный к поглощенному (например, поглощая синюю часть видимого диапазона (435–480 нм), золь оказывается желтым). Интенсивность окраски коллоидных растворов зависит от концентрации частиц (согласно закону Бугера –

Ламберта – Бера) и их дисперсности. Но в данной лабораторной работе используется другая методика получения сведений о геометрических размерах поглощающей дисперсной фазы золя. Эта методика позволяет оценить такие параметры дисперсной фазы, как ширина запрещенной зоны частиц CdS ( $E_g$ ), средний размер ( $R$ ) и число агломерации наночастиц CdS ( $N$ ), отражающее количество формальных молекул CdS в агломерате средних размеров.

Для определения значения ширины запрещенной зоны полупроводника используется метод экстраполяции края полосы поглощения на ось абсциссы (рис. 4.3). Краем полосы поглощения

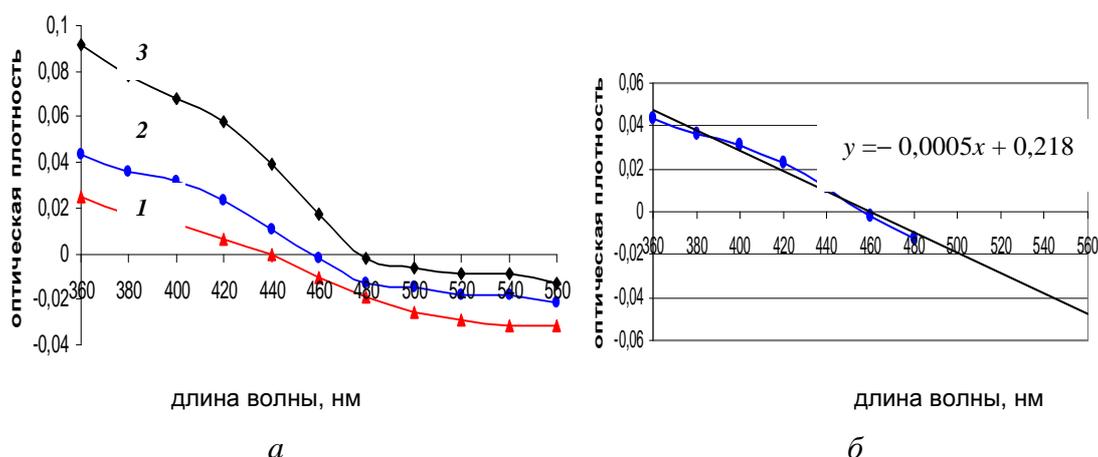


Рис. 4.3. Общий вид спектров поглощения коллоидных растворов CdS (а) с различным содержанием желатины (г/л): 1 –  $4,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $2,3 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $0,42 \cdot 10^{-3}$  и экстраполяция края полосы поглощения ( б (для линии 2 на рис. 4.3, а))

называют участок резкого увеличения оптической плотности на спектре оптического поглощения полупроводника. Такой резкий скачок на спектре обусловлен реализацией переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости (аналогично переходу 2 на рис. 2.1) в результате интенсивного поглощения полупроводником фотонов соответствующей энергии (порядка  $E_g$ ).

Следует отметить, что энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно намного превосходит энергию межзонного перехода в соответствующем макроскопическом полупроводнике. Следовательно, при переходе от молекулы к полноценному кристаллу должна существовать область размеров твердотельного объекта, в которой происходит плавное уменьшение

величины  $E_g$  вплоть до значений, характерных для объемного твердого тела. Для полупроводников такой переход наблюдается в нанометровом диапазоне размера частиц.

Для установления количественной связи между размером наноструктурированных частиц  $R$  и энергией межзонного возбуждения электрона  $E$  в такой частице предложено приближение эффективных масс. В этой модели используется соотношение неопределенностей Гейзенберга и параболический дисперсионный закон для электрона с введением вместо массы покоя эффективной массы электрона.

$$E = \frac{h^2}{8\mu R^2}, \quad (4.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · с;  $\mu$  – приведенная эффективная масса фотогенерированных зарядов.

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (4.2)$$

где  $m_e^* = 0,21m_e$ ,  $m_h^* = 0,80 m_e$  – эффективные массы электронов и дырок в CdS;  $m_e$  – масса покоя электрона ( $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг).

Таким образом, определив по спектрам оптического поглощения энергию возбуждения электрона и оценив разность величин  $E_g$  наночастиц и массивного кристалла (для CdS – 2,4 эВ)  $\Delta E_g$ , рассчитывают средний радиус  $R$  наночастиц полупроводника.

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}}. \quad (4.3)$$

Число агломераций наночастиц CdS  $N$  в приближении их сферической формы можно оценить по формуле (4.4).

$$N = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\rho N_A}{M}, \quad (4.4)$$

где  $\rho$  – плотность материала (для CdS –  $4,82 \cdot 10^3$  кг · м<sup>-3</sup>);  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $M$  – молярная масса CdS.

### Описание установки

Спектры поглощения коллоидных растворов регистрируют на спектрофотометре СФ-26 (рис. 4.4), который предназначен для измерения коэффициента пропускания жидких и твердых веществ в области спектра оптического излучения в диапазоне длин волн 186–1100 нм. Измерения производятся по методу электрической автокомпенсации.

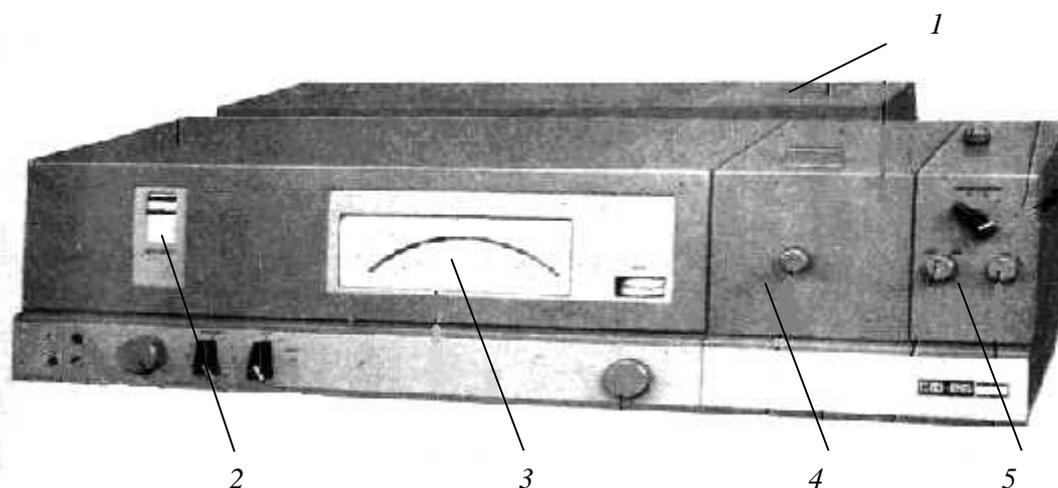


Рис. 4.4. Общий вид спектрофотометра СФ-26

Спектрофотометр содержит блок осветителей с источниками излучения *1* и стабилизатором, монохроматора *2* с измерительным прибором *3*, кюветное отделение *4*, камеру *5* с фотоприемниками и усилителем. В исследованиях при необходимости используется один из двух источников сплошного спектра: дейтериевая лампа – для работы в области спектра от 186 до 350 нм или лампа накаливания – для работы в области от 340 до 1100 нм. Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм путем переключения зеркального конденсора в оправе рукояткой на блоке источников *1*.

При снятии спектров необходимое значение длины волны излучения задается на монохроматоре *2* при вращении соответствующей рукоятки обязательно в сторону *увеличения* длин волн. Регулированием щели на измерительном приборе *3* устанавливается режим 100%-ного пропускания на контрольном образце, в качестве которого обычно принимается свободное гнездо держателя в кюветном отделении *4*. Величина коэффициента пропускания отсчитывается по шкале измерительного прибора, отградуированной в процентах пропускания или единицах

оптической плотности. Все измерения производятся с *закрытым кюветным отделением*. Следует помнить, что в спектрофотометре используются два приемника излучения камеры 5 для коротковолнового (помечен буквой «Ф») и длинноволнового (помечен буквой «К») диапазонов оптического излучения.

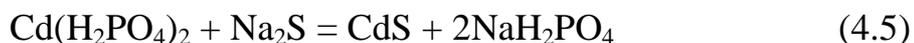
Для исследования коллоидных растворов CdS применяются прямоугольные кюветы из кварцевого стекла для слоя жидкости толщиной около 5 мм (указана на кювете). Наполнение цилиндрических кювет исследуемой жидкостью производится на подкладке до образования выпуклого мениска, касающегося уровневой черты на кювете. Кювета считается хорошо заполненной, если в ней нет пузырьков воздуха. Наполненную кювету осторожно снимают с подкладки и устанавливают в держатель кюветного отделения спектрофотометра.

### Выполнение работы

В работе исследуется влияние содержания желатины на геометрические параметры дисперсной фазы.

1. Подготовка к работе спектрофотометра (проверка правильности установки источника и приемника излучения, исходного положения рукояток, прогрев прибора в течение 30 мин).

2. Приготовление коллоидных растворов для исследований. При отсутствии готовых образцов коллоидные растворы (3 образца) готовят сливанием эквимольных количеств раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,1 моль/л) и раствора  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л), содержащего в качестве стабилизатора желатину (вводится в виде 0,05%-ного раствора до достижения концентрации  $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при непрерывном помешивании. Формирование коллоидных частиц CdS при сливании исходных растворов происходит по ионно-обменной реакции с образованием *прозрачного* раствора, окрашенного в *желтый* цвет.



3. Снятие спектра поглощения определенного раствора в диапазоне длин волн 350–600 нм с шагом 25–50 нм с использованием шкалы пропускания.

4. Повторение эксперимента для коллоидных систем с другим содержанием желатины (или других компонентов).

5. Обработка полученных результатов включает:

– построение спектров поглощения в виде зависимости оптической плотности от длины волны (на общем графике);

– определение ширины запрещенной зоны  $E_g$  наночастиц методом экстраполяции края полосы поглощения до пересечения с осью абсциссы (с учетом соотношения (4.6), а также заряда электрона для пересчета энергии из джоулей в электронвольты);

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad (4.6)$$

– расчет смещения края поглощения  $\Delta E_g$  от значения  $E_g$ , характерного для объемного материала (для CdS  $E_g = 2,4$  эВ), и параметров  $R$  и  $N$  дисперсной фазы CdS с использованием уравнений (4.2)–(4.4) и сведений, приведенных в теоретической части работы;

– внесение полученных экспериментально-расчетных данных в нижеприведенную таблицу и их анализ с учетом различного содержания стабилизатора (и в соответствующих случаях других компонентов) в коллоидном растворе.

Таблица

**Параметры дисперсной фазы CdS в коллоидных растворах**

№ раствора	Концентрация желатины (и других компонентов), г/л	$E_g$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$R$ , нм	$N$ , шт
1	2	3	4	5	6

### Контрольные вопросы

1. Физические особенности наноструктурированных материалов и наноразмерных структур (понятие о квантоворазмерных объектах, особенностях явлений в них). 2. Основные технологические подходы к получению наноструктурированных объектов. 3. Использование полупроводников для фотокаталитических процессов (основные процессы на поверхности полупроводника, природа используемых материалов). 4. Коллоидные системы и растворы (основные понятия, получение коллоидных растворов CdS). 5. Определение параметров наноразмерной полупроводниковой дисперсной фазы коллоидных растворов с помощью спектров оптического поглощения.

## Литература

1. Щука, А.А. Электроника: учеб. пособие / А.А. Щука. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – С. 475–487.
2. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – С. 13–19.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: учеб./ Ю.Г. Фролов.– М.: Химия, 1982. – С. 10–15, 265–267.
4. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: учеб. / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2001. – С. 173–178.
5. Раевская, А.Е. Оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, стабилизированных полифосфатом натрия, и их поведение при импульсном фотовозбуждении / А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // Теорет. и эксперимент. химия. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 153–159.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Дифракционные индексы плоскостей на рентгенограммах кубических решеток

$\Sigma H^2$	<i>hkl</i>		
	Тип ячейки		
	P	I	F
1	100	–	–
2	110	110	–
3	111	–	111
4	200	200	200
5	210	–	–
6	211	211	–
8	220	220	220
9	221	–	–
10	310	310	–
11	311	–	311
12	222	222	222
13	320	–	–
14	321	321	–
16	400	400	400
17	410	–	–
18	330	330	–
19	331	–	331
20	420	420	420
21	421	–	–
22	332	332	–
24	422	422	422
25	430	–	–
26	431	431	–
27	333	–	333
29	432	–	–

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Зависимость величины термоЭДС (в мВ) термопары хромель-алюмель от температуры горячего спая (при температуре холодного спая 0°C)\*

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,40	0,44	0,48	0,52	0,56	0,60	0,64	0,68	0,72	0,78
20	0,80	0,84	0,88	0,92	0,96	1,00	1,04	1,08	1,12	1,16
30	1,20	1,24	1,28	1,32	1,36	1,41	1,45	1,49	1,53	1,57
40	1,61	1,65	1,69	1,78	1,77	1,82	1,86	1,90	1,94	1,98
50	2,02	2,06	2,10	2,14	2,18	2,23	2,27	2,31	2,35	2,39
60	2,43	2,47	2,51	2,56	2,60	2,64	2,68	2,72	2,77	2,81
70	2,85	2,89	2,93	2,97	3,01	3,06	3,10	3,14	3,18	3,32
80	3,26	3,30	3,34	3,39	3,43	3,47	3,51	3,55	3,60	3,64
90	3,68	3,72	3,76	3,81	3,85	3,89	3,93	3,97	4,02	4,06
100	4,10	4,14	4,18	4,22	4,26	4,31	4,35	4,39	4,43	4,47
110	4,51	4,55	4,59	4,63	4,67	4,72	4,76	4,80	4,84	4,88
120	4,92	4,96	5,00	5,04	5,08	5,13	5,17	5,21	5,25	5,29
130	5,33	5,37	5,41	5,45	5,49	5,53	5,57	5,61	5,65	5,69
140	5,73	5,77	5,81	5,85	5,89	5,93	5,97	6,01	6,05	6,09
150	6,13	6,17	6,21	6,25	6,29	6,33	6,37	6,41	6,45	6,49
160	6,53	6,57	6,61	6,65	6,69	6,73	6,77	6,81	6,85	6,89
170	6,93	6,97	7,01	7,05	7,09	7,13	7,17	7,21	7,25	7,29
180	7,33	7,37	7,41	7,45	7,49	7,53	7,57	7,61	7,65	7,69
190	7,73	7,77	7,81	7,85	7,89	7,93	7,97	8,01	8,05	8,09
200	8,13	8,17	8,21	8,25	8,29	8,33	8,37	8,41	8,45	8,49
210	8,53	8,57	8,61	8,65	8,69	8,73	8,77	8,81	8,85	8,89
220	8,93	8,97	9,01	9,05	9,09	9,14	9,18	9,22	9,26	9,30
230	9,34	9,38	9,42	9,46	9,50	9,54	9,58	9,62	9,66	9,71
240	9,74	9,78	9,82	9,86	9,90	9,95	9,99	10,03	10,07	10,11
250	10,15	10,19	10,23	10,27	10,31	10,35	10,40	10,44	10,48	10,52
260	10,56	10,60	10,64	10,68	10,72	10,77	10,81	10,85	10,89	10,93
270	10,97	11,01	11,05	11,09	11,13	11,18	11,22	11,26	11,30	11,34
280	11,38	11,42	11,46	11,51	11,55	11,59	11,63	11,67	11,72	11,76
290	11,90	11,84	11,88	11,92	11,96	12,01	12,05	12,09	12,13	12,17
300	12,21	12,25	12,29	12,33	12,37	12,42	12,46	12,50	12,54	12,58

\*При отличии (повышении) температуры холодного (внешнего) спая термопары от 0°C следует ввести поправку, отражающую реальную (пониженную) разность температур в термопаре.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<i>Лабораторная работа № 1. Изучение структурных особенностей материалов электронной техники . . . . .</i>	4
. . . . .	
<i>Лабораторная работа № 2. Изучение температурной зависимости электропроводности металлических и полупроводниковых материалов . . . . .</i>	16
. . . . .	28
<i>Лабораторная работа № 3. Исследование дефектности защитных диэлектрических пленок . . . . .</i>	38
.	49
<i>Лабораторная работа № 4. Исследование полупроводниковых нанодисперсных материалов . . . . .</i>	50
. . . . .	
Приложение 1 . . . . .	
Приложение 2 . . . . .	

## **ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Составитель **Богомазова** Наталья Валентиновна

Редактор Р.М. Рябая

Подписано в печать 14.05.2007. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,1.

Тираж 50 экз. Заказ .

Учреждение образования «Белорусский государственный  
технологический университет». 220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.