

Министерство образования Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра автоматизации механосборочного производства

621.38(07)  
К171

**Каленик Д.В.**

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ**

Учебное пособие

Часть 2

Под редакцией М.М.Тверского

Челябинск  
Издательство ЮУрГУ  
2002

УДК[621.38:620.22](075.8)+621.382.002.2(075.8)

Каленик Д.В. Технология материалов электроники: Учебное пособие/ Под ред. М.М. Тверского. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002.—Ч. 2. — 139 с.

В пособии рассмотрены вопросы технологии различных материалов, применяющихся в электронике и микроэлектронике. Из-за большого объема излагаемого материала пособие разбито на две части. В первой части рассмотрены некоторые общие вопросы материаловедения и технология полупроводниковых материалов. Во второй части рассмотрены вопросы технологии магнитных, проводниковых материалов, в том числе сверхпроводников, а также активные и пассивные диэлектрические материалы.

Ил. 75, табл. 17.

Одобрено учебно-методической комиссией механико-технологического факультета.

Рецензенты: Андрианов В.Н., Сидоров Г.Ф.

ISBN 5 – 696 – 02411 – 4

© Издательство ЮУрГУ, 2002.

### 3. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### 3.1. Общие понятия, состав и структура, виды магнитных материалов

Магнитные свойства вещества определяются его атомной структурой. Элементарные носители магнетизма — элементарные магнетики, обладающие некоторым магнитным моментом (ММ).

Спиновый ММ ядра атома составляет менее  $10^{-3}$  спинового магнитного момента одного электрона и магнитным моментом атомного ядра обычно пренебрегают.

Результирующий спиновый момент спаренных электронов равен нулю, полностью заполненные оболочки также дают нулевой вклад в результирующий ММ атома. Внешние валентные электроны в металлах обобщены, поэтому ММ спинов электронов существенны лишь в атомах, имеющих неполностью заполненные внутренние электронные оболочки.

Кроме спинового момента магнетизм атома определяется орбитальным движением электронов в атоме. Единицей измерения атомных ММ является магнетон Бора:

$$\mu_B = e \hbar / (2m) = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}, \quad \hbar = h / (2\pi),$$

где  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл — заряд электрона;  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг — масса электрона.

Эта величина примерно равна магнитному моменту электрона  $\mu_e$ :

$$\frac{\mu_e}{\mu_B} = 1,00116.$$

Основные магнитные величины: намагниченность  $M$  (интенсивность намагничивания) — величина, равная отношению суммы магнитных полей ( $Pm_i$ ) диполей, входящих в элемент магнетика, к объему этого элемента  $dV$ :

$$M = \sum_{i=1}^N \frac{Pm_i}{dV} = \varepsilon H, \quad (3.1)$$

где  $\varepsilon$  — магнитная восприимчивость, безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле;  $H$  — напряженность магнитного поля, размерность  $H$  как у величины  $M$  — А/м.

Намагниченное тело в магнитном поле создает собственное магнитное поле, направленное параллельно или антипараллельно внешнему, поэтому суммарная магнитная индукция  $B$  равна алгебраической сумме индукций:

$$B = B_0 + B_i = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \varepsilon)H = \mu_0 \mu_r H, \quad (3.2)$$

где  $\mu_r = 1 + \varepsilon$  — относительная магнитная проницаемость, показывающая во сколько раз магнитная индукция  $B$  поля в данной среде больше, чем магнитная

индукция  $B_0$  в вакууме,  $\mu_0$  — магнитная постоянная, равная  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м. Единицы величин взяты в системе СИ, при этом магнитная индукция по формуле (3.2) — Тл (Тесла). Величины  $B$ ,  $H$ ,  $M$  — векторные.

Все вещества по магнитным свойствам можно разделить на диамагнетики, парамагнетики, антиферромагнетики (эти три привода относят к слабомагнитным веществам); ферромагнетики и ферримагнетики. Последние представляют из себя сильномагнитные материалы. Различия между веществами по такой классификации — по величине и знаку восприимчивости  $\chi$ , а также по характеру ее зависимости от температуры и напряженности магнитного поля.

Диамагнетики — это вещества, не обладающие в отсутствие магнитного поля атомной магнитной структурой. Внешнее магнитное поле стремится развернуть орбиту электрона перпендикулярно вектору  $H$ , что вызывает прецессию орбиты вокруг направления поля. Индуцируемый при этом момент, направленный противоположно направлению вызвавшего его поля и следовательно  $\chi$  таких материалов меньше нуля, а магнитная проницаемость  $\mu_r < 1$ . Внешним проявлением диамагнетизма является выталкивание диамагнетика из неоднородного магнитного поля. Диамагнитный эффект присущ всем веществам, внешне он может не проявляться, т.к. часто маскируется более сильными магнитными эффектами. Особенно сильно диамагнитный эффект проявляется в материалах в сверхпроводящем состоянии ( $\chi \sim 0,1$ ). Обычно  $\chi = (-10^{-7}) \dots (-10^{-5})$ , к диамагнетикам относятся инертные газы, водород и азот, многие жидкости (вода, нефть), металлы (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий), большинство полупроводников, органических соединений, стекла, силициды, селениды. Обычно диамагнетизм характерен для веществ с ковалентной химической связью.

Магнитная восприимчивость диамагнетиков слабо изменяется с температурой и изменением магнитного поля.

Парамагнетизм ( $\chi > 0$ ) характерен для веществ, частицы которых (атомы, молекулы) обладают собственными ММ, но взаимодействие между ними мало, в результате чего при обычных температурах под действием теплового их движения ММ частиц располагаются статистически равновероятностно относительно любого направления. Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию по полю. В сильных полях ( $\mu_B H \gg kT$  или  $H \sim 10^{11}$  А/м) все ММ строго ориентированы по полю (магнитное насыщение). Насыщения можно также достичь используя оптическую накачку. С повышением температуры восприимчивость  $\chi$  убывает по закону Кюри:

$$\chi = C/T, \quad (3.3)$$

где  $C$  — постоянная Кюри.

При комнатной температуре  $\chi = 10^{-6} \dots 10^{-3}$ , а  $\mu_r = 1,001$  и менее соответственно. Парамагнетики — кислород, щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые переходные металлы, соли Fe, Co, Ni и редкоземельных элементов (РЗ). Парамагнетики втягиваются в магнитное поле.

Ферромагнетики — это вещества, в которых ММ атомов взаимодействуют так, что они выстраиваются параллельно друг другу в пределах какой-то области (домена). Обычно это вещества с кристаллической структурой, большими положительными значениями  $\chi$  (до  $10^5 \dots 10^6$ ) и сложной, нелинейной зависимостью восприимчивости от температуры и внешнего магнитного поля. Поэтому они легко могут намагничиваться даже в слабых полях. При температурах выше точки Кюри  $T_K$  ферромагнитное состояние разрушается (тепловое движение частиц разрушает доменную структуру).  $T_{K\text{Ni}} = 631 \text{ К}$ ,  $T_{K\text{Fe}} = 1043 \text{ К}$ ,  $T_{K\text{Co}} = 1404 \text{ К}$ . При этом осуществляется переход материала в парамагнитное состояние.

Для ферромагнетиков характерно также наличие гистерезиса: значение индукции  $B$  неоднозначно определяется величиной магнитного поля, а зависит также от предыстории образца, т.е. от величины и направления магнитного поля, действовавшего на него раньше. Гистерезис обусловлен необратимостью процесса намагничивания, что приводит к рассеянию энергии в сердечниках (магнитопроводах), потерям на перемагничивание, особенно в переменных магнитных полях. В то же время необратимость полезна в постоянных магнитах.

Внешне доменная структура ферромагнетика не проявляется, т.к. направления магнитных моментов доменов равновероятны (домены расположены относительно друг друга хаотично), замкнутые магнитные цепочки внутри образца приводят к нулевому результирующему ММ. Домены можно сделать видимыми, если отполированную поверхность размагниченного ферромагнетика покрыть коллоидным раствором тонкого ферромагнитного порошка (метод Н.С.Акулова). Экспериментально установлено, что размеры доменов  $10^{-6} \dots 10^{-5} \text{ м}$ .

На основе квантомеханических представлений Я.И.Френкель и В.Гейзенберг установили, что атомный ферромагнитный порядок внутри домена возникает благодаря электростатической энергии взаимодействия между микрочастицами (протонами, электронами). Например, результатом электростатического взаимодействия электронов с ядром является антипараллельная ориентация спиновых ММ двух электронов, находящихся на одном энергетическом уровне (принцип Паули). Эта энергия взаимодействия зависит от взаимной ориентации спинов. Разница в энергии двух спинов в системах с параллельными и антипараллельными спинами называется обменной энергией. Эта энергия была выявлена при решении задачи об энергетическом состоянии ферромагнетика при обмене электронами между соседними атомами. Она может отличаться от нуля в том случае, если электроны достаточно часто находятся в непосредственной близости друг от друга (орбиты “перекрываются”). Поэтому эффект существенен только для электронов, принадлежащих одному атому или же к соседним атомам при определенных расстояниях между ними.

Энергия обменного взаимодействия пропорциональна интегралу (сумме) обменной энергии  $A$ , знак и величина которого зависят от отношения расстояния между атомами  $a$  (параметр решетки) к диаметру  $d$  незаполненных электронных оболочек, участвующих в образовании обменной связи. Из рис.3.1 видно, что

ферромагнетики Fe, Co, Ni, Gd, у которых  $a/d > 1,5$ , имеют положительное значение  $A$ , необходимое для возникновения самопроизвольной намагниченности.

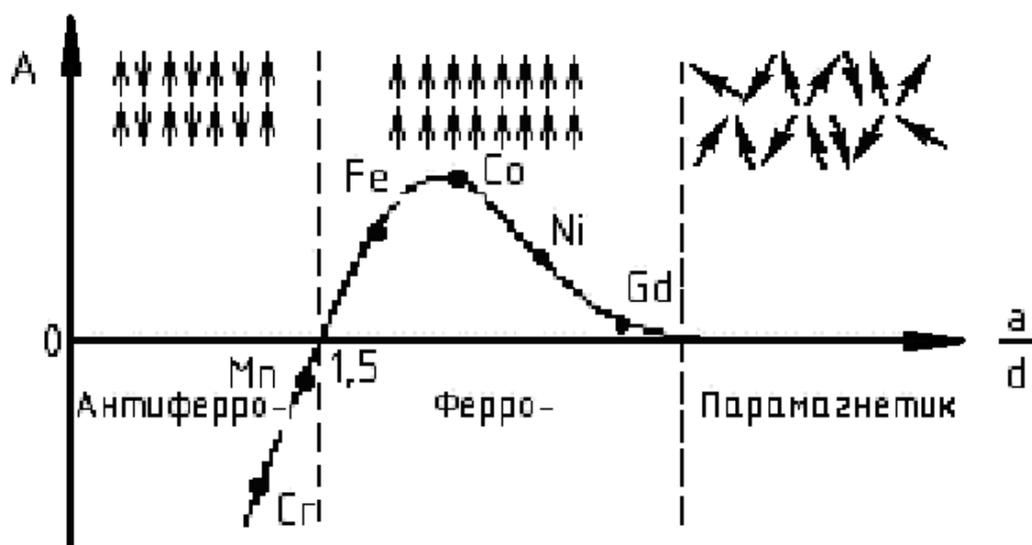


Рис.3.1. Зависимость обменного интеграла от отношения меж-атомного расстояния  $a$  к диаметру  $d$

При  $A < 0$  энергетически выгоднее антипараллельное расположение спинов у соседних атомов решетки, поэтому Mn и Cr не обладают ферромагнитными свойствами.

Зависимость  $A(a/d)$  позволяет объяснить возникновение ферромагнитных свойств сплавов из неферромагнитных компонентов, например Mn с V (MnV, MnSb, сплавы Гейслера). Введение в решетку Mn атомов других элементов вызывает увеличение межатомных расстояний до значений, необходимых для возникновения самопроизвольной намагниченности.

При достижении точки Кюри самопроизвольная (доменная) намагниченность исчезает, при этом энергия хаотического теплового движения атомов (кТ) достигает величины обменной энергии.

Таким образом, критериями ферромагнетизма является наличие внутренних незаполненных оболочек в атомах и положительное значение интеграла обменной энергии. Из элементных материалов этим условиям удовлетворяют три элемента группы железа (Fe, Co, Ni) и шесть лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm). За исключением Gd, точка Кюри которого  $T_K = 293,4$  К, эти элементы имеют температуру перехода в парамагнитное состояние много ниже  $0^\circ\text{C}$ . Поэтому широкое практическое применение нашли лишь ферромагнитные материалы на основе элементов группы железа.

Геометрия доменной структуры также определяется из условия минимума свободной энергии системы. Однодоменное строение монокристалла или кристаллита (зерна) поликристалла энергетически невыгодно, т.к. в этом случае на концах домена возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное по-

ле с запасом потенциальной энергии (рис.3.2, а). Если же кристалл (зерно) состоит из двух доменов с противоположной ориентацией ММ, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рис.3.2, б). Еще более выгодной являются структуры с боковыми замыкающими доменами (рис.3.2, в, г). В этом случае магнитный поток за пределы домена не выходит.

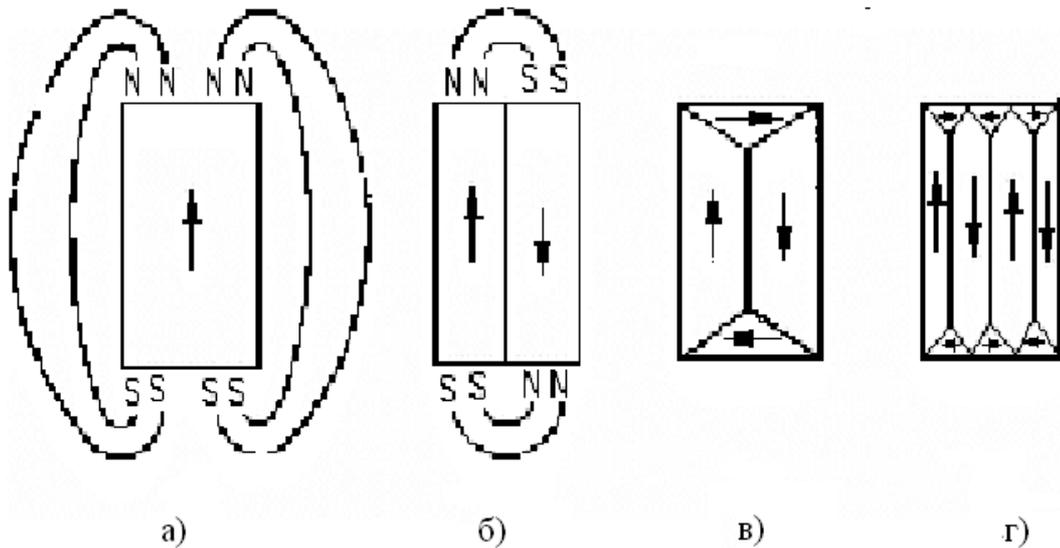


Рис.3.2. Различные доменные структуры ферромагнетиков

Деление на домены ограничивается увеличением энергии доменных границ, для образования которых нужно совершить работу против обменных сил, вызывающих образование домена (макросзоны с параллельной ориентацией спиновых моментов). Устойчивым является состояние, при котором уменьшение магнитостатической энергии вследствие разбиения на домены компенсируется увеличением энергии их границ. Только очень мелкие кристаллы могут быть однодоменными (например, мелкие опилки ферромагнетика легко “превращаются” в постоянные магниты — спонтанно намагничиваются).

Переходный слой между доменами (“стенки” Блоха) с постепенным изменением ориентации спинов (опять стремление к минимуму энергии теперь уже доменных границ) составляет несколько десятков межатомных расстояний.

Выше отмечалось, что важнейшим свойством монокристаллов является анизотропия их свойств. В данном случае рассмотрим магнитную анизотропию. В монокристаллах ферромагнетиков есть линии легкого и трудного намагничивания, расположение которых определяется строением ячейки кристалла (рис.3.3). Элементарная ячейка железа при нормальной температуре — объемно центрированный куб, направление легкого намагничивания совпадает с ребром куба [100] (рис.3.3, а). То есть можно выделить 6 направлений легкого намагничивания (в обе стороны вдоль трех граней куба). Никель при нормальной температуре — гранецентрированный куб и направлениями легкого намагничивания являются больше диагонали куба (четыре диагонали, т.е. восемь направлений легкого намагничивания — рис.3.3, б).

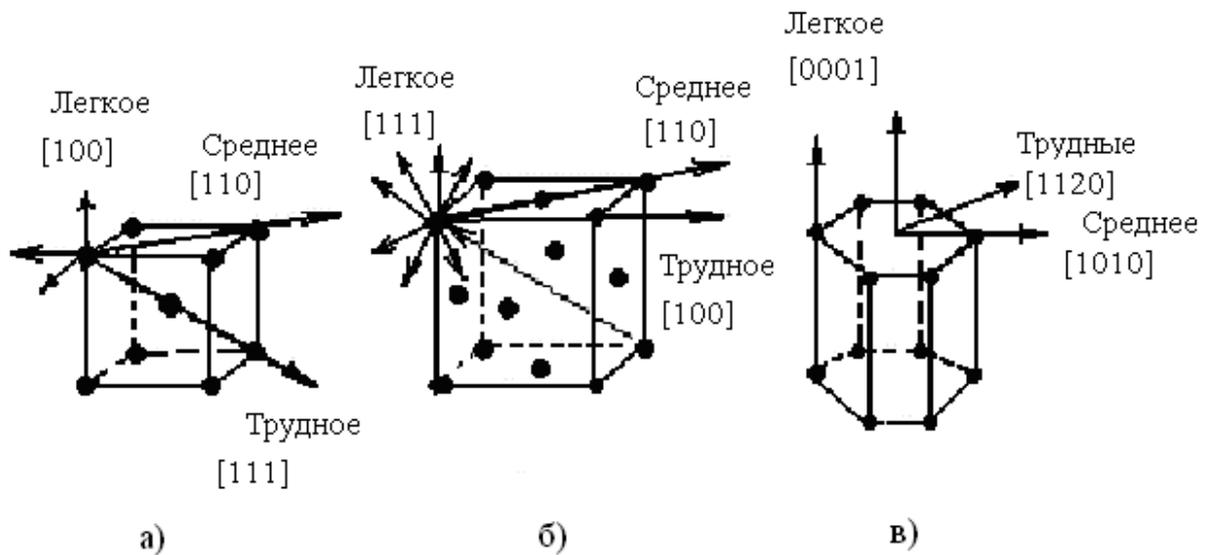


Рис.3.3. Направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах:  
 а) железа; б) никеля; в) кобальта

Гексагональная ячейка кобальта имеет лишь 2 направления легкого намагничивания (рис.3.3, в). Такие ферромагнетики называются материалами с одноосной магнитной анизотропией. Мерой магнитной анизотропии является работа намагничивания, необходимая для поворота вектора намагниченности из положения вдоль оси легкого намагничивания (в отсутствие внешнего поля) в новое положение — вдоль внешнего поля. Эта работа определяет плотность свободной энергии магнитной анизотропии  $E_a$ , Дж/м<sup>3</sup>, и выражается для кубических кристаллов через направляющие косинусы вектора намагниченности относительно направлений кристаллографических осей:

$$E_a = K_1 s + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3 s^2 + \dots, \quad (3.4)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы;  $s = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2$ ;  $K_1, K_2, K_3$  — константы.

Основная кривая намагничивания — зависимость магнитной индукции  $B$  от напряженности магнитного поля  $H$  (рис.3.4). Обычно кривую определяют на размагниченных образцах, в которых векторы ММ доменов расположены равновероятно. Возрастание индукции под действием магнитного поля обусловлено двумя основными процессами: смещением доменных границ и поворотом ММ доменов. Область I — слабых полей, характеризуется обратимым (упругим) смещением границ доменов и линейной зависимостью:  $B = \mu_0 \mu_H^* H$ , где  $\mu_H^*$  — начальная магнитная проницаемость.

\* По ГОСТ 1494 — 77 должно быть  $\mu_{гн}$ . Здесь и далее индекс г опущен.

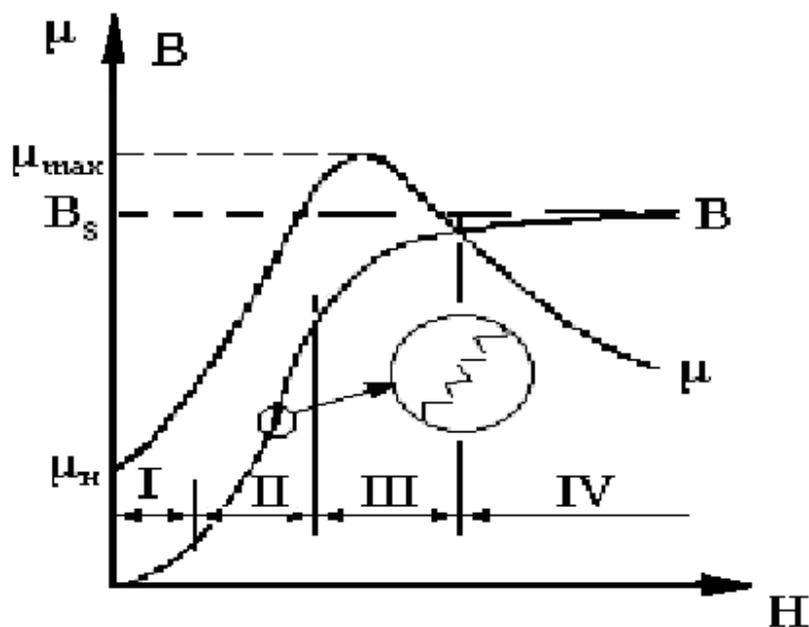


Рис.3.4. Зависимость магнитной индукции  $B$  и магнитной проницаемости  $\mu$  ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля

Область II — более сильных полей (обычно больше  $0,1 \text{ A/m}$ ), область необратимого смещения границ доменов, причем это смещение носит скачкообразный характер (см. вставку на рис.3.4) — эффект Баркгаузена. На этом участке кривая намагничивания имеет максимальную крутизну. В конце этого участка  $\mu$  проходит через максимум ( $\mu_{\text{max}}$ ).

По мере дальнейшего увеличения напряженности возрастает роль поворота ММ доменов под действием поля (область III на рис.3.4). Эти три стадии намагничивания называются техническим намагничиванием (схема на рис.3.5).

Последняя область IV (рис.3.4) — незначительное возрастание индукции на участке насыщения — парапроцесс или истинное намагничивание. Дело в том, что тепловое движение атомов в решетке кристалла упорядоченность в расположении спинов несколько нарушает и внешнее поле при его возрастании подавляет дезориентирующее влияние этого фактора и значение вектора  $B$  достигает величины  $B_s$ .

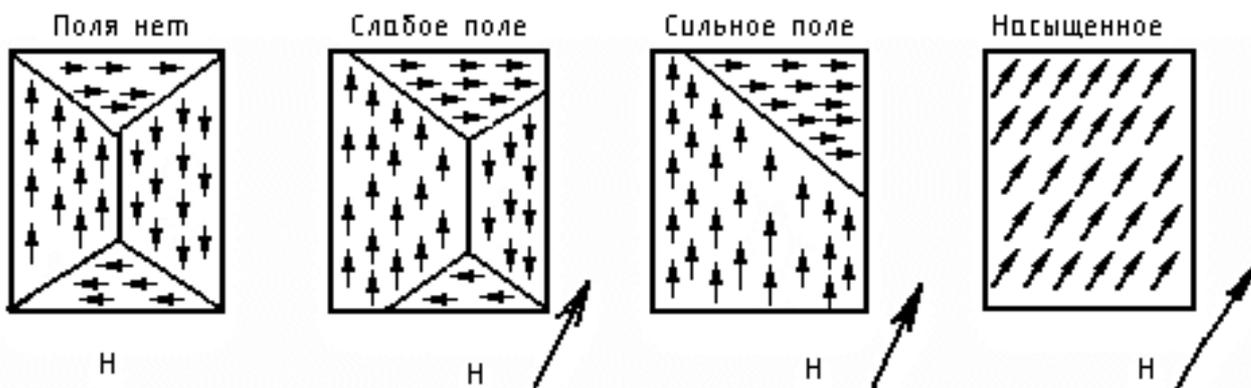


Рис.3.5. Схема ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика

Если затем отключить внешнее поле, то индукция не обнулится, а примет некоторое значение  $B_r$  (остаточная намагниченность) — рис.3.6.

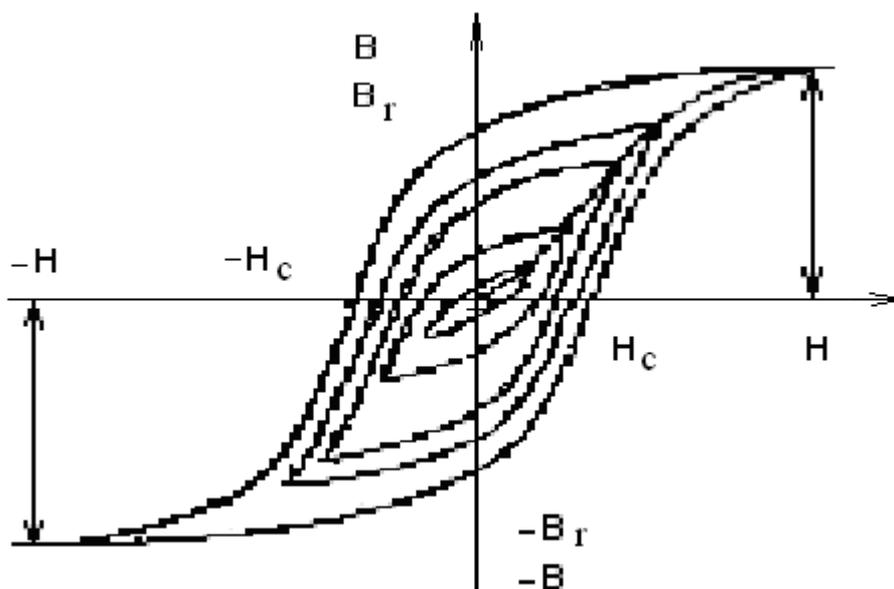


Рис.3.6. Петли гистерезиса при различных значениях амплитуды переменного магнитного поля и основная кривая намагничивания

Для полного размагничивания необходимо приложить магнитное поле противоположного направления ( $-H_c$ ), так называемую коэрцитивную силу. Увеличивая далее размагничивающее напряжение снова до насыщения, а затем снова осуществляя перемагничивание получаем так называемую предельную петлю гистерезиса, которая характеризует данный магнитный материал. В соответствии с параметрами петли гистерезиса  $B_s$ ,  $B_r$ ,  $H_c$ , магнитные материалы разделяются на магнитомягкие и магнитотвердые, площадь петли гистерезиса определяет маг-

нитные потери при перемагничивании, которыми сопровождается прохождение переменного тока по образцу.

Кроме начальной и максимальной магнитной проницаемости  $\mu_H$  и  $\mu_{\max}$  различают статическую магнитную проницаемость  $\mu_{\text{ст}} = \frac{B}{\mu_0 H}$ , дифференциальную

$\mu_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH}$ , реверсивную (обратимую) магнитную проницаемость

$$\mu_p = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta B_{\sim}}{\Delta H_{\sim}} \bigg|_{\frac{H_{\sim} \rightarrow 0}{} .$$

Последнее соотношение — при использовании ферромагнетика при одновременном воздействии сильного постоянного  $H_{\sim}$  и слабого переменного  $\Delta H_{\sim}$  полей.

Магнитострикция — изменение формы и размеров образца при его намагничивании. Различают объемную магнитострикцию  $\omega = \Delta V/V$  и анизотропную  $\lambda = \Delta l/l$ , иногда не совсем точно называемую линейной. Для поликристаллического материала  $\lambda$  можно получить из соотношения

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}),$$

где  $\lambda_s = (2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})/5$ , а  $\theta$  — угол между вектором ММ и направлением измерения.

Изменение формы (размеров) ферромагнетика сопровождается появлением в нем внутренних напряжений и деформаций, затрудняющих намагничивание. Как и кристаллографическая анизотропия, она снижает магнитную проницаемость материала.

Как видно на рис.3.7, Fe и Ni имеют в слабых полях разный знак коэффициента магнитострикции. Поэтому в сплавах Fe–Ni типа пермаллой коэффициенты  $\lambda$  вдоль всех основных кристаллографических направлений близки к 0. Материалы с малой кристаллографической анизотропией (все поликристаллы) и малой магнитострикцией легко намагничиваются в слабых магнитных полях (имеют высокую магнитную проницаемость). При нагреве ферромагнетика ослабляется роль обменного взаимодействия, постепенно тепловая дезориентация спиновых ММ разрушает доменную структуру, при температуре  $T \approx T_K$  (точка Кюри) доменная структура исчезает (говорят исчезает спонтанная намагниченность), ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. По температуре  $T_K$  можно произвести оценку энергии обменного взаимодействия:

$$\mathcal{E}_A \approx \frac{kT_K}{2} .$$

Для  $T_K = 1000$  К (примерно точка Кюри железа)  $\mathcal{E}_A = 0,043$  эВ. Энергия кристаллографической анизотропии и магнитострикционных деформаций на несколько порядков ниже.

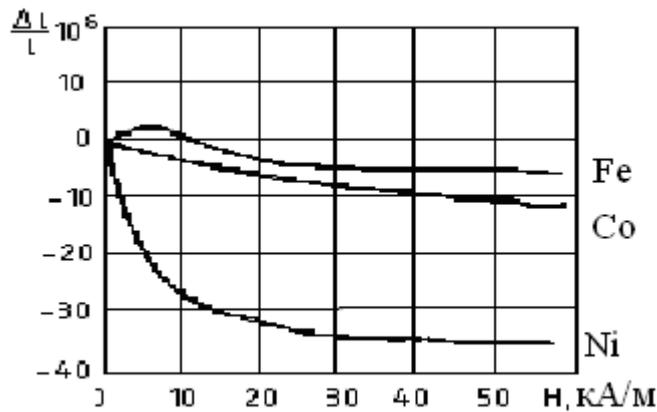


Рис.3.7. Зависимость магнестрикционной деформации поликристаллов железа, кобальта и никеля от напряженности внешнего поля

Для парамагнетиков и веществ в парамагнитном состоянии изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = C/(T - T_K),$$

где  $C$  — постоянная.

Перемагничивание ферромагнетиков в переменных магнитных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев образца. В общем случае магнитные потери складываются из потерь на гистерезис  $P_H$ , на вихревые токи  $P_T$  и магнитное последствие или магнитную вязкость  $P_{\Pi}$ . Для расчета магнитных потерь пользуются эмпирическими формулами.

Потери на гистерезис

$$P_H = \eta B_m^n f V, \quad (3.5)$$

где  $\eta$  — коэффициент, зависящий от материала,  $B_m$  — максимальная индукция данного цикла,  $n$  — показатель степени со значениями 1,6...3,0 в зависимости от  $B_m$ ,  $V$  — объем образца.

Вихревые токи возникают в проводящей среде за счет э.д.с. самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока, т.е. частоте  $f$ .

Потери на вихревые токи

$$P_T = \xi f^2 B_m^2 V, \quad (3.6)$$

где  $\xi$  — коэффициент, зависящий от электропроводимости и геометрии образца.

Поскольку зависимость (3.6) квадратичная от частоты, то при высоких частотах необходимо в первую очередь учитывать потери  $P_T$ . Для уменьшения потерь  $P_T$  необходим материал с повышенным удельным сопротивлением, либо нужно применять какие-либо конструктивно-технологические разработки, например, сборные сердечники из тонких изолированных листов.

Дополнительные потери, связанные с магнитной вязкостью, аналитически не рассчитываются. Если известны из опыта общие потери  $P$ , то

$$P_{II} = P - (P_{Г} + P_{Т}).$$

Как видно на рис.3.6 изменение магнитной индукции отстает по фазе от изменения напряженности магнитного поля. Например, при уменьшении напряженности до нуля индукция уменьшается с величины  $B_s$  до  $B_r$  и нулевого значения достигает при отрицательном значении величины  $H = -H_c$ . Кроме того, отставание по фазе обусловлено действием вихревых токов, препятствующих согласно закону Ленца, изменению индукции, а также магнитной вязкостью.

При слабых полях форма петли гистерезиса близка к эллипсу. В более сильных полях реальную динамическую петлю заменяют эквивалентным эллипсом. Тогда, если напряженность магнитного поля — синусоидальная функция времени  $H = H_m \sin \omega t$ , то  $B$  — тоже синусоидальная функция, но со сдвигом фаз (запаздыванием по фазе)  $B = B_m \sin(\omega t - \delta_m)$ , где  $\delta_m$  — угол магнитных потерь, определяемый по параметрам эллипса. Величину  $\text{tg} \delta_m$  называют тангенсом магнитных потерь, она используется для оценки магнитных материалов, для оценки рассеяния мощности в катушках индуктивности, работающих в цепях переменного тока. Такую катушку с сердечником из магнитного материала (если собственной емкостью и сопротивлением обмотки можно пренебречь) заменяют в схеме замещения (рис.3.8) эквивалентной катушкой индуктивностью  $L$  и активным сопротивлением  $r_1$ , эквивалентным всем видам потерь на перемагничивание.

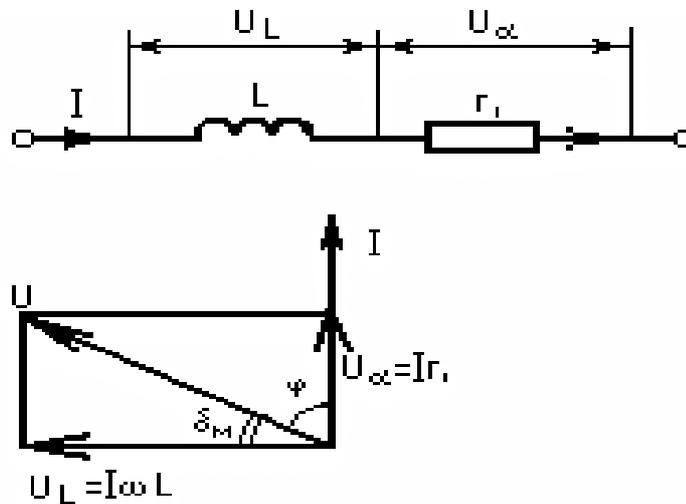


Рис.3.8. Эквивалентная схема и векторная диаграмма индуктивной катушки с магнитным сердечником

Из векторной диаграммы (рис.3.8) видно, что  $\text{tg} \delta_m = r_1 / (\omega L)$ . Для определения  $\text{tg} \delta_m$  в слабых полях (до 1 А/м) применяется формула (зависимость  $\text{tg} \delta_m$  от частоты и напряженности поля  $H$ )

$$\operatorname{tg}\delta_M = \delta_{\Gamma}H + \delta_T f + \delta_{\Pi}, \quad (3.7)$$

где  $\delta_{\Gamma}$ ,  $\delta_{\Pi}$ ,  $\delta_T$  — постоянные коэффициенты.

Величина, обратная  $\operatorname{tg} \delta_M$ , называется добротностью данного образца. Так, например, если  $\operatorname{tg}\delta_M = 10^{-3}$ , то добротность будет равна 1000.

Как отмечалось выше, собственное магнитное поле вихревых токов стремится ослабить изменение основного магнитного потока (размагничивает сердечник). Это размагничивающее влияние наиболее сильно выражено в центральной части сердечника, т.к. она охватывается наибольшим числом контуров вихревых токов, а на поверхности сердечника она равна нулю. Таким образом переменный магнитный поток неравномерно распределен по сечению магнитопровода, вихревые токи как бы вытесняют магнитное поле на поверхность, причем этот эффект проявляется сильнее при возрастании частоты, магнитной проницаемости и удельной проводимости образца. Изменение магнитной индукции по сечению образца вдоль нормали  $z$  к его поверхности характеризуется уравнением

$$B_m \approx B_{m0} \exp(-z/\Delta), \quad (3.8)$$

где  $B_{m0}$  — магнитная индукция на поверхности образца;  $\Delta$  — глубина проникновения электромагнитного поля в образец по формуле (4.4). Например, при  $\mu = 1000$ ,  $\gamma = 10^7$  См/м (малоуглеродистая сталь),  $f = 50$  Гц,  $\Delta = 0,7$  мм, а для этого же материала при  $f = 1$  МГц  $\Delta = 0,005$  мм. Поскольку зависимость (3.8) от  $\Delta$  экспоненциальная, “скин-эффект” при больших частотах будет выражен очень сильно. Для характеристики свойств магнитопровода в переменных магнитных полях часто вводят усредненную характеристику — эффективную магнитную проницаемость:

$$\mu_{\text{эф}} = \Phi/(\mu_0 SH),$$

где  $\Phi$  — полный магнитный поток,  $S$  — площадь поперечного сечения магнитопровода,  $H$  — напряженность внешнего поля.

С ростом частоты усиливается размагничивающее влияние вихревых токов, что приводит к уменьшению  $\mu_{\text{эф}}$  (см. рис.3.9).

Затухание магнитной волны при ее распространении в глубь магнитного материала используется при создании электромагнитных экранов. Причем для частот  $\sim 1$  МГц и выше непроницаемы экраны из хороших проводников (Cu, Al, латунь). Для низких частот более эффективны экраны из пермаллоя, поскольку медный экран при частоте 50 Гц имел бы толщину  $\delta > 10$  мм.

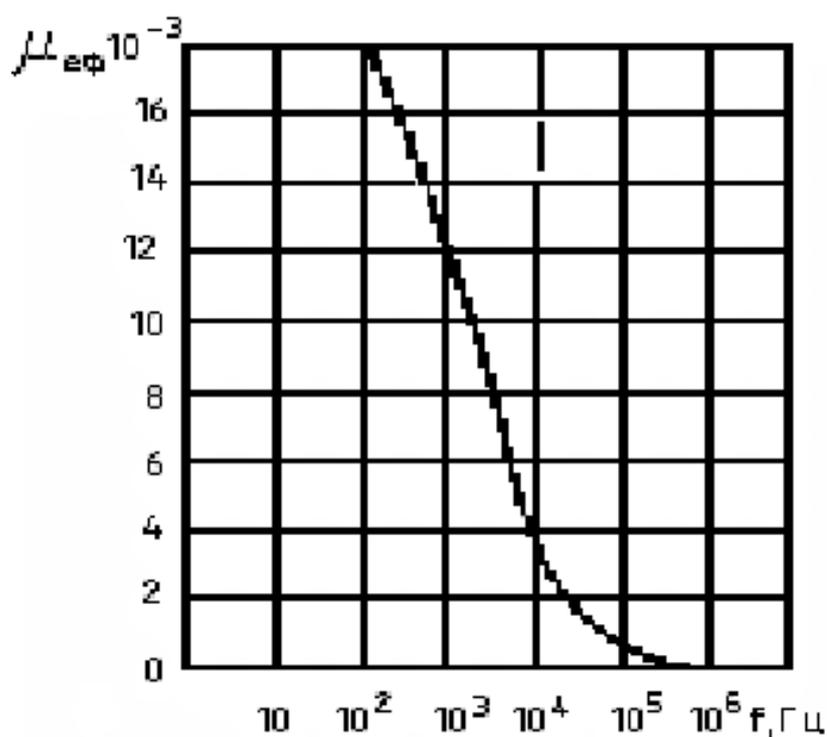


Рис.3.9. Зависимость эффективной магнитной проницаемости пермаллоя от частоты в слабом поле ( $H = 0,8$  А/м)

Антиферромагнетики. Обменное взаимодействие, обуславливающее упорядоченную магнитную структуру вещества, может приводить как к параллельной (как у ферромагнетиков), так и к антипараллельной (иногда и более сложной) взаимной ориентации ММ соседних атомов в кристаллах. Вещества, в которых происходит полная (или почти полная) компенсация ММ отдельных атомов или ионов, называются антиферромагнетиками. Экспериментальные данные по магнитным свойствам антиферромагнетиков хорошо объясняются, если представить их как суперпозицию двух (или более) вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых ММ атомов параллельны друг другу, но противоположно направлены. Таким материалам характерна малая положительная магнитная восприимчивость  $\chi = 10^{-5} \dots 10^{-3}$ , при нагревании — фазовый переход в парамагнитное состояние. У антиферромагнетиков интеграл обменной энергии  $A < 0$  (см. рис.3.1) — это Mn, Cr, к ним относятся также окислы, галогениды, сульфиды переходных металлов, некоторые РЗ элементы (Ce, Nd, Sm ...). Для примера на рис.3.10 показана схема магнитной структуры окисла марганца.

Ферримагнетики — нескомпенсированные антиферромагнетики. ММ атомов взаимодействуют так, что стремятся выстроиться антипараллельно, однако величины этих ММ сильно разнятся, поэтому результирующая намагниченность может быть большой, сравнимой с ферромагнитной. К ферримагнетикам относятся различные оксидные соединения, прежде всего ферриты, имеющие различную

структуру кристаллической решетки: шпинели, граната, каменной соли (типа структуры рис.3.10), гексагональной и др. Например, ферриты-шпинели — соединения окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с окислами других металлов, по химическому составу отвечают формуле  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , где Me — двухвалентный катион ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.).

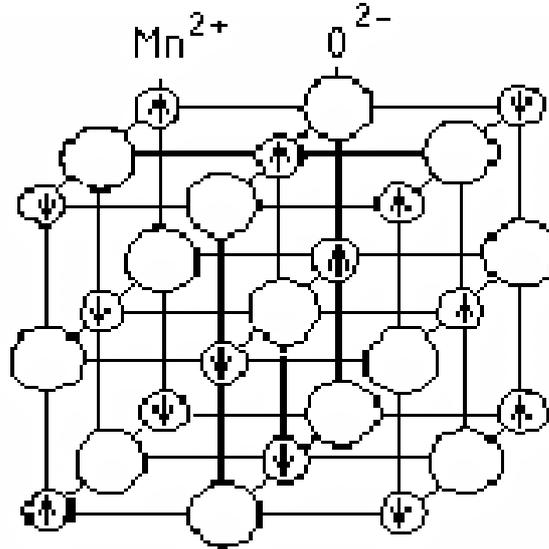


Рис.3.10. Магнитная упорядоченность в структуре  $\text{MnO}$

Хотя ферримагнетики уступают по магнитным параметрам ( $\mu$ ,  $B_s$ ) ферромагнетикам в постоянных и низкочастотных магнитных полях, они значительно превосходят последние по добротности в ВЧ-технике. Это объясняется тем, что являясь оксидными материалами, а не металлами, как ферромагнетики, они превосходят последние по удельному сопротивлению в  $10^6 \dots 10^{11}$  раз.

Теоретическое обоснование явления антиферромагнетизма дано Л.Д.Ландау. Теоретическое объяснение магнитных свойств ферритов дано Л.Неелем и точка фазового перехода антиферромагнетиков и ферримагнетиков (при нагревании) в парамагнитное состояние называется точкой Нееля  $T_N$  или температурой Нееля. Одно из основных положений теории Нееля — упоминавшаяся выше структура подрешеток. Теоретические представления о характере структур получили экспериментальное подтверждение в опытах с применением методов нейтронной дифракции. Рассмотрим особенности магнитных свойств ферримагнетиков на примере ферритов-шпинелей. Элементарная ячейка шпинели представляет собой куб, в состав которого входит восемь структурных единиц  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (рис.3.11).

32 иона кислорода расположены по принципу плотной кубической упаковки шаров, при этом образуются междуузлия типа А (тетраэдрические) и типа В — октаэдрические (рис.3.12).

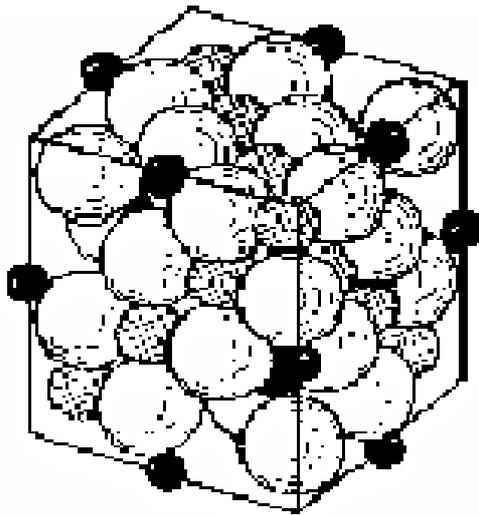


Рис.3.11. Элементарная ячейка шпинели: белые шарики — ионы кислорода; черные — катионы в тетраэдрических положениях; заштрихованные — катионы в октаэдрических положениях

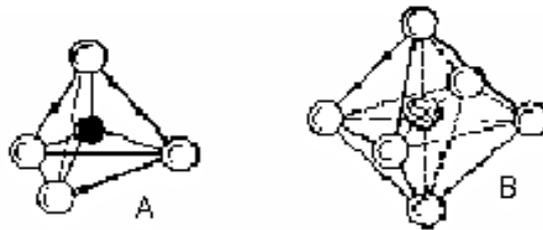
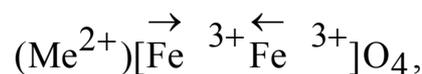


Рис.3.12. Схематическое изображение кислородных междуузлий тетраэдрического (А) и октаэдрического (В) типа (в центре — металлический катион)

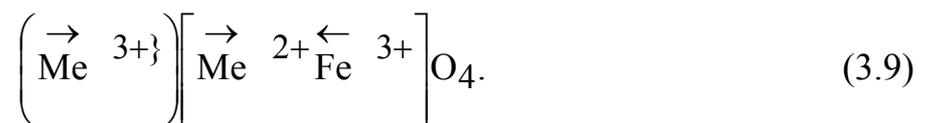
Структура, в которой все катионы двухвалентного металла занимают позиции типа А (8 мест), а катионы трехвалентного железа — позиции типа В (16 мест), называют нормальной шпинелью. Символически это можно записать



где в круглых скобках ионы типа А, в квадратных — ионы типа В. Стрелками условно показано направление ММ катионов.

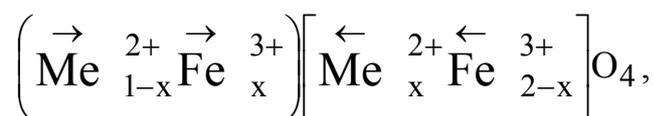
В структуре нормальной шпинели кристаллизуются ферриты Zn и Cd ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ), они являются антиферромагнетиками.

В так называемой обращенной шпинели катионы  $\text{Me}^{2+}$  находятся в позициях типа В, а катионы трехвалентного железа занимают восемь позиций типа А и оставшиеся восемь позиций типа В, или символически



Обращенная шпинель — типичный ферримагнетик, это ферриты Ni, Co, Cu, Zn и др.

Большинство реальных ферритов имеют промежуточную структуру



где  $x$  — степень обращенности шпинели (нормальная шпинель  $x = 0$ , обращенная  $x = 1$ ).

В ферритах магнитоактивные катионы, находящиеся в центрах междуузлий, разделены анионами кислорода (магнетонейтральными). Поэтому прямое обменное взаимодействие между катионами оказывается слабым. Неелем предложена идея косвенного обменного взаимодействия, осуществляемого при участии ионов кислорода. Механизм косвенного обменного взаимодействия поясняется на рис.3.13. Внешняя 2p-оболочка кислородного аниона  $\text{O}^{2-}$  полностью заполнена попарно скомпенсированными электронами, а незаполненные 3d-оболочки катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  имеют электроны с нескомпенсированными спинами. Неель предположил, что диамагнитный ион кислорода может возбудиться и отдать один из своих валентных электронов ближайшему катиону, например, никеля  $\text{Ni}^{2+}$  (рис.3.13).

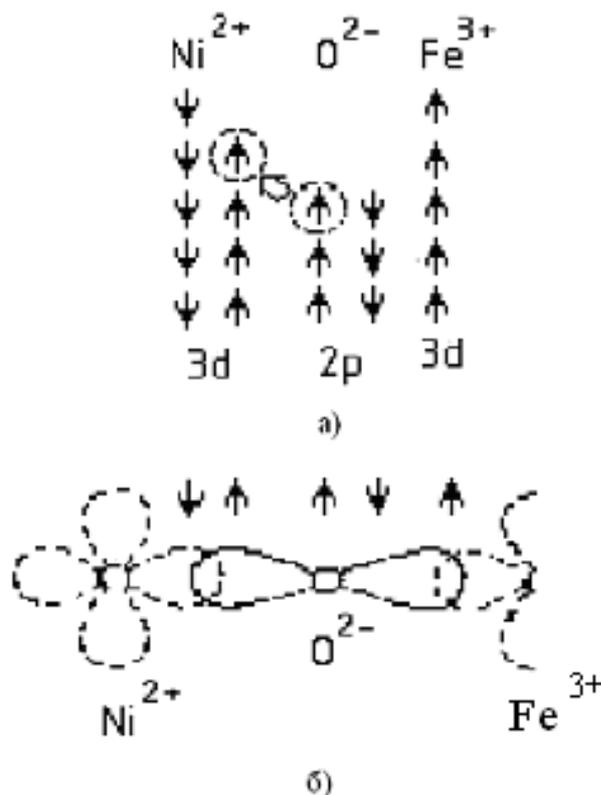


Рис.3.13. Схема косвенного обменного взаимодействия в феррите никеля: а) расположение спинов в наружных оболочках взаимодействующих ионов; б) перекрытие электронных оболочек ионов

При этом кислородный анион тоже становится магнитным и участвует в обменном взаимодействии с соседним катионом железа. В результате появляется антипараллельная ориентация ММ взаимодействующих катионов. Структурный анализ показывает, что главным является обменное взаимодействие между катионами, занимающими различные кислородные междоузлия, т.е. взаимодействие по типу А-О-В. Считается, что катионы эквивалентных положений структуры шпинели имеют одинаковые направления и образуют собственную подрешетку. Поэтому спонтанная (с образованием доменов) намагниченность феррита-шпинели равна разности намагниченностей двух подрешеток (см.3.9):

$$M_{MS} = M_{MB} - M_{MA}. \quad (3.10)$$

Из (3.10) видно, что магнетизм ферритов — это нескомпенсированный антиферромагнетизм. Особенности упорядочения ферримагнетиков приводят к более сложной температурной зависимости магнитной индукции насыщения от температуры. Два варианта возможных зависимостей показаны на рис.3.14. Наряду с общим случаем монотонного уменьшения намагничивания при нагреве (как у ферромагнетиков) и исчезновением доменной структуры в точке Нееля ( $T_H$ , рис.3.14, а) у некоторых ферритов разностная намагниченность может обращаться в нуль при температуре компенсации  $T_{КОМ} < T_H$ , при которой феррит превращается в антиферромагнетик (рис.3.14,б).

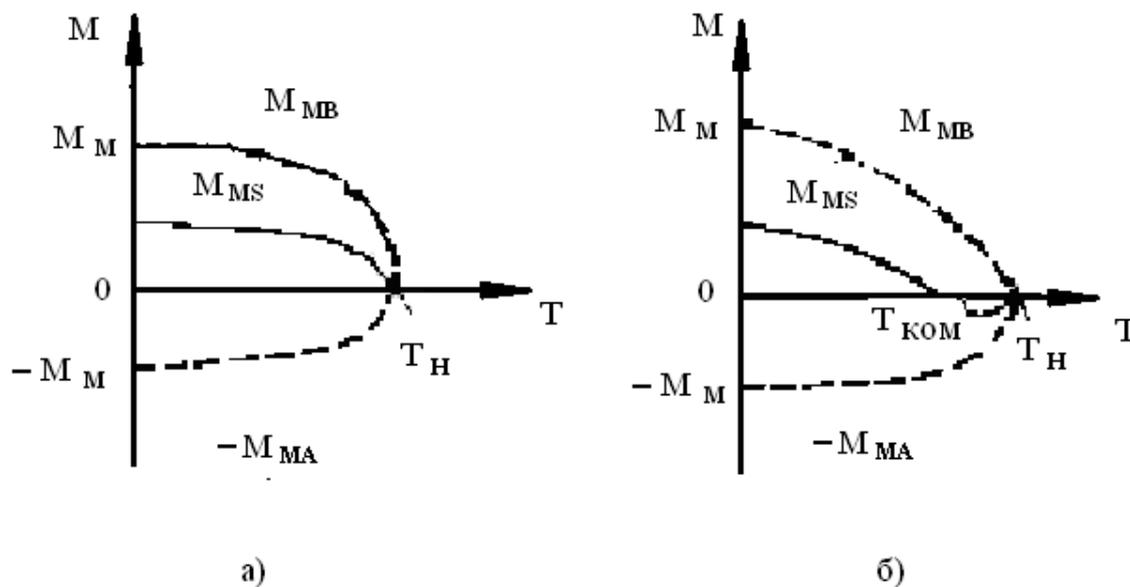


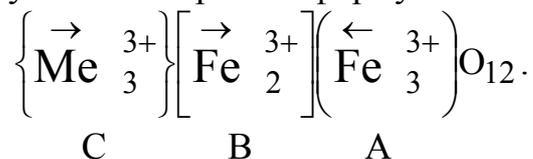
Рис.3.14. Возможные зависимости намагниченности насыщения  $M_{MS}$  ферритов-шпинелей от температуры:

- а) феррит не имеет точки компенсации;
- б) феррит обладает точкой компенсации намагниченности

Структура феррита-граната (химическая формула  $Me_3Fe_5O_{12}$ ), где Me — трехвалентный ион Y или P3 элемента, представляет собой пример соединения с тремя

подрешетками. Кроме октаэдров и тетраэдров имеется третий вид подрешетки — додекаэдрический (8 кислородных ионов с иттрием или РЗ элементом в узле последней фигуры).

В этом случае структуру можно выразить формулой



В ферритах-гранатах наиболее сильным остается косвенное обменное взаимодействие по типу А–О–В, т.е. между катионами железа через анион кислорода. Энергия такого взаимодействия во всех гранатах примерно одинакова, поэтому и температуры  $T_n$  различных гранатов весьма близки (550...570 К), большинство феррогранатов имеет точку компенсации.

Магнитные пленки — слои магнитного вещества толщиной от долей до нескольких мкм, нанесенные на немагнитную подложку одним из методов (вакуумиспарение, катодное или магнетронное распыление, электролитическое осаждение). Подложка — стекло, ситалл, кварцевые пластины или микропровода ( $\varnothing = 0,1 \dots 0,3$  мм). Подложка должна быть тщательно очищена и может быть покрыта окисью Si или Al, провода могут быть остеклены.

Для тонких пленок характерна однодоменная структура, а для толщин в несколько мкм — многодоменная, состоящая из длинных узких доменов, намагниченных в противоположных направлениях, типа доменов на рис.3.2, г, и ее можно использовать как управляемую дифракционную решетку для световых волн.

Особый интерес представляют металлокристаллические пленки с одноосной магнитной анизотропией, причем плоскость пленки должна быть перпендикулярна оси легкого намагничивания. Основная идея при разработке таких пленок заключалась в том, чтобы в качестве носителя двоичной информации использовать отдельные домены. Цилиндрические магнитные домены (ЦМД) возникают в некоторых кристаллах при определенных условиях (толщина пленки должна быть меньше нескольких мкм, поле кристаллографической магнитной анизотропии  $H_a$  должно быть больше самопроизвольной намагниченности, т.е.  $H_a > M_s$  или  $q = H_a/M_s > 1$ ). В этом случае ММ доменов пленки будут ориентированы нормально к плоскости пластины (пленки). Параметр  $q$  называется фактором качества, при его увеличении уменьшается быстродействие систем с использованием ЦМД. Большая анизотропия приводит к большой энергии доменных стенок и энергетически выгодной оказывается полосовая доменная структура, в которой домены имеют вид сквозных по толщине полос произвольной формы (лабиринт), намагниченных в противоположных направлениях (рис.3.15, а), перпендикулярно плоскости пластины (пленки).

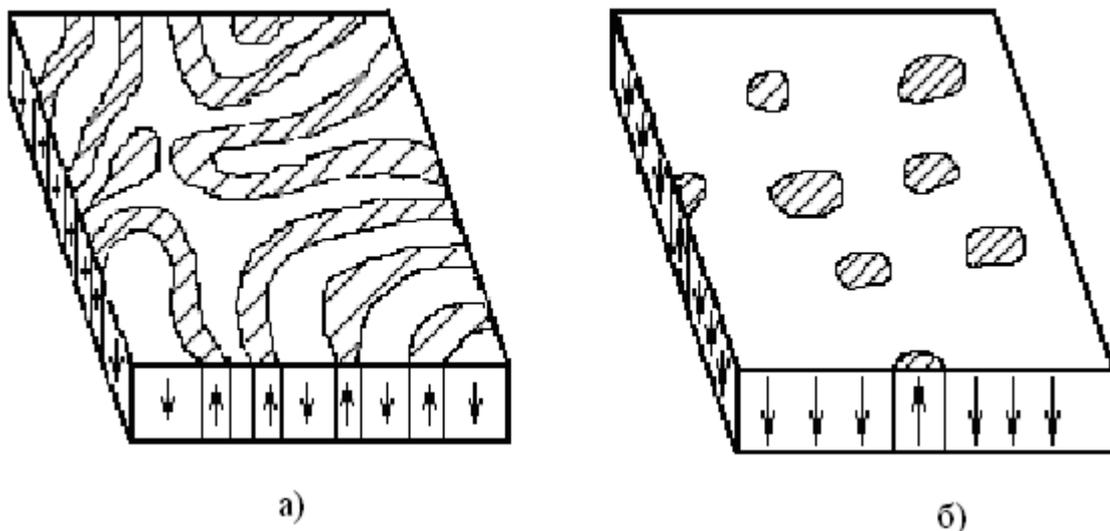


Рис.3.15. Возникновение цилиндрических магнитных доменов

При приложении внешнего поля  $H$  (на рис.3.15, б поле направлено сверху вниз) возникает сила взаимодействия доменов с внешним полем, направленная по нормали к поверхности пластины. В результате смещения границ доменов произойдет увеличение тех доменов, намагниченность которых совпадает с направлением поля и уменьшение (стягивание до одного домена) тех, намагниченность которых противоположна. Вначале такие структуры были получены на ортоферритах (ферриты РЗ элементов в структурной форме перовскита с формулой  $MeFeO_3$ ). Позднее — на феррогранатах и некоторых других материалах. Причем, если в ортоферритах размеры ЦМД  $0,01 \dots 0,10$  мм, то в феррогранатах — порядка мкм. ЦМД, управляемые внешним полем и существующие в определенном интервале  $H$ , представляют большой интерес при создании логических и запоминающих устройств. Если поле неоднородное, то можно наблюдать появление и исчезновение домена в данной точке пластинки, перемещение ЦМД. Подвижность доменных границ  $\mu_T = v/H \approx 0,01 \dots 0,10 \text{ м}^2/\text{А}\cdot\text{с}$ .

Разработаны способы генерирования доменов, управления их перемещением, фиксирования их наличия в заданной точке. Считывание информации осуществляется с помощью магнитных ловушек в виде пермалловых аппликаций на поверхности пленок (рис.3.16). Изменяя направление управляющего поля в плоскости пленки можно изменять полярность магнитных зарядов на элементах аппликации. На рис.3.16 предполагается, что ЦМД выходят на поверхность пленки отрицательными полюсами и притягивают положительные заряды на элементах аппликации.

При коммутации поля  $H_{упр}$  происходит переход ЦМД с одной аппликации на другую. Считывание информации может быть осуществлено с помощью датчиков Холла или магниторезисторов. В первом случае в датчике индуцируется ЭДС под действием магнитного поля домена, а в магниторезисторах используется эффект изменения электрического сопротивления материала в магнитном поле.

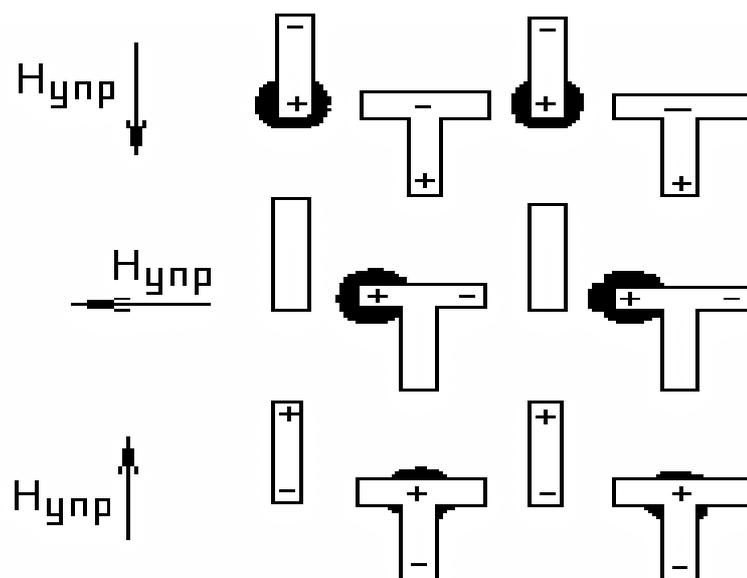


Рис.3.16. Управление перемещением ЦМД с помощью пермалловых аппликаций

Устройства на ЦМД обладают большой информационной емкостью и потребляют малую мощность.

### 3.2.Магнитомягкие материалы (МММ)

Магнитные материалы, которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно слабых магнитных полях напряженностью  $H \sim 10 \dots 10^3$  А/м, относятся к магнитомягким. Для них характерны высокие значения относительной магнитной проницаемости ( $\mu_H = 10^2 \dots 10^5$ ,  $\mu_{\max} \approx 10^3 \dots 10^6$ ). Коэрцитивная сила  $H_c$  магнитомягких материалов составляет обычно  $1 \dots 100$  А/м, а потери на магнитный гистерезис очень малы:  $1 \dots 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> за один цикл перемагничивания. Справочной характеристикой является параметр удельных потерь: мощность потерь  $P$  на частотах 50 Гц (400 Гц) при различных значениях амплитуды индукции. Например,  $P_{1,0/50}$  — мощность потерь на частоте 50 Гц при индукции 1,0 Тл.

Для уменьшения габаритов и веса изделий магнитомягкие материалы (МММ) должны обладать большой индукцией насыщения. Важно также обеспечение стабильности магнитных характеристик во времени и при внешних воздействиях (температура, механические нагрузки).

Основным компонентом большинства магнитных материалов является железо и его сплавы. Производство сплавов железа начинается с производства чугуна. Основные руды для производства железа — магнетит  $Fe_3O_4$  ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) и гематит  $Fe_2O_3$  (65% и 60% железа соответственно). Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (~ 50% состава земной коры), элементы в земной коре как правило находятся в окисленном состоянии. Процесс окисления термо-

динамически идет самопроизвольно, с выделением большого количества тепла. Например, при сгорании одного кг железа выделяется 1840 ккал тепла. На этом основаны такие эффективные технологические процессы, как кислородная резка, термитная сварка; постоянно самопроизвольно протекает процесс коррозии металлов. При выплавке чугуна из руд необходимо восстановить железо из окислов, этот процесс связан с большими энергозатратами. Процесс восстановления значительно облегчается при нагреве, поэтому основным способом производства чугуна является пирометаллургический. Топливом в процессе выплавки чугуна является кокс, он же является и восстановителем. Для перевода пустой породы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — основные компоненты глины и песка) в шлак, а также связывания и удаления серы служат флюсы, основные компоненты которых известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

Чугун выплавляется в доменных печах, выложенных из огнеупорного кирпича и заключенных в металлический кожух. Современная печь высотой до 35 м имеет полезный объем до  $5000 \text{ м}^3$ . Схема работы доменного цеха показана на рис.3.17.

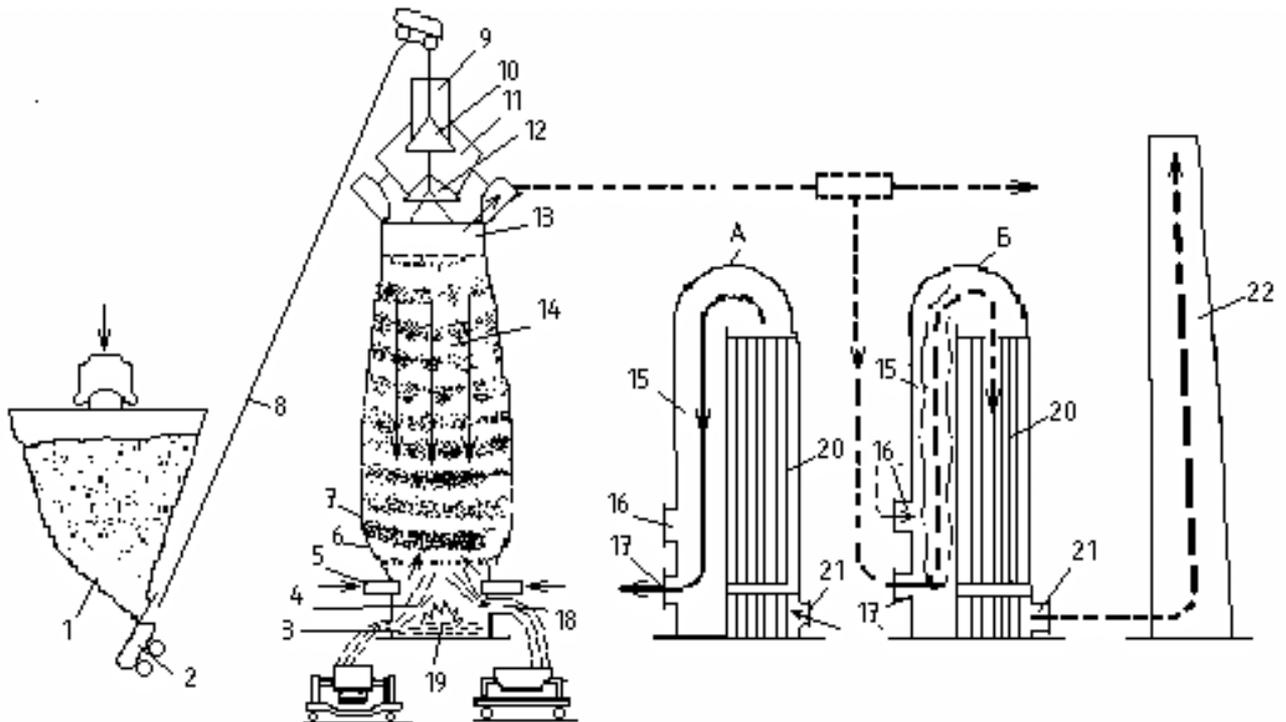


Рис.3.17. Схема работы доменного цеха

В домну загружают шихту — смесь в определенном соотношении руды, топлива и флюсов. Порции руды — колоши из бункера 1 подаются вагонетками 2 по скиповому подъемнику 8 в приемную воронку 9. При опускании малого конуса 10 шихта попадает в чашу 11, при опускании большого конуса 12 — в колошник 13 и дальше в шахту 14 печи. Поочередное открытие конусов предотвращает выход газов из печи, шихта загружается в домну периодически по мере сгорания топлива и выпуска чугуна и шлака. Самая широкая часть домны называется распаром 7,

ниже его суживающиеся заплечики 6 и горн 4, ограниченный лещадью 19. В нижней части горна расположены летки для выпуска чугуна 3 и шлака 18. Для поддержания горения топлива в печь, через ряд расположенных по окружности фурм 5 вдувается под давлением 0,25 МПа воздух, который для интенсификации плавки и более экономного расхода топлива предварительно нагревают (1000...1200°C) в воздухонагревателях — регенераторах (кауперах). Последний представляет из себя футерованный кирпичем стальной цилиндр диаметром 6...8 и высотой 30...40 м, внутри которого — камера сгорания 15 и насадка 20 из огнеупорного кирпича. При домне обычно 3–4 каупера, которые работают попеременно. В каупер Б подается через отверстие 17 колошниковый газ, а через отверстие 16 — воздух. Продукты горения газа из камеры 15 проходят по вертикальным каналам насадки 20, нагревают ее и через отверстие 21 уходят в дымовую трубу 22. После прогрева насадки подачу газов в него прекращают и в обратном направлении подают воздух, который проходя через насадку нагревается и затем вдувается в доменную печь (каупер А на рисунке 3.17).

Возможно усовершенствование доменного процесса путем обогащения воздушного дутья кислородом (до 30%), а также использование в качестве топлива природного газа.

Доменная печь работает по принципу противотока: шихта движется сверху вниз, навстречу — поток горячих газов (продуктов сгорания топлива). При этом происходит постепенный прогрев шихты, восстановление и науглероживание железа и других элементов руды, образование шлака. В районе воздушных фурм углерод кокса сгорает, температура в этой зоне печи до 2000°C. При такой температуре углекислый газ взаимодействует с коксом и образуется так называемый угарный газ CO — активнейший восстановитель. При достижении в шихте температуры 800...900 С железо восстанавливается, ступени восстановления  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ . В результате этих реакций образуется губчатое железо, которое при температуре 1000...1100 С науглероживается. Углерод снижает температуру плавления сплава Fe–C, состав плавится и дополнительно насыщается углеродом и другими элементами, восстанавливаемыми из примесных окислов руды — Mn, Si, P, S. Невосстановленные окислы этих элементов переходят в шлак, значительная часть серы удаляется в газообразных соединениях (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S). По мере накопления шлак и чугун периодически выпускаются из печи по леткам 3 и 18.

Таким образом, в результате восстановления и науглероживания железа и растворения в сплаве восстановленных марганца, кремния и фосфора, частично серы, получается чугун, который можно подразделить на следующие виды:

- передельный чугун — для передела в сталь. Обычный состав: 4,0...4,5% C; 0,6...0,8% Si; 0,25...1,00% Mn, до 0,3% P и 0,07% S.
- литейный чугун — для получения фасонных отливок, отличается повышенным содержанием Si (~ 3%).
- ферросплавы (ферромарганец, ферросилиций и др.) — для раскисления и легирования сталей, широко применяются в сварочном производстве.

Литьем изготавливается примерно 70% заготовок в общем по машиностроению. 70 % отливок выполняются из серого чугуна. Хорошая жидкотекучесть, минимальная литейная усадка, невысокая температура плавления, низкая стоимость, хорошие механические и эксплуатационные свойства обеспечили серому чугуну широкое применение. Это можно видеть на примере токарного станка. Литьем из серого чугуна изготовлена станина станка, корпуса передней и задней бабок, шкивы, множество других деталей. Выделения графита на поверхности чугунных деталей пропитываются маслом и этот состав является хорошей смазкой для трущихся поверхностей (чугунные вкладыши подшипников скольжения, поршневые кольца и т.д.).

Обычно серый чугун содержит около 3% углерода, но в маркировке чугунов содержание углерода не обозначается, как это принято у сталей. В данном случае для чугуна важно в каком виде он находится. Если в виде карбида  $Fe_3C$ , придающего чугуну белый цвет, высокую твердость, то такой чугун не годится для отливок.

Наличие в сером чугуне кремния (до 4%) и медленное охлаждение при кристаллизации в отливке, способствует его графитизации (выделению графитовых зерен внутри металла). Выделение графита сопровождается увеличением объема отливки, что способствует заполнению формы и уменьшению усадки. Марганец, наоборот, отбеливает чугун, но он обязательно присутствует в сером чугуне (0,3...1,5%), чтобы нейтрализовать вредное влияние серы. Кремний и фосфор повышают жидкотекучесть чугуна. Цифры в маркировке чугуна отражают механические прочностные характеристики чугуна или порядковый номер марки. Буквы: АЧ — антифрикционный, СЧ — серый с пластинчатым графитом, ВЧ — высокопрочный с шаровидным графитом, КЧ — ковкий с компактным графитом.

Сталь отличается от чугуна меньшим содержанием С, Si, Mn, S, P. Исходный материал — перепельный чугун и металлолом. Химическая сущность передела чугуна в сталь — выжигание “лишних” элементов кислородом. Сталь получают в кислородных конвертерах, мартеновских и электропечах. Благодаря высокой производительности и экономичности, кислородно-конвертерный способ стал основным.

Кислородный конвертер (рис.3.18) представляет собой сосуд 1 грушевидной формы из стального листа, футерованный внутри основным кирпичом 2. Рабочее положение конвертера вертикальное. Кислород подается в него под давлением 1...1,5 МПа с помощью водоохлаждаемой фурмы 3, вводимой в конвертер через горловину 4 и располагаемой над уровнем жидкого металла. Конвертеры имеют емкость до 350 т жидкого чугуна, расход технического кислорода на получение 1 т стали — 50...60 м<sup>3</sup>. Перед началом работы конвертер поворачивают на цапфах 5 вокруг горизонтальной оси и завалочной машиной загружают до 30 % металлолома, затем заливают жидкий чугун при температуре 1300...1400°С, возвращают конвертер в исходное вертикальное положение, вводят кислородную фурму, подают кислород и добавляют шлакообразующие материалы. При продувке происходит окисление углерода и других примесей с выделением большого количества

тепла. Одновременно образуется активный шлак; благодаря чему происходит удаление серы и фосфора с образованием устойчивых соединений  $P_2O_5 \cdot 3CaO$  и  $CaS$  в шлаке.

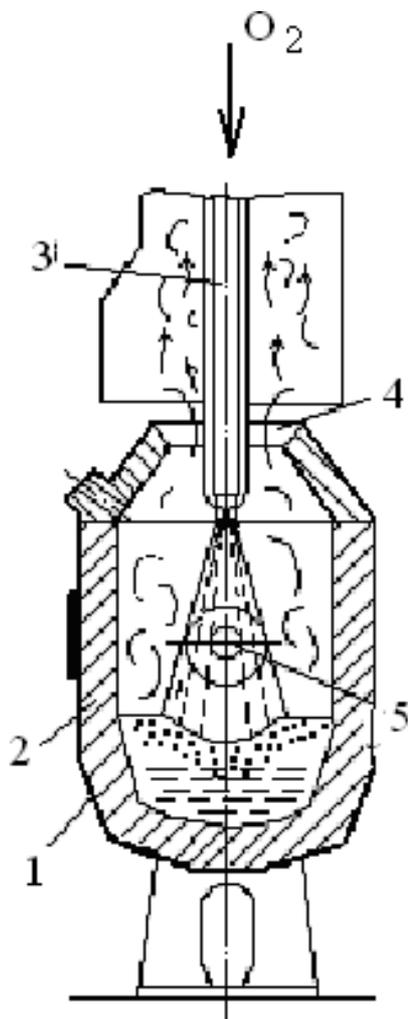


Рис.3.18. Схема устройства кислородного конвертера

В момент, когда содержание углерода достигает заданного для выплавляемой марки стали значения, подачу кислорода прекращают, конвертер поворачивают и выливают вначале сталь, а затем шлак (отверстие для выливки стали расположено ниже горловины).

Для уменьшения содержания кислорода сталь при выпуске из конвертера раскисляют введением ферросплавов (Si, Mn, Al обладают большим, чем Fe средством к кислороду, взаимодействуя с окислами железа, образуют нерастворимые окислы  $MnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , переходящие в шлак).

Производительность конвертера емкостью 300 т достигает 500 т/ч, что на порядок выше производительности мартеновских и электropечей.

Маркировка сталей углеродистых обыкновенного качества (ГОСТ 380 – 94) — Сталь Ст.О, Ст.1 кп, Ст.1пс, Ст.1 сп. Буквы Ст. — сталь обыкновенного качества, цифра — содержание углерода. В стали Ст.О содержание углерода <

0,23%, примеси не нормируются. В сталях Ст.1,2,3,4 содержание углерода соответственно 0,06...0,12; 0,08...0,15; 0,14...0,22; 0,18...0,27. Содержание Mn — 0,25...0,50; содержание Si зависит от степени раскисления: кп — кипящая сталь, Si < 0,05%, пс — полуспокойная, Si 0,05...0,15%, сп — спокойная, Si 0,15...0,30%.

В качественных сталях цифры (ГОСТ1050-88) вначале указывают содержание углерода в сотых долях процента, химические элементы обозначены следующими буквами: Б — ниобий, В — вольфрам, Г — марганец, Д — медь, К — кобальт, Л — бериллий, М — молибден, Н — никель, Р — бор, С — кремний, Т — титан, Ю — алюминий, Х — хром, Ф — ванадий. Цифры после букв означают среднюю массовую долю легирующего элемента в целых единицах. Буква “А” в конце мар-

ки обозначает, что сплав изготавливается с суженными пределами химического состава, цифра 1 в наименовании означает суженные пределы норм ТКЛР. Буква “Е” в наименовании марок обозначает сплав магнитотвердый. Пример: 29НК-ВИ-1 (С – 0,29%, Ni, Со ~ 1%, суженные пределы ТКЛР). При применении специальных способов выплавки стали — буквы ВИ, ЭЛ, П, Ш, ВД (вакуум-индукционный, электронно-лучевой, плазменный, электрошлаковый, вакуумно-дуговой переплав). ГОСТ 10994–74 “Сплавы прецизионные. Марки” разделяет сплавы на следующие группы: I — магнитомягкие, II — магнитотвердые, III — сплавы с заданным ТКЛР, IV — сплавы с заданными свойствами упругости и другими специальными свойствами (прочность, коррозионная стойкость), V — сверхпроводящие, VI — сплавы с высоким электросопротивлением, VII — термометаллы. Далее в ГОСТ 10994–74 приводятся конкретные марки сталей, их химический состав, основные технические характеристики и области применения.

Чистое железо — типичный МММ, магнитные свойства которого существенно зависят от содержания примесей. Из элементарных ферромагнетиков железо обладает наибольшей индукцией,  $B_s \approx 2,2$  Тл. Особо чистое железо (общее содержание примесей меньше 0,05%) получают сложными и дорогими способами.

Например, электролитическое железо — продукт электролиза раствора сернокислого или хлористого железа. На катоде (пластина из мягкой стали) осаждается чистое железо, которое снимают с пластины после достижения толщины 4...6 мм. Снятые с катода листы перемалывают в порошок на шаровых мельницах и переплавляют в вакууме.

Карбонильный способ. Карбонилы металлов — химические соединения металлов с окисью углерода СО. Карбонилы никеля и железа —  $Ni(CO)_4$  и  $Fe(CO)_5$  — жидкости с температурой кипения 43 и  $103^0C$ , карбонил кобальта  $Co_2(CO)_8$  твердое вещество с  $t_{пл} = 51^0C$ . Применяются для получения чистых металлов, как катализаторы химических реакций и т.д., ядовиты. Карбонильное железо легко получается термическим разложением карбонила в виде тонкого порошка, удобного для прессования изделий. Единственной примесью карбонильного железа является углерод. Магнитные свойства различных МММ приведены в табл.3.1.

Технически чистое железо содержит суммарное содержание примесей 0,1%, его изготавливают рафинированием чугуна в мартеновских печах или конвертерах. Из табл. 3.1. видно, что повышение содержания примесей, а также нарушение однородности структуры в технически чистом железе значительно ухудшает магнитные свойства.

Химически чистые сорта железа имеют высокую индукцию  $B_s$  и малое удельное сопротивление (табл.3.1), поэтому используются в основном для изготовления магнитопроводов постоянного магнитного потока.

Таблица 3.1

Некоторые свойства магнитомягких ферромагнитных материалов

Материал	Магнитная проницаемость	Коэр-	Индукция	Удельное со-
----------	-------------------------	-------	----------	--------------

	начальная	максимальная	цитив- ная сила, А/м	насыще- ния, Тл	противление, мкОм•м
Технически чистое желе- зо	250...400	3500...4500	50...100	2,18	0,1
Электроли- тическое же- лезо	600	15000	30	2,18	0,1
Карбониль- ное железо	2000...3000	20000...21500	6,4	2,18	0,1
Монокри- сталл чис- тейшего же- леза	>20000	1430000	0,8	—	0,097
Электротех- ническая сталь	200...600	3000...8000	10...65	1,95...2,02	0,25...0,6
Низконике- левый пер- маллой	1500...4000	15000...60000	5...32	1,0...1,6	0,45...0,9
Высокони- келевые пермаллои	7000...100000	50000...300000	0,65...5	0,65...1,05	0,16...0,85
Супермал- лой 79% Ni, 5% Mo, 15% Fe, 0,5% Mn	100000	До 1500000	0,3	0,8	0,6

Кремнистая электротехническая сталь является основным МММ массового потребления.

За счет большого содержания кремния:

- повышается удельное сопротивление  $\rho$  (снижаются потери на вихревые токи);
- увеличивается графитовыделение;
- полностью раскисляется сталь (образующийся  $\text{SiO}_2$  уходит в шлак);
- уменьшаются константы магнитной анизотропии и магнитострикции;
- повышается стабильность магнитных свойств во времени.

В результате увеличиваются  $\mu_n$  и  $\mu_{\max}$ , уменьшается коэрцитивная сила и потери на гистерезис. Но кремний ухудшает пластические свойства, затрудняет про-

катку тонких листов, поэтому промышленные электротехнические стали содержат до 5% Si.

Значительного улучшения магнитных свойств удалось добиться путем образования магнитной структуры при холодной прокатке стали с последующим отжигом. При холодной прокатке материал сильно обжимается, деформации вызывают преимущественную ориентацию кристаллических зерен. Последующий отжиг (900...1000°C) снимает механические напряжения, сопровождается ростом зерна (рекристаллизация). В результате получается текстурированная кремнистая сталь, у которой кристаллические ячейки ориентированы так, что ребра кубов, являющихся направлениями легкого намагничивания, оказываются расположенными параллельно направлению прокатки (ребровая структура рекристаллизации). Такая магнитная анизотропия требует от конструктора учета того, что магнитный поток должен проходить в направлении прокатки.

Дальнейшее повышение качества электротехнических сталей: вакуумная обработка жидкого расплава для более равномерного распределения примесей, разработка оптимальных режимов термообработки. Перспективна разработка технологии получения электротехнической стали с содержанием кремния до 7% в готовый лист (без прокатки) из газовой среды или путем применения методов порошковой металлургии.

Сталь выпускается в виде рулонов, листов, ленты, может иметь электроизоляционное покрытие. Толщина листов 0,05...1,00 мм. Предназначается для изготовления магнитных цепей трансформаторов, приборов, электрических машин. Применение ленточных сердечников из текстурированной стали в трансформаторах позволяет уменьшить их массу и габариты до 40%.

Обычно даже тонколистовые сердечники используются на частотах до 1 кГц. При более высоких частотах необходим расчет суммарных потерь. По условиям нагрева и теплоотвода предельно допустимым принято считать удельные потери 20 Вт/кг.

Примеры условных обозначений сортовой электротехнической стали по ГОСТ 11036–75.

Сталь круглая горячекатаная диаметром 20 мм, обычной точности прокатки В, марки 10864, предназначена для горячей обработки давлением (подгруппа а), без термообработки:

$$\text{Круг } \frac{\text{В20 ГОСТ 2590 – 88}}{10864 – а – \text{ГОСТ 11036 – 75}}$$

То же, полосовая, толщиной 20 мм, шириной 100 мм, марки 10880, предназначена для мехобработки (подгруппа б), без термообработки:

$$\text{Полоса } \frac{20 \times 100 \text{ ГОСТ 4405 – 75}}{10880 – б – \text{ГОСТ 11036 – 75}}$$

В обозначении марки: первая цифра — класс по виду обработки (1 — горячекатаная, 2 — калиброванная), вторая цифра — тип по содержанию кремния, третья цифра — группа по основной нормируемой характеристике (8–

коэрцитивная сила), четвертая и пятая — количественное значение основной характеристики (коэрцитивная сила в А/м).

Пример обозначения стальных лент по ГОСТ 3836 – 83.

Лента холоднокатаная нормальной точности по толщине и ширине, обрезная, нагартованная, толщиной 1,0 мм, шириной 15 мм, из нелегированной электротехнической стали марки 20880, 2-й группы поверхности:

$$\text{Лента } \frac{\text{Н} - 1,0 \times 15 \text{ ГОСТ } 503 - 81}{20880 - 2 \text{ ГОСТ } 3836 - 75}$$

Исследования показали, что для получения материалов с высокой магнитной проницаемостью оптимальным является использование двух и многокомпонентных магнитных сплавов. Широкое применение получили пермаллоиды — сплавы Fe–Ni. Исследование зависимости основных магнитных параметров ( $\mu_{\text{H}}$ ,  $\mu_{\text{max}}$ ,  $H_{\text{C}}$ ) от содержания никеля в пермаллоиде показало, что она имеет два максимума — один соответствует содержанию 40...50%, другой — примерно 80%. В соответствии с этим различаются низко- и высоконикелевые сплавы. Незначительное намагничивание этих сплавов объясняется очень малыми анизотропией и магнитострикцией. Благодаря этому облегчается поворот ММ из направления легкого намагничивания в направление поля и не возникает механических напряжений, затрудняющих смещение доменных границ.

Для придания пермаллоидам требуемых свойств в состав пермаллоидов вводят добавки: Mo, Cr, Cu, Si, Mn, Co. Легирующие добавки образуют твердый раствор с основными компонентами и увеличивают удельное сопротивление пермаллоидов, что важно при работе на повышенных частотах. Молибден и хром, кроме того, повышают магнитную проницаемость и уменьшают чувствительность к механическим деформациям. Медь повышает стабильность магнитных свойств и увеличивает пластические свойства сплавов. Ni, Mo, Cr, Co являются значительно менее распространенными материалами в земной коре, значительно более дорогими, чем железо. Поэтому стоимость пермаллоидов определяется содержанием в них основного компонента пермаллоидов — никеля и содержанием легирующих добавок. Свойства пермаллоидов в значительной мере определяются важнейшей технологической операцией — термической обработкой и зависят от скорости нагревания, температуры отжига, скорости охлаждения, так как режим термообработки влияет на микроструктуру, концентрацию дефектов кристаллической решетки, и следовательно, — на магнитные макросвойства. Рекордно высокие свойства имеет супермаллоид, техпроцесс производства которого очень сложен: сложная очистка от примесей, плавка в индукционной печи в вакууме, разливка в атмосфере нейтральных газов, отжиг в атмосфере чистого водорода, сложный процесс охлаждения. Важнейшее значение приобретает автоматизация всех этапов техпроцесса производства пермаллоидов.

Вторая особенность производства изделий из пермаллоидов вытекает из сильной зависимости магнитных свойств от механических напряжений. Это вынуждает применять специальные меры защиты сердечников, т.к. нагрузки возникают даже при наложении токовых обмоток. Обычно кольцевые ленточные пермаллоидовые

сердечники помещают в немагнитные защитные каркасы (пластмасса, алюминий), а для амортизации динамических нагрузок свободное пространство между каркасом и сердечником заполняют эластичным веществом.

Для уменьшения стоимости низкокоэрцитивных сплавов был разработан тройной сплав альсифер: 9,6% Si, 5,4% Al, остальное — Fe. Магнитные свойства альсифера:  $\mu_n = 35000$  (лучшие образцы),  $\mu_{max} = 117000$  и  $H_c = 1,75$  А/м,  $\rho = 0,8$  мкОм·м, т.е. они не уступают свойствам высоконикелевых пермаллоев. Ввиду хрупкости сплава изделия из альсифера (магнитные экраны, корпуса и т.п.) изготавливают методом литья с толщиной стенок не менее 2 мм. Хрупкость сплава используют (размолотый в порошок альсифер наряду с карбонильным железом) для изготовления высокочастотных прессованных сердечников и в качестве ферромагнитной фазы магнитодиэлектриков.

Находят применение также другие сплавы Al–Fe, например, альфенол (16% Al), по магнитным свойствам примерно соответствуют низконикелевым сплавам. Более высокие пластические свойства альфенола позволяют изготавливать ленту 0,1 мм (магнитные головки для звукозаписи). В марках пермаллоев буква Н означает никель, К — кобальт, М — марганец, С — кремний, Д — медь. Дополнительные буквы: У — сплав с улучшенными свойствами, П — с прямоугольной петлей гистерезиса. Цифра в марке указывает процентное содержание никеля. ГОСТ 10160–75 распространяется на двойные Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cr и тройные Fe–Ni–Co сплавы. По магнитным свойствам сплавы разделяются на классы: I — с нормальными магнитными свойствами (открытая выплавка), II — с повышенными магнитными свойствами (выплавка в вакуумных печах), III — с высокими магнитными свойствами (ВИ, ВД, ЭЛ, П — плавки). Толщина ленты — начиная с 0,0015 мм с допуском  $\pm 0,15$  мкм до 2,5–0,16; ширина от 5 до 250 мм.

Примеры условного обозначения: лента холоднокатаная с необрезанными кромками, толщиной 0,1 мм, шириной 150 мм, класса I, из сплава 80 НХС нормальной точности прокатки:

Лента 0,10×150–I–80 НХС–Н–ГОСТ 10160–75.

Из сплавов 45Н, 50Н, 50НХС изготавливают сердечники малогабаритных силовых и импульсных трансформаторов, дросселей, аппаратуры связи звуковых и высоких частот. Высоконикелевые сплавы 79НМ, 80НХС и другие используются для изготовления сердечников малогабаритных трансформаторов, реле, магнитных экранов, магнитных усилителей на более низких частотах, чем низконикелевые, так как  $\rho$  этих материалов ниже.

Аморфные материалы. Содержат основу — один или несколько ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) и металлоид (стеклообразователь — В, С, Si, Р) — до 20%. Кроме того, могут быть легирующие добавки: Cr (антикоррозионные свойства), V, Ta, (повышение температурной стабильности), Mn (повышение  $\rho$ ). Электромагнитные свойства аморфных сплавов и пермаллоев близки, но первые обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и твердостью, при сохранении пластических свойств, мало подвержены влиянию механических напряжений,

близкими величинами  $\rho$ . Например, сплав 80% Fe и 20% В имеет  $V_s = 1,6$  Тл,  $H_c = 3,2$  А/м,  $\rho = 1,4$  мкОм·м.

Аморфные материалы в последнее время все шире применяются при создании новых сверхпрочных материалов. Дело в том, что кристаллическая структура вследствие многочисленных дефектов обеспечивает лишь несколько процентов (до 10%) от теоретической прочности материала. Специальные методы создания изделий из аморфного порошка позволяют в несколько раз увеличить прочность деталей из тех же материалов. Для создания аморфного материала необходимо обеспечить условия, при которых скорость охлаждения была бы больше скорости кристаллизации. Эти условия автоматически соблюдаются при застывании аморфных материалов, таких как стекло например. При застывании стекол за небольшой температурный интервал вязкость стекла возрастает на 12...16 порядков и частицы не успевают выстроиться в правильную кристаллическую структуру. Чтобы обычное стекло кристаллизовалось, при охлаждении необходима очень маленькая скорость охлаждения (годы на 1 мм толщины), либо необходимо применять специальные технологические приемы (см. ситаллы в разделе 5). И наоборот, чтобы обеспечить аморфизацию металлического материала нужна очень высокая скорость охлаждения ( $10^6 \dots 10^9$  град/с). Для этого используются различные способы, например, “выстреливанием” или “выплескиванием” расплавленного материала на быстро перемещающуюся охлаждаемую подложку. Для увеличения поверхности охлаждения, по сравнению с объемом, материал должен находиться в тонкодисперсном состоянии, по крайней мере одно измерение геометрической формы материала должно быть очень малым (тонкие пленки, например). Поскольку металл нагрет, а поверхность контакта большая, необходима защитная атмосфера. Таковы основные особенности получения материала в аморфном виде. Металл в аморфном состоянии по аналогии с аморфным стеклом называется металлическим стеклом. Это состояние термодинамически является неустойчивым, об аморфных веществах говорят как о “застывших” жидкостях. При повышении температуры до  $T_a$  наблюдается переход аморфного вещества в кристаллическое состояние, температура  $T_a \approx 0,33 T_{cp}$ , где  $T_{cp}$  — средняя температура плавления компонентов сплава. Для промышленных магнитных аморфных сплавов  $T_a \approx 400 \dots 420$  К. Примерами перехода в более устойчивое состояние аморфных материалов является постепенное помутнение стекол в результате частичной кристаллизации от воздействия внешних факторов. Все мелкозернистые закалочные структуры являются “закрепленными неустойчивостями”. Нагрев (отпуск) сопровождают процессы рекристаллизации, роста зерна.

Основным методом получения аморфных магнитных лент является процесс, когда струя расплавленного металла направляется на внешнюю или внутреннюю сторону быстро вращающегося барабана или в зазор между барабанами. Последний способ предпочтительнее тогда, когда необходима лента с гладкой поверхностью и калиброванной равномерной толщиной. Схемы процессов на рис.3.19.

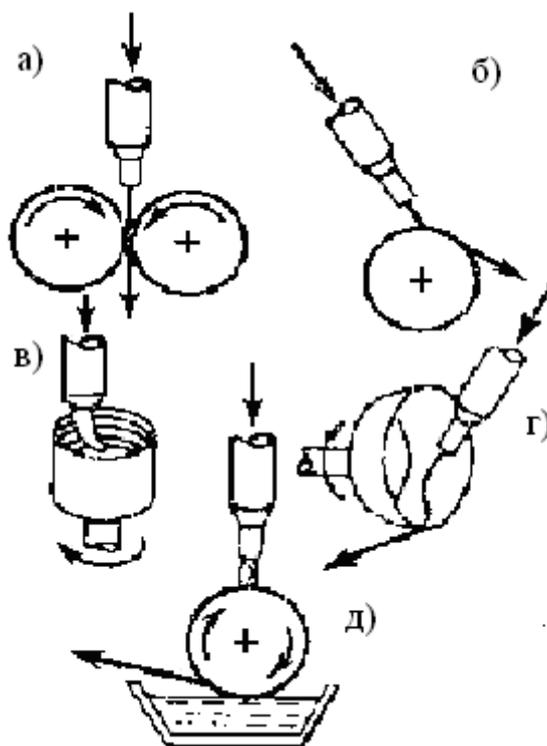


Рис.3.19. Схемы методов непрерывного изготовления металлических стекол: а) закалка между двумя вращающимися барабанами; б) выбрасывание струи на наружную поверхность вращающегося барабана; в), г) выбрасывание струи на внутреннюю поверхность барабана; д) вытягивание из расплава

На таком оборудовании достигается скорость охлаждения  $10^6$  К/с, толщина ленты 20...100 мкм. Для облегчения удаления ленты с внутренней поверхности барабана последнюю делают наклонной. Важным значением для технологического процесса является материал подложки, неидеальность его поверхности. Размерные требования к качеству поверхности подложек должны быть выше, чем толщина пленки.

Из других методов получения тончайших магнитных пленок — испарение в вакууме, катодное распыление, химическое осаждение, электрохимическое осаждение, термохимическое разложение, пневмораспыл и другие. Остановимся на первом и втором. Метод испарения в вакууме получил наибольшее распространение.

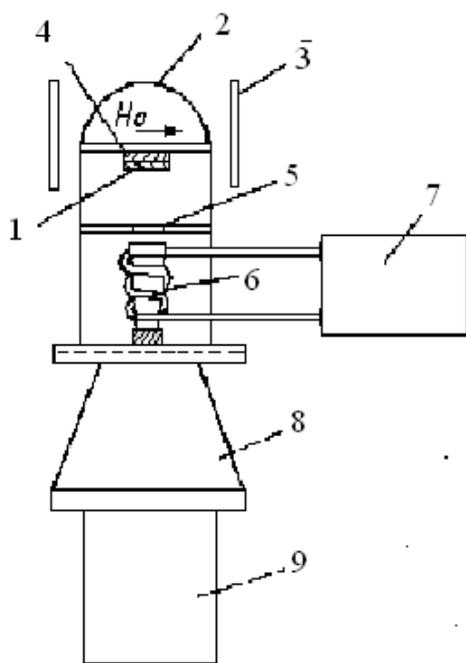


Рис.3.20.Схема вакуумной установки для напыления тонких пленок: 1 — маска; 2 — стеклянный колпак; 3 — катушки Гельмгольца; 4 — пленка и подложка; 5 — отверстие; 6 — тигель; 7 — индукционный нагреватель; 8 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 9 — диффузионный масляный насос

имущество процесса — гибкое управление процессом. В настоящее время из аморфных материалов изготавливают магнитофонные головки, трансформаторы и др. Вследствие отсутствия кристаллической решетки — ничтожная магнитная анизотропия. Поэтому аморфные материалы это магнитомягкие материалы с малой коэрцитивной силой, большой магнитной проницаемостью, но с удельным сопротивлением в несколько раз большим, чем у пермаллоев.

Освоено промышленное производство аморфных МММ, например на Ашинском металлургическом заводе.

В числе прочих, его достоинства: микродозы вещества, пленки на подложки сложной конфигурации, многослойность и т.д. Большая скорость охлаждения определяется толщиной пленки (до нескольких мкм), подобно образованию аморфного твердого тончайшего поверхностного слоя при сканировании по поверхности металлических материалов лазерного луча.

Принципиальная схема установки для вакуумного напыления приведена на рис.3.20.

В качестве испарителей электронагревом служат “лодочки”, спирали и другие типы испарителей на основе тугоплавких материалов — W, Mb, Zr, Pt, Ta и др. Технологический цикл: закрепление подложки в подколпачном пространстве, загрузка испарителя (материала пленки), эвакуация подколпачного пространства ( $\sim 10^{-3}$  Па), процесс нанесения пленки. Может быть применен и электронно-лучевой нагрев, ТВЧ-нагреватели и т.д.

Катодное распыление — менее распространенный способ, дороже в связи с тем, что используется высокое напряжение (до 20 кВ) и создается нейтральная атмосфера после вакуумирования. Катод — сетка из напыляемого материала. На охлаждаемом аноде располагается подложка. Выбиваемые из катода частицы осаждаются на аноде. Пре-

### 3.3. Магнитные материалы специального назначения

Магнитомягкие ВЧ и СВЧ материалы. По частотному диапазону применения эти материалы можно подразделить на низкочастотные (Н), высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ). Для оценки допустимого частотного диапазона, в котором может использоваться данный материал, вводится понятие критической частоты ( $f_{кр}$ ). Под критической понимают частоту, при которой  $\operatorname{tg}\delta_m$  становится равным 0,1 (добротность 10). Критическая частота низкочастотных марок МММ лежит в пределах от 0,1 до 50 МГц (они могут разделяться в свою очередь на звуковые, ультразвуковые и низкорadioчастотные). В ВЧ-материалах критическая частота лежит в пределах 50...600 МГц. СВЧ-диапазон —  $3 \cdot 10^8 \dots 3 \cdot 10^{11}$  Гц (длины волн от 1 м до 1 мм). При низкой частоте можно использовать холоднокатаную тонколистовую электротехническую сталь ( $\delta \approx 25 \dots 30$  мкм) и пермаллой ( $\delta$  до 2...3 мкм). Недостатки тонколистовых материалов: повышенная коэрцитивная сила и высокая стоимость, сложность техпроцесса сборки. Предел использования неферритных материалов — 20 кГц. Значительно эффективнее работают в переменных полях ферриты и другие диэлектрики. Как отмечалось выше, ферриты — это оксидные материалы, величина удельного сопротивления которых в  $10^3 \dots 10^{13}$  раз больше, чем  $\rho$  железа. Следовательно, и потери энергии в области повышенных ВЧ-частот и, особенно СВЧ-частот, будут существенно меньше. Стоимость ферритов невысокая, технологический процесс относительно прост. Все это обеспечивает широкое применение ферритов в электронике.

Ферриты получают методом, аналогичным методу изготовления тонкокерамических изделий (магнитная керамика). Отличие — в более жестких требованиях к химической чистоте, степени дисперсности, химической активности сырья. При спекании изделия все процессы массопереноса происходят только за счет диффузии в твердой фазе, какая-либо связка в виде стекловидной фазы, либо более легкоплавкого металла в производстве магнитной керамики отсутствует.

Общая схема технологического процесса. Смесь окислов подвергают помолу в шаровых или вибрационных мельницах и перемешивают. Известно, что “мокрый” помол обеспечивает более тонкое диспергирование частиц. Далее эта масса сушится и брикетируется (или гранулируется). Предварительный обжиг брикетов при температуре на несколько сот градусов ниже температуры окончательного обжига сопровождается частичной ферритизацией. Далее производится второй помол — получение более мелкой и однородной массы. После сушки — формирование изделий в пресс-формах; выдавливание стержней, трубок через мундштук и др. Для улучшения прессуемости в порошок вводят пластификаторы (например, 10 % раствор поливинилового спирта — ПВС). После формовки изделий — окончательный обжиг при температуре 1400...1700 К, при этом происходит спекание и заканчивается ферритизация. Использование предварительного обжига способствует уменьшению усадки.

Рассмотренный способ (метод оксидов) характеризуется плохой воспроизводимостью свойств. Это обусловлено различиями в технологии (степень измельче-

ния, режимы и т.д.) изготовления и составе исходного сырья, наличием примесей. Для улучшения воспроизводимости применяются более дорогие способы — метод термического разложения солей и метод осаждения солей. Сырье для первого — сернокислые соли металлов, окислы которых составляют данный феррит. При этом методе усложняется технология и образуются отходы, составляющие 2/3 общего количества исходного сырья.

Метод осаждения отличается от метода терморазложения только на первом этапе. Исходные материалы растворяются в воде и добавляется осадитель (щелочь, аммиак), в результате происходит совместное осаждение солей и гидроокисей. Осадок промывается, фильтруется и далее обрабатывается по методу терморазложения (известно, что все окислы жадно поглощают влагу, с помощью нагрева эта влага удаляется). Последний метод позволяет получить ферриты с самой высокой однородностью состава и воспроизводимостью свойств.

Для удешевления производства применяются и комбинированные способы: одни составляющие получают методом оксидов, другие — осаждением солей. Например, на свойства Ni–Zn феррита качество ZnO влияет мало, а NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — сильно. Поэтому в качестве исходных берутся окись цинка и соли никеля и железа.

Отдельные этапы техпроцесса. Прессование заготовки. Высота загрузочной камеры H рассчитывается по формуле  $H = \gamma_o / \gamma_{п} h$ , где  $\gamma_o$  и  $\gamma_{п}$  — плотности прессованного изделия и порошка соответственно (рис.3.21). Давление прессования должно быть оптимальным, обычно 150...200 МПа. Если давление недостаточно, оно не обеспечивает удаления межгранульных пор и они остаются при спекании (рис.3.22).

Излишнее давление (перепрессовка) приводит к значительным упругим деформациям при прессовании, возникновению больших напряжений и растрескиванию при спекании — основной вид дефекта прессования. Иногда растрескивание и даже разрыв изделия могут произойти еще до спекания, после снятия нагрузки, особенно в случаях, когда пластичность материала мала. Для прессования используется крупногабаритное дорогое оборудование. Физико-химическая механика предлагает эффективный способ управления дисперсной структурой и свойствами будущего материала: все связи между крупинками разрушаются вибрацией с частотой около 10 кГц.

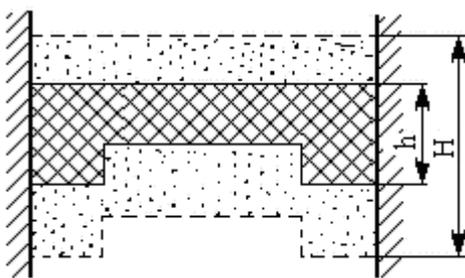


Рис.3.21. Схема уплотнения



Рис.3.22. Схема формирования структуры

Применение поверхностно-активных веществ в сочетании с оптимальной для данного материала вибрацией позволяет обойтись без громоздких прессов. При этом давление требуется в сотни раз меньше (рис.3.23), внутренних напряжений не возникает и изделие после спекания будет прочным, без немагнитных пустот. Главное требование к прессованию — обеспечение заданных размеров готовых деталей с учетом усадки при спекании.

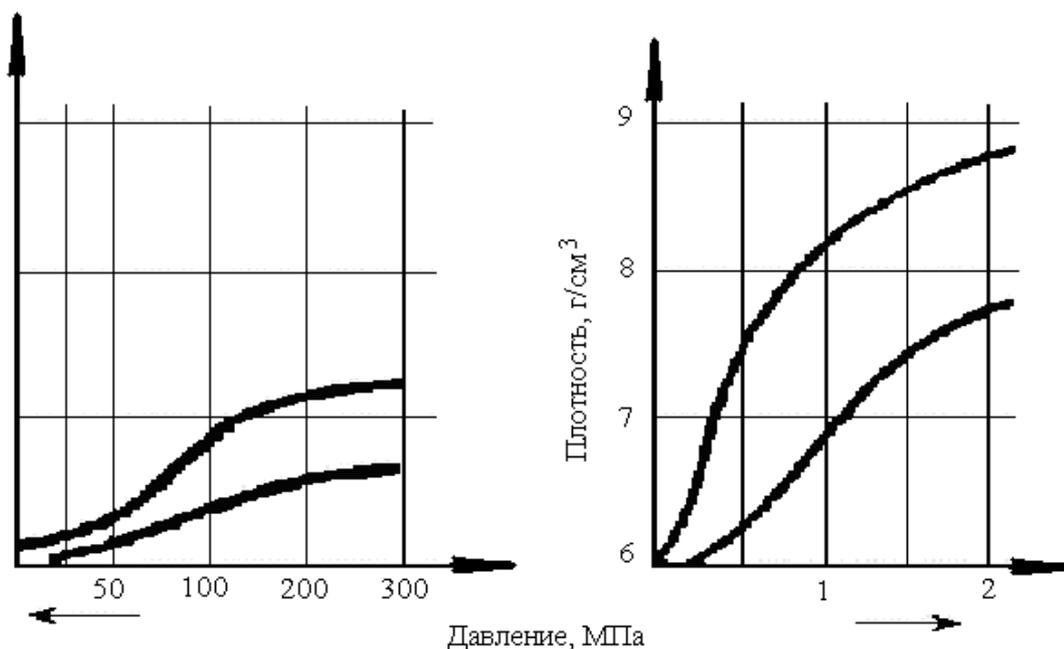


Рис.3.23. Прессование порошков:  
слева — без вибрации; справа — под действием вибрации.  
Нижняя кривая — без смазки; верхняя — с активной смазкой

Для сохранения размеров необходимо обеспечить равномерную плотность спрессованного изделия. При одностороннем сжатии неравномерность плотности очень велика даже для изделий простейшей формы (рис.3.24,а). Применение специальных приемов (рис.3.24, б, в, г) позволяет обеспечить более равномерное распределение давления.

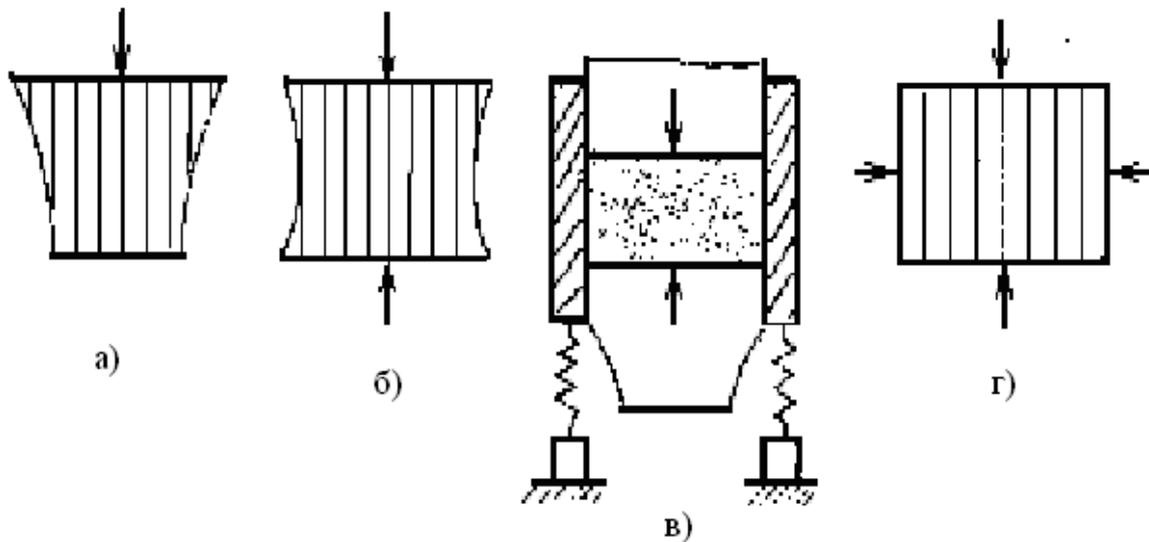


Рис.3.24. Эпюры распределения давления при разных схемах прессования: а) одностороннее; б) двухстороннее; в) прессование с плавающей матрицей; г) изостатическое

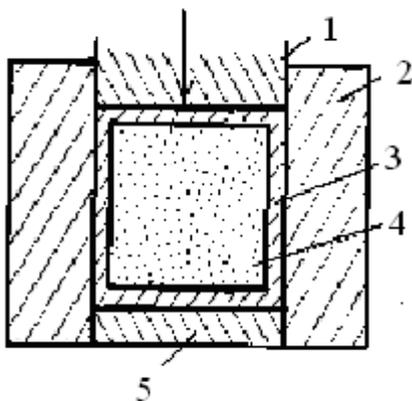


Рис.3.25.Схема изостатического прессования в эластичных оболочках: 1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — резиновая

сплошных и полых изделий (трубок), скорость формования — десятки метров в минуту. Пленки, ленты используются при изготовлении элементов интегральной техники. Технология позволяет получать пленки (ленты) толщиной 10...100 мкм. Широкое применение нашел метод разлива через фильеру шликера (тестообразная масса ферритового порошка с пластификатором) на непрерывно движущуюся

Особенно это проявляется при изостатическом прессовании (рис.3.25), при котором за счет эластичных твердых, жидких или газовых сред, давление подается равномерно по всему объему сжимаемой массы, но при этом точность размеров изделий мала. Применение вибраций позволяет также не применять специальные приемы, а прессовать простым односторонним сжатием.

Преимущество прессования заключается прежде всего в его простоте, это обеспечило ему доминирующую роль в ферритовом производстве. Процесс легко механизуется и автоматизируется. Второй метод формирования изделий — литьевые способы: литье на специальных литьевых машинах, экструзия, литье пленок. Экструзия (выдавливание через мундштук) — это метод формования длинномерных (бесконечных), тонкостенных

подложку (полиэтилен, фторопласт, лавсан), которая должна иметь ровную, гладкую поверхность, обеспечивающую неприлипание пленки к подложке. Есть два варианта литья (рис. 3.26, а, б): в 1-м случае толщину жидкого слоя задают формирующим ножом, во 2-м — размером литьевой щели, которую можно изменять.

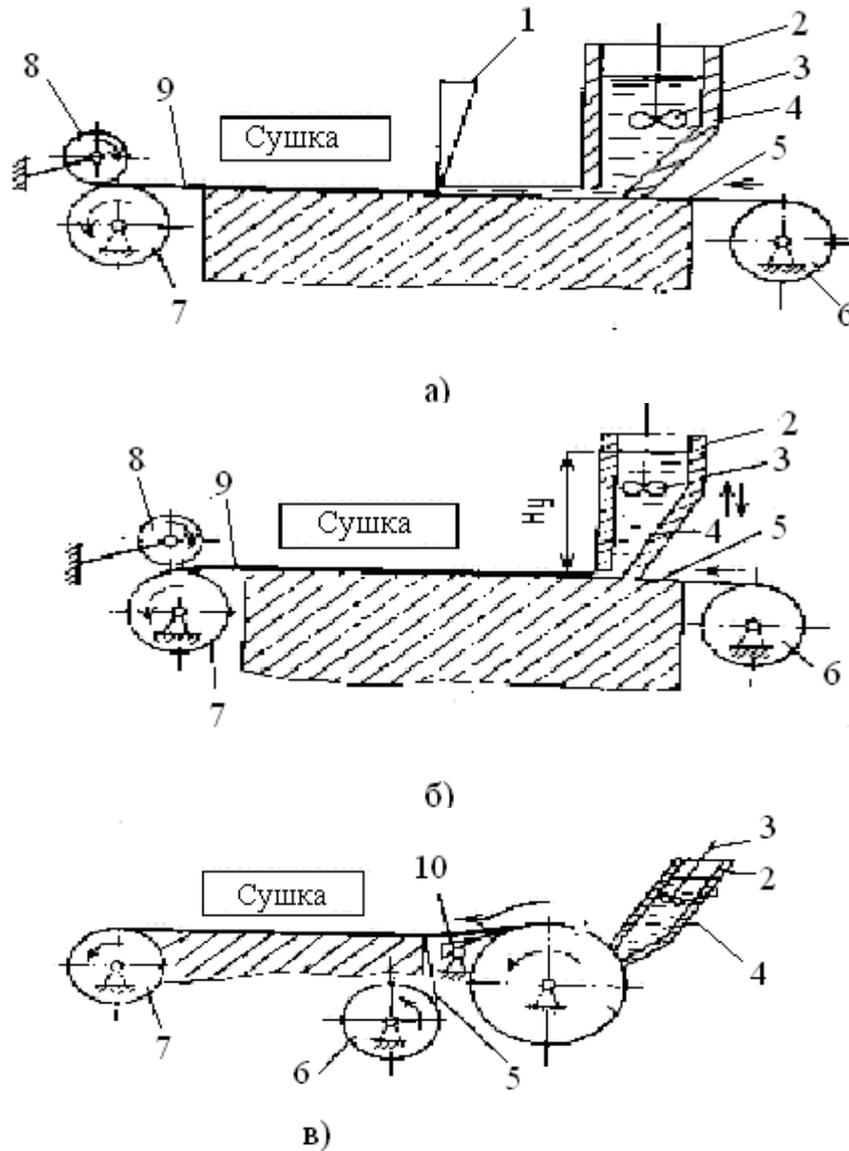


Рис.3.26. Схема литья пленок:

а, б) на движущуюся подложку; в) на барабан;  
 1 — формирующий нож; 2 — бункер с фильерой; 3 — мешалка; 4 — шликер; 5 — подложка;  
 6 — рулон с пленкой подложки; 7 — формирующий барабан; 8 — прижимной барабан;  
 9 — отливаемая пленка; 10 — подрезающий нож

Схема литья на барабан (рис.3.26, в) применяется для изготовления толстых пленок (1 мм и более). В этой схеме высокие требования к качеству рабочей поверхности барабана.

Спекание. Особенность ферритных материалов — тонкодисперсное состояние. Все вещество — поверхность. Движущая сила спекания — избыточная поверхностная энергия системы (энергия, которая “заставляет” слипаться мелкодисперсный порошок), проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящаяся сократить свободные поверхности. При реакциях в твердых смесях ферритов непосредственный контакт между частицами в основном только в первый период спекания (шпинелеобразования). По мере синтеза реагирующие компоненты будут разделяться прослойкой образовавшейся шпинели ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ), характер пористости изменяется, поры “закругляются” и сливаются, свободная поверхность материала резко сокращается. Дальнейший массоперенос осуществляется диффузией и химическим взаимодействием на границе “исходный материал — продукт реакции”. Хотя процесс сопровождается и вязким течением, и пластическим деформированием, и “испарением-конденсацией”. Оценку спекания проводят с помощью показателей: плотность, пористость, усадка, изменение массы. В ряде случаев необходимы монокристаллические ферриты, например, для изготовления ферритовых магнитных приборов с возможно меньшей шириной линии гиромангнитного резонанса ( $\Delta H < 1\text{кА/м}$ ) или для сердечников магнитных головок широкополостной аппаратуры магнитной записи и воспроизведения.

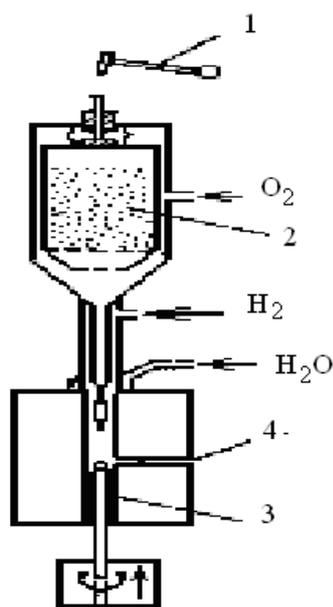


Рис.3.27.Схема процесса выращивания кристаллов методом Вернейля

На практике используются в основном два метода изготовления кристаллов ферритов: выращивание из раствора в расплаве и плазменно-водородный (метод Вернейля). Среди многочисленных типов ферритов-шпинелей наибольшее практическое применение имеет марганцево-цинковый феррит-шпинель (МЦФ) с уникальными электромагнитными и физико-механическими свойствами.

Метод Вернейля характеризуется плавлением окислов исходных материалов при падении в пламя с высокой температурой (обычно кислородно-водородная горелка). Установка для выращивания кристаллов состоит из охлаждаемой кристаллизационной камеры, газовой горелки, системы дозирования шихты, подачи газов, различных устройств автоматизации. Шихта — смесь тонкодисперсных порошков окислов Zn, Mn, Fe в заданной пропорции. Дозированными порциями из бункера 2 (рис.3.27) с помощью ударного механизма 1 через кислород-

ниями из бункера 2 (рис.3.27) с помощью ударного механизма 1 через кислород-

но-водородное пламя она подается к оплавленной вершине затравочного кристалла 3, закрепленного в затравкодержателе. Образующий пленку ( $\delta = 0,01 \dots 0,10$  мм) на вершине кристалла расплав непрерывно кристаллизуется по мере поступления порошка. Растущий кристалл на вращающемся кристаллодержателе перемещается вниз со скоростью кристаллизации, так что фронт кристаллизации находится на одном уровне и за ним можно наблюдать через смотровое окно 4. Выход на заданный диаметр регулируется мощностью пламени. После окончания процесса и охлаждения кристалла в камере требуется термообработка для снятия кристаллизационных напряжений в буле монокристалла. В производственных условиях выращиваются булы диаметром 14...16 мм и длиной до 70 мм.

Особенности техпроцесса. Размер зерен шихты должен быть оптимальным ( $\varnothing = 3 \dots 10$  мкм). Слишком мелкие зерна плохо просыпаются (слипаются) и легко испаряются, более крупные могут не проплавиться. Большое влияние оказывают также примеси, особенно Na и Mg. Так, при 0,01% Mg могут образоваться трещины и пузыри в буле; 0,2% Na снижает  $\mu_H$  в 3,5 раза и увеличивает потери в 5 раз. Суммарное количество примесей не должно превышать 0,05%. Трудности получения качественных МЦФ монокристаллов связаны также с летучестью окисла Zn, до 50% которого испаряется в пламени горелки и из расплава. При интенсификации процесса (увеличении диаметра выращиваемой булы, увеличении мощности пламени) относительные потери цинка меньше. В табл. 3.2. приведены свойства некоторых распространенных марок ферритов, выпускаемых в стране в промышленных масштабах.

Необходимо отметить, что МММ-ферриты с высокой начальной магнитной проницаемостью (до 20000) предназначены для работы в слабых полях. В средних и сильных магнитных полях применение ферритов нецелесообразно вследствие малой индукции насыщения. Кроме того, на высоких частотах, при превышении напряженности магнитного поля выше порогового значения  $H_{пор}$  и последующего снятия, его материал переходит в состояние с низкой добротностью.

**Маркировка МММ-ферритов:** первые цифры указывают значение начальной магнитной проницаемости, затем идут буквы, характеризующие частотный диапазон. Н — низкочастотные, В — высокочастотные, СЧ — СВЧ-диапазон. Далее в маркировке следуют буквы, означающие состав материала: М — МЦФ, Н — никель-цинковый и т.д. Ферриты марок ВЧ по составу никель-цинковые. Для монокристаллов иногда используется обозначение АА. На рис.3.28 показаны ориентировочные значения магнитной проницаемости и частотный диапазон применения ферритов различного состава.

Из табл.3.2 и рис.3.28 видно, что в области частот до  $10^5$  Гц материалы МЦФ обладают наибольшей магнитной проницаемостью, имеют существенно меньший тангенс угла потерь, относительно высокую индукцию насыщения. МЦФ присуща также наиболее высокая среди ферритов диэлектрическая проницаемость (сотни и тысячи единиц).

Таблица 3.2

## Свойства некоторых ферритов

Марка	$\mu_H$	$\frac{\text{tg}\delta}{10^8}$ $\mu_H$ (при $f$ , МГц)	$\mu_{\text{max}}$	$H_c$ , А/м	$B_r$ , Тл	$f_{\text{кр}}$ , МГц	$f_{\text{гр}}$ , МГц	$T_k$ , °С (не ниже)	$\rho$ , Ом·м	$d$ , Мг/м <sup>3</sup>	Применение
20000 НМ	15000	25 (0,01)	35000	0,24	0,11	0,01	0,1	110	0,001	5,0	Общее
6000 НМ	4800...8000	40 (0,02)	10000	8	0,11	0,02	0,5	130	0,1	4,7	
1000 НМ	800...1200	15 (0,1)	1800	28	0,11	1,0	5	200	0,5	4,5	
1000 НН	800...1200	85 (0,1)	3000	24	0,10	0,4	3	110	10	4,9	
600 НН	500...800	25 (0,1)	1500	40	0,12	1,2	5	110	100	4,8	
2000 НМ	1700...2500	15 (0,1)	3500	25	0,12	0,5	1,5	200	5	5	
700 НМ	550...850	8 (3)	1800	25	0,05	5	8	200	4	4,8	Термостабильные, для аппаратуры с повышенными требованиями (ферриты марок ВЧ – никель-цинковые)
100 ВЧ	80...120	135 (18)	280	300	0,15	35	80	400	$10^5$	4,8	
20 ВЧ2	16...24	280 (30)	45	1000	0,1	120	300	450	$10^3$	4,7	
300 НН	280...350	170 (4)	600	80	0,13	5	20	120	$10^6$	4,8	Для контуров, перестраиваемых подмагничиванием
9 ВЧ	9...13	850 (150)	30	1500	0,06	250	600	500	$10^7$	4,4	
200 ВЧ	180...220	90 (10)	360	70	0,11	20	–	360	$10^3$	4,7	Для широкополосных трансформаторов
50 ВЧ3	45...65	120 (30)	200	100	0,14	85	–	480	$10^4$	4,6	

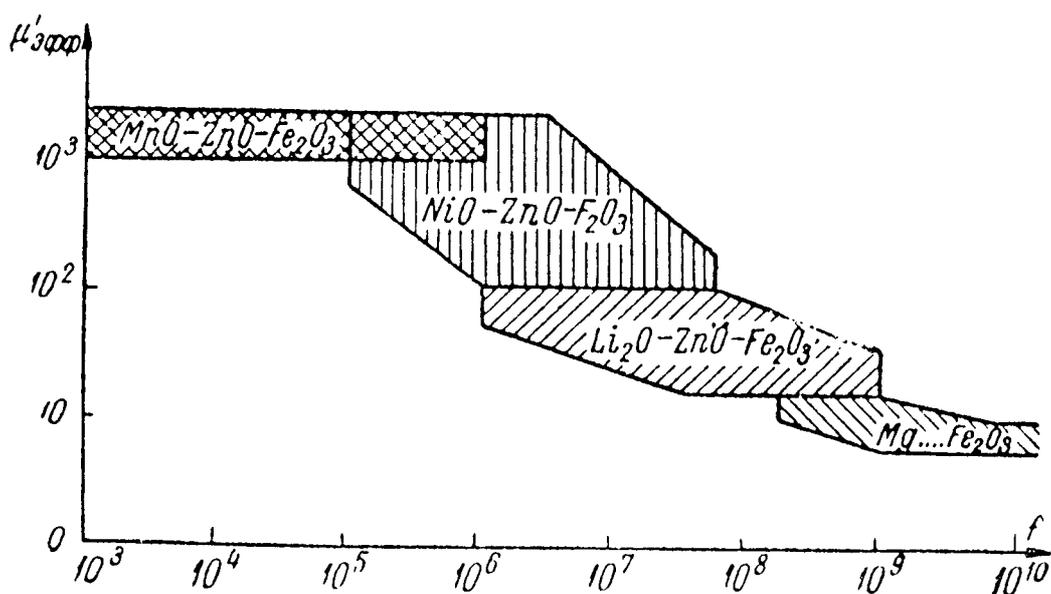


Рис.3.28. Ориентировочная схема использования ферритов при различных частотах

В то же время никель-цинковые ферриты обладают более высоким удельным сопротивлением и лучшими частотными свойствами. В табл.3.2 для сравнительной характеристики материала приводится наряду с  $f_{кр}$  также граничная частота  $f_{гр}$ , последняя представляет собой частоту, при которой начальная проницаемость  $\mu_H$  уменьшается до 0,7 от ее значения в постоянном магнитном поле, а также относительный тангенс угла потерь  $tg\delta_M/\mu_H$ .

МММ-ферриты широко применяются в качестве сердечников катушек, фильтров, трансформаторов (в частности трансформаторы развертки телевизоров), магнитных модуляторов и усилителей и других деталей электронной аппаратуры. В качестве примера на рис.3.29 представлена конструкция головки для магнитной записи. Сердечник состоит из двух половин, склеенных стеклом. Между половинами — рабочий зазор (0,5...0,7 мкм). Такие сердечники изготавливают из монокристаллов МЦФ, выращенных методом Вернейля.

Ферриты для устройств СВЧ. В аппаратуре и приборах, где используются волны СВЧ диапазона, необходимо управлять этими колебаниями: переключать потоки энергии с канала на другой канал, изменять фазу колебаний, поворачивать плоскость поляризации волны, частично поглощать мощность потока. Волноводы магнитной энергии — металлические трубы, от которых электромагнитные (ЭМ) волны почти полностью отражаются и поэтому поверхности их используют для направления и концентрации или рассеивания этих ЭМ-волн. Трубы могут заполняться ферритами СВЧ, магнитными характеристиками которых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. В случае заполнения труб активными ди-

электриками возможно управление электрическими свойствами с помощью внешнего электрического поля. При этом используются различные электромагнитные и оптические эффекты. Например, магнитооптический эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации ВЧ-колебаний в намагниченном за счет внешнего поля феррите. При получении различных углов поворота плоскости поляризации можно коммутировать энергию в разные каналы. Ферромагнитный резонанс наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой прецессии спинов. Последняя зависит от магнитного состояния образца и ее можно изменять с помощью постоянного магнитного поля  $H_0$ . При резонансе резко возрастает поглощение ЭМ-волны, распространяющейся в обратном направлении. Для волны, распространяющейся в волноводе в прямом направлении поглощение значительно меньше, в результате получается ВЧ-вентиль. Эффект проявляется максимально, когда напряженности переменного возбуждающего и постоянного подмагничивающего взаимно перпендикулярны.

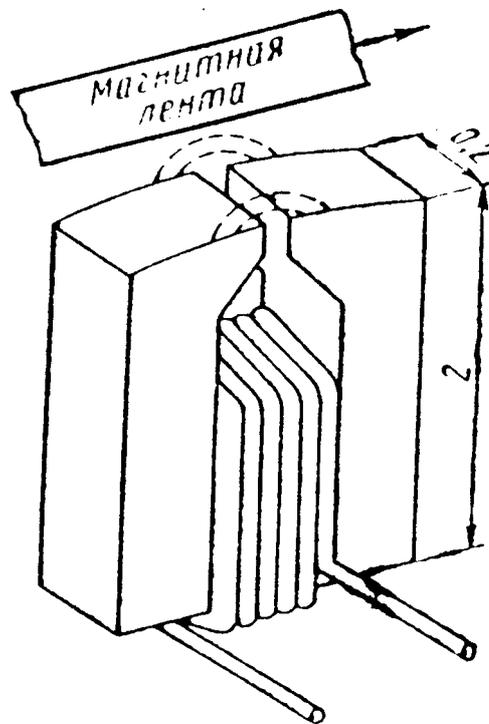


Рис.3.29. Общий вид магнитной видеоголовки (указаны приблизительно размеры в мм)

Если частота внешнего поля постоянна, а изменяется напряженность подмагничивающего поля, то вентиляльные свойства феррита будут проявляться в узком интервале напряженностей постоянного поля  $\Delta H_0$  (ширина линии ферромагнитного резонанса). Чем меньше  $\Delta H_0$ , тем лучше характеристики СВЧ-устройств (распределители энергии, фазовращатели, фильтры, модуляторы и др.). Кроме уз-

кой линии резонанса СВЧ-ферриты должны обладать высокой чувствительностью к управляющему полю и температурной стабильностью и иметь высокое удельное сопротивление и температуру  $T_H$ , низкие потери внутри и вне области резонанса. Большинство требований удовлетворяется при использовании Mg–Mn-ферритов с большим содержанием Mg. Иногда применяют Li–Zn- и Ni–Zn-ферриты (см. рис.3.28). Кроме химсостава важное значение имеет геометрия ферритового вкладыша, это может быть прямоугольная пластина, треугольник, кольцо, сфера. При определенной конфигурации вкладыша обеспечивается наилучшее согласование с волноводом (минимальное отражение ЭМ-волны от феррита). Одна из новых областей СВЧ-гранатов — квантовая электроника. Прозрачные для оптического излучения феррогранаты используются в качестве рабочей среды для лазеров, причем на этой основе разработаны устройства, в которых управление частотой и поляризацией лазерного излучения производится воздействием внешнего магнитного поля непосредственно на рабочее вещество лазера. Особое место занимают феррогранаты иттрия (Y–Fe-гранат) с замещением Y и Fe другими ионами. В монокристаллах  $Y_3Fe_5O_{12}$  с малой концентрацией примесей и структурных дефектов  $\Delta H = 10 \dots 100$  А/м, он характеризуется также низкими диэлектрическими и магнитными потерями. Замещающими ионами могут быть ионы галлия (не изменяет оптическую добротность, а величина  $B_s$  уменьшается, и, следовательно, уменьшается управляющая мощность). Добротность — энергетический параметр, характеризует долю энергии, превращенную в тепло и включает в себя как диэлектрические потери, так и потери вследствие внутреннего трения и излучения в окружающую среду. Введение в кристалл добавок  $B_i$  приводит к увеличению оптической добротности в видимой области спектра в 10 раз. Применяются также монокристаллы феррогранатов и кристаллы структуры перовскита, в которых Y заменяется на P3 элемент (Gd, Sm, Eu и др.). Перспективными являются ферритовые магнитооптические устройства в интегральном исполнении. Такие устройства создаются с помощью методов интегральной оптики в виде пленочных или волоконных волноводов, в которых пленка или подложка, волокно или его оболочка выполнены из магнитооптического материала.

Основным методом выращивания монокристаллов гранатов является метод Чохральского, в котором используется стабилизация диаметра кристалла измерением массы тигля. В рабочей камере диаметром 500 мм и высотой 500 мм можно создавать разрежение до  $10^3$  Па. Размер тигля зависит от диаметра выращиваемого монокристалла: при  $\varnothing_{кр} = 82$  мм  $\varnothing$  тигля 114 мм, высота 140 мм. Материал тигля — металл платиновой группы, толщина стенки 1,5 мм. Жидкофазная эпитаксия — наиболее эффективный метод получения пленок феррогранатов (см. ч.1, раздел 2).

Кроме ферритов на высоких частотах применяются композиционные МММ-магнитодиэлектрики. Основу (наполнитель) композита составляет порошок ферромагнетика, она должна обладать высокими магнитными свойствами, а связкой

является диэлектрическая (электроизоляционная) пленка (органические полимеры, стекло).

В качестве наполнителя наибольшее применение получили альсиферы, карбонильное железо и молибденовый пермаллой. Магнитодиэлектрики на основе пермаллоев имеют наибольшую начальную магнитную проницаемость (до 250), минимальные потери на гистерезис, обеспечивают стабильность параметров изделий. Для придания сплавам необходимой хрупкости при размоле в их состав вводят доли процента серы. Альсиферы выгодно отличаются низкой стоимостью и недефицитностью сырья. Карбонильное железо не нужно размалывать, необходимая дисперсность и форма частиц образуется при разложении карбонила железа в среде аммиака. Могут применяться также смеси, например, карбонильного железа и альсифера.

Доля объема изолирующего состава невелика — 5...10 %, так как используются также образующиеся при выполнении технологического процесса изготовления на поверхности феррочастиц окисные пленки. Потери мощности в магнитодиэлектрике существенно зависят от геометрических параметров частиц и изоляционных свойств диэлектрика. Суммарные потери  $P$  кроме обычных для магнитных материалов потерь на гистерезис, последствие и вихревые токи содержат потери диэлектрические в связке  $P = P_{\Gamma} + P_{\Pi} + P_{T} + P_{D}$ . Последние вызывают увеличение активного сопротивления индуктивной катушки с сердечником из диэлектрика. В общем потери мощности в диэлектриках небольшие, поэтому за  $f_{кр}$  принимается частота, при которой  $tg\delta_M = 0,02$  (а не 0,1 как для ферритов, например). Для альсиферов  $f_{кр}$  составляет сотни кГц, для карбонильного железа — 10...100 МГц.

Из-за разобщенности частиц на их концах при намагничивании возникают свободные полюсы, причем создаваемое при этом внутреннее магнитное поле противоположно внешнему. Дисперсность частиц приводит к тому, что создание многодоменной структуры энергетически невыгодно. Вследствие всего этого величина  $\mu_H$  небольшая (10...250), зависимость функции  $B(H)$  близка к линейной, а петля гистерезиса “узкая” (см. рис.3.30).

Верхний предел рабочих температур — 120°C. Магнитодиэлектрики характеризуются высокой стабильностью магнитных свойств, временное изменение  $\mu_H$  составляет доли процента в год. Эта стабильность хорошо сохраняется при изменении напряженности поля и частоты перемагничивания, а также при изменении температуры. Технология их производства — это технология пластмасс, позволяющая получить значительно более высокую точность геометрических параметров изделий, чем керамическая технология производства ферритов. В основном диэлектрики применяются в качестве сердечников различных индуктивных элементов.

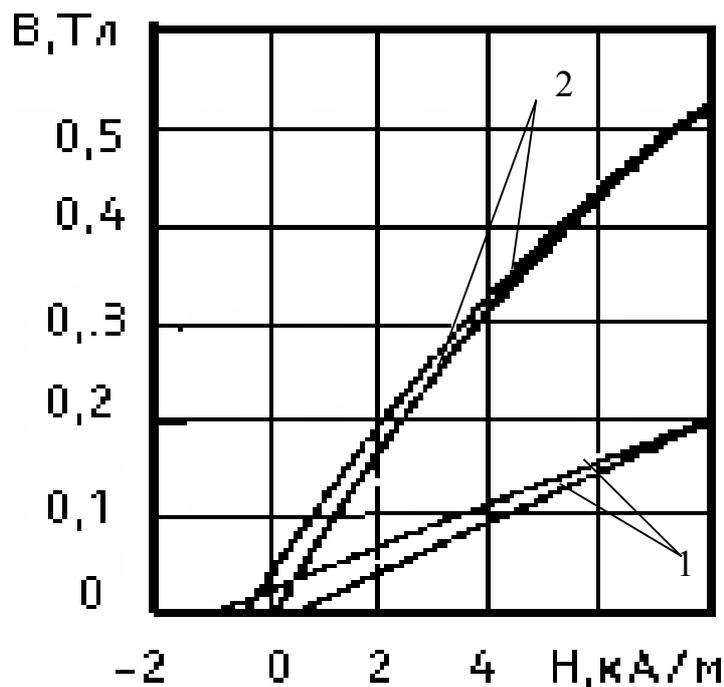


Рис.3.30. Гистерезисные циклы для магнитоэлектриков на основе альсифера (1) и молибденового пермаллоя (2)

Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ). К ним относятся материалы, статическая предельная петля гистерезиса которых характеризуется коэффициентом прямоугольности  $\alpha = B_r/B_s \geq 0,85$ . Материалы с ППГ широко применяются в устройствах автоматики, вычислительной техники, в аппаратуре связи, в качестве элементов с двумя устойчивыми состояниями, характеризующимися величинами  $+B_r$  и  $-B_r$ , т.е. противоположными направлениями остаточной индукции. Эта их особенность используется в качестве элементов для хранения и переработки двоичной информации. Запись и считывание информации можно осуществить переключением сердечника из одного магнитного состояния в другое с помощью импульсов тока (создают требуемое  $H$  поля). Двоичные элементы на магнитных сердечниках с ППГ высоконадежны, малогабаритны, дешевы в изготовлении. Срок службы неограничен. При отключенном питании запись сохраняется. Кроме коэффициента прямоугольности параметром материалов ППГ является коэффициент переключения  $S_q$ , численно равный количеству электричества  $q$  на единицу толщины сердечника, необходимого для перемагничивания его из состояния  $+B_r$  в состояние  $-B_r$ . Кроме того, время переключения должно быть малым, термостабильность высокая. Материалы с ППГ можно разбить на три группы:

- ферриты;
- текстурированные ферромагнитные сплавы (ленты толщиной от микрометров до 0,5 мм);

- тонкие ферромагнитные пленки.

Наиболее широкое применение получили ферриты со спонтанной петлей гистерезиса требуемой формы (ППГ). Вид петли обусловлен химсоставом, режимами спекания и охлаждения. Они не требуют специальной обработки (прокатка, обработка в магнитном поле). Свойства их изотропны. В зависимости от особенностей устройств, требования к ним могут различаться. Материалы для коммутационных и логических элементов САУ, например, должны иметь малую коэрцитивную силу (8...16 А/м). Материалы же устройств хранения информации должны иметь повышенные значения  $H_c$  (100...300 А/м). Причем величина  $H_c$  должна быть тем выше, чем большее быстродействие требуется от ЭВМ, т.к. быстродействие связано со скоростью перемагничивания, оно возрастает при увеличении  $H$  магнитного поля, а это увеличение ограничивается  $H_c$ . Учитываются и другие особенности работы систем и предъявляются соответствующие требования к материалам с ППГ, например, квадратность петли гистерезиса. Из ферритов наибольшее применение имеют Mg–Mn-ферриты ( $MgO \cdot MnO \cdot Fe_2O_3$ ). Для получения низких величин  $H_c$  (до 80 А/м) добавляются примеси Zn и Ca. Применяются и ферриты на основе Li с примесями Co и Cu.

Для изготовления ферритов с ППГ используется метод оксидов или комбинированный (см. выше). Особенность технологического процесса связана с миниатюрностью элементов и необходимостью выдерживать эти размеры с высокой точностью. Основной вид элементов схем — тороидальные сердечники с наружным диаметром доли миллиметров при толщине 0,1 мм. Прессование колец производится на автоматических прессах, иногда сердечники сложной формы отливаются (литье под давлением). Кроме кольцевых могут быть интегральные конструкции в виде пластин с большим числом отверстий (область вокруг отверстия выполняет функции отдельного сердечника). Прошивка отверстий — узкое место техпроцесса; применяются ультразвуковые, магнитострикционные методы. Требования точности обеспечиваются однородностью и мелкодисперсностью помола, а стабилизация размеров — закалкой изделий после обжига. Нагрев для закалки производится до температуры окончательного обжига с выдержкой при этой температуре. Охлаждение производится на воздухе, в вакууме или среде нейтрального газа. При охлаждении на воздухе наблюдаются отклонения по составу и структуре (возможно неравномерное окисление отдельных элементов соединения кислородом воздуха). При охлаждении в вакуумкамере можно этим процессом управлять, меняя степень вакуума. Спонтанную прямоугольность петли имеют иттриевые феррогранаты и гранаты с РЗ-элементами. Можно прямоугольность петли и индуцировать ( $\alpha = 0,98$ ). Сердечники из Ni–Zn, Mg–Zn с добавлением Co создаются по той же технологии, что и для изотропных ферритов, но они после спекания подвергаются дополнительной температурной обработке. Для чего сердечник помещают в магнитное поле и медленно охлаждают от  $T_H$  до комнатной температуры. В качестве примера: сплав Mg–Mn, марки 2,1 ВТ имеет  $T_H = 513$  К,

$B_r = 0,2$  Тл,  $\rho = 5 \cdot 10^4$  Ом·м; сплав Mg–Mn с примесями Zn и Ca марки 0,9 ВТ имеет  $T_H = 509$  К,  $B_r = 0,25$  Тл,  $\rho = 2 \cdot 10^2$  Ом·м. В маркировке сплава цифра обозначает номинальное значение  $H_c$  в эрстедах (1эрстед = 80 А/м), ВТ — вычислительная техника. Коэффициент прямоугольности сплавов  $\alpha = 0,9$ ;  $S_q = 44$  мкКл/м.

Текстурированные ферромагнитные материалы с ППГ — это тонкие прокатанные листы пермаллоя. Чем выше частота переключения, тем тоньше лист. При частотах, приближающихся к 1 МГц, толщина листа несколько мкм, при частотах 10 и более кГц до 10 мкм. Отличительная особенность пермаллоев — высокая температурная стабильность. В интервале температур до 100°C магнитные свойства ферритов ухудшаются в 1,5 раза, а у пермалловых лент в том же интервале температур практически не изменяются. Основные характеристики на примере пермалловой ленты 50 НП толщиной 3 мкм:  $H_c = 30$  А/м,  $B_r = 1,4$  Тл,  $\alpha = 0,9$ ,  $S_q = 80$  мкКл/м. После термомагнитной обработки величина  $\alpha = 0,96$ . Как видно, величина  $B_r$  пермаллоев почти на порядок превышает эту величину у ферритов. Но прокатка микронной ленты, ее термообработка и изготовление из ленты сердечников значительно сложнее и дороже. Поэтому сердечники из лент сверхтонкого проката используются в аппаратуре для широкого диапазона температур.

Физические процессы в тонких магнитных пленках и материалы для их изготовления описаны выше (см. раздел 3.1), технология изготовления — см. рис.3.20 и сопроводительный текст. Разработка высокоэффективных систем, основанных на новых принципах хранения и обработки информации (оптических, магнитоакустических и др.), требует применения материалов в виде тончайших пленок.

Магнитострикционные материалы. Явление магнитострикции широко применяется в технике. Наряду с прямым магнитострикционным явлением используется и обратный магнитоупругий эффект, т.е. если намагниченный ферромагнетик подвергнуть воздействию внешних деформирующих напряжений, то при этом будет происходить изменение намагниченности ферромагнитного образца (магнитострикционные датчики деформаций и напряжений, приемники колебаний). Ультразвуковые излучатели широко применяются в технологии изготовления элементов электроники (ультразвуковая сварка, пайка, очистка, механическая обработка стекла, керамики, полупроводников и др.). Схема магнитострикционного преобразователя на рис.3.31.

Основная часть такого преобразователя — магнитострикционный вибратор (сердечник из магнитострикционного материала с нанесенной на него обмоткой), в котором энергия переменного магнитного поля преобразуется в энергию механических колебаний сердечника. Акустический КПД металлических магнитострикционных материалов около 50%, интенсивность излучения (мощность излучения на единицу площади излучающей поверхности) — десятки Вт на  $1 \text{ см}^2$ .

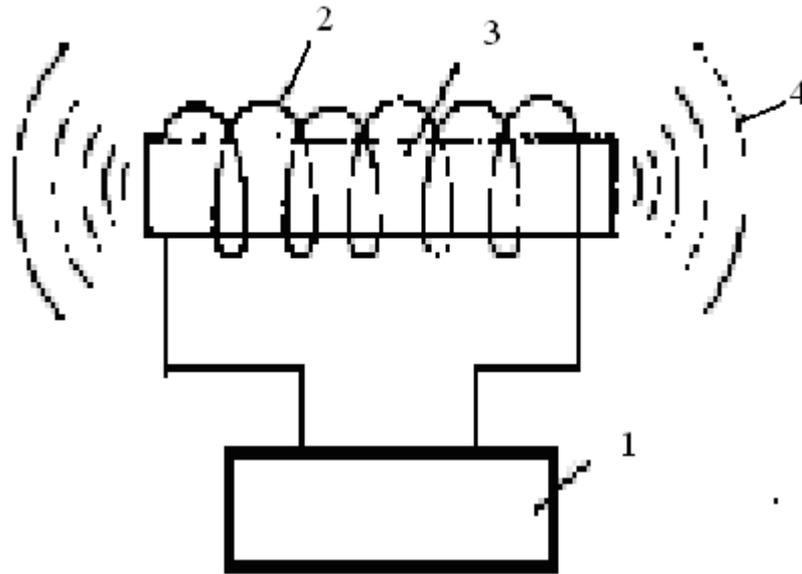


Рис.3.31.Схема магнестрикционного преобразователя: 1 — генератор переменного тока ВЧ; 2 — обмотка преобразователя, питаемая от генератора; 3 — ферромагнитный сердечник; 4 — ультразвуковое излучение из торцевых поверхностей колеблющегося сердечника

В большинстве случаев магнитное состояние сердечника определяется одновременным воздействием переменного и постоянного подмагничивающего полей. Если  $V_m \ll V_+$ , то между амплитудами переменного магнитного поля и механических колебаний существует линейная зависимость и магнестрикционные колебания небольшой амплитуды в намагниченной среде по внешнему проявлению аналогичны пьезоэлектрическим. Иногда их называют пьезомагнитными.

До недавнего времени почти единственным широко применяемым магнестрикционным материалом являлся никель. Основные преимущества никеля – высокая коррозионная стойкость и малый температурный коэффициент модуля упругости. В несколько раз больший коэффициент  $\lambda_s(0,9 \cdot 10^{-4}$  по сравнению с  $0,3 \cdot 10^{-4}$  для никеля) имеет сплав 65 К (65 % Со, остальное Fe). Экономичным заменителем никеля является альфер (14 % Al). Недостатками Fe–Со и Fe–Al сплавов является низкая пластичность и низкая коррозионная стойкость. Широкое применение в магнестрикционных устройствах находит ферритовая керамика. Благодаря высокому удельному сопротивлению потери на вихревые токи ничтожны, не нужно расслаивание материала на пластины, они коррозионностойки, керамическая технология более гибка, ее можно легко приспособить к изготовлению сердечников любой формы и размеров. КПД преобразователей достигает 80 %, интенсивность — до  $10 \text{ Вт/см}^2$  (для сравнения пьезоэлектрические преобразо-

ватели имеют КПД  $\approx 55\%$ , удельная мощность до  $10 \text{ Вт/см}^2$ ). По составу магнитоотрицательная керамика в основном представляет собой феррит никеля ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), применяются также кобальтовый феррит ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) и магнезит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В последнее время разработаны материалы с магнитоотрицательностью на два порядка большей, чем у известных материалов. Например, соединение тербия с железом  $\text{TbFe}_2$  (поликристалл имеет  $\lambda_5 = 12 \cdot 10^{-4}$ , а монокристалл  $[111]$  —  $24 \cdot 10^{-4}$ ). Разработано несколько марок сплавов на основе соединения  $\text{TbFe}_2$ , их применение позволяет уменьшить размеры преобразователя при повышении мощности акустического излучения.

Магнитоотрицательные материалы широко применяются в чувствительных элементах магнитоупругих преобразователей, применяемых в устройствах автоматики и измерительной техники. В последнее время ведутся работы по использованию магнитоотрицательности при создании магнитоакустических запоминающих элементов на магнитных пленках.

### 3.4. Магнитотвердые материалы (МТМ)

К магнитотвердым относятся материалы, которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно сильных магнитных полях напряженностью  $H \approx 10^3 \dots 10^5 \text{ А/м}$ . МТМ характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы  $H_c$ , остаточной индукции  $B_r$  и максимальной плотностью магнитной энергии  $(BH)_{\text{max}}$  на участке « $B_r$  —  $H_c$ » размагничивания предельной петли гистерезиса (рис.3.32).

По применению МТМ можно подразделить на материалы для постоянных магнитов и материалы для записи и длительного хранения изображения, звука и т.п. Магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми. Магнитный поток в зазоре возникает после предварительного намагничивания в сильном магнитном поле. При наличии зазора за счет свободных полюсов создается внутреннее размагничивающее поле  $H_d$  (рис.3.32), которое уменьшает индукцию внутри магнита до величины  $B_d$ . Положение рабочей точки зависит от величины зазора. При отсутствии внешнего магнитного поля по закону полного тока  $\int H dl = 0$ . Интегрируя по всей оси магнита, получаем

$$H_d l_d - H_0 l_0 = 0, \quad (3.11)$$

где  $l_d$  и  $l_0$  — длины магнита и воздушного зазора;  $H_0$  — напряженность магнитного поля в зазоре.

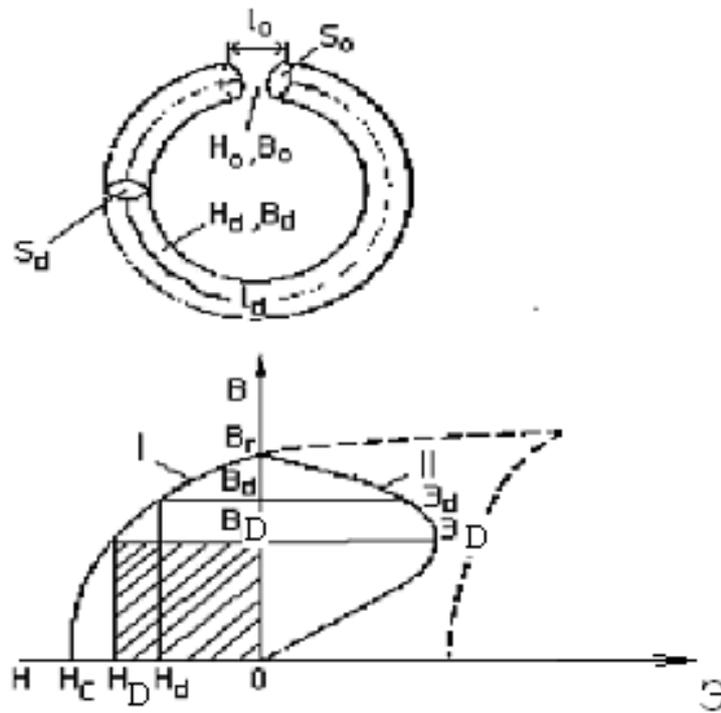


Рис.3.32. Кривые размагничивания (I) и магнитной энергии в воздушном зазоре (II)

Магнитная энергия  $\mathcal{E}_0$  в воздушном зазоре

$$\mathcal{E}_0 = \frac{B_0 H_0}{2} V_0, \quad (3.12)$$

где  $V_0 = l_0 S_0$ .

Пренебрегая рассеянием энергии, получаем

$$B_d S_d = B_0 S_0. \quad (3.13)$$

Из (3.11)...(3.13) следует

$$\mathcal{E}_0 = \frac{B_d H_d}{2} V_d, \quad (3.14)$$

где  $V_d$  — объем магнита.

Удельная (к единице объема) магнитная энергия в воздушном зазоре

$$\mathcal{E}_d = \frac{\mathcal{E}_0}{V_d} = \frac{B_d H_d}{2}. \quad (3.15)$$

Чем меньше длина магнита и больше зазор, тем сильнее размагничивающее влияние полюсов и меньше величина  $B_d$ . Из рис.3.32 видно, что в замкнутом контуре  $B_d = B_r$ ,  $H_d = 0$  и  $\mathcal{E}_d = 0$ .

При очень большом зазоре энергия тоже стремится к нулю, т.к.  $B_d = 0$ ,  $H = H_c$ . При некоторых значениях  $B_D$  и  $H_D$  энергия достигает максимума:

$$\mathcal{E}_D = \frac{B_D H_D}{2} = \mathcal{E}_{d\max} \cdot \quad (3.16)$$

Значение (3.16) определяет наилучшее использование магнита (часто материал характеризуется произведением  $B_D H_D$ ), выражение (3.16) характеризуется площадью прямоугольника (заштрихован на рис.3.32). Коэффициент выпуклости  $\eta_B$  характеризует форму кривой размагничивания

$$\eta_B = \frac{(BH)_{\max}}{B_r H_c}.$$

Чем больше  $B_r$ ,  $H_c$  и  $\eta_B$ , тем больше максимальная энергия магнита. Если МММ — это мягкие, беспримесные материалы (чистое железо, например), то при создании МТМ стремятся воспрепятствовать смещению доменных границ, либо совсем исключить границы доменов, уменьшая размер зерна, создавая механические напряжения, вводя посторонние включения (как, например, при закалке). Большая коэрцитивная сила возникает в материале, состоящем из однодоменных частиц, с большой энергией магнитной кристаллографической анизотропии. Примерно 80 % всех потребляемых МТМ составляют сплавы Fe–Ni–Al и Fe–Ni–Co–Al (альни и альнико). Согласно ГОСТ 17809–72 “Материалы магнитотвердые литые. Марки и технические требования” выпускается 25 марок сплавов этих составов. В табл. 3.3 приведены характеристики и маркировки некоторых из них.

Таблица 3.3

Характеристики МТМ

Марка	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл	Кристаллическая структура
	не менее			
ЮНД4	3,6	40	0,50	Равноосная
ЮНДК15	6,0	48	0,75	
ЮН13ДК24С	18	36	1,30	
ЮН14ДК24Т2	15	60	1,10	
ЮН13ДК25А	28	44	1,40	Столбчатая
ЮНДК31Т3БА	32	92	1,15	
ЮНДК35Т5БА	36	110	1,02	Монокристаллическая
ЮНДК35Т5АА	40	115	1,05	
ЮНДК40Т8АА	32	145	0,90	

В обозначениях марок сплавов буквы означают: Ю — алюминий, Н — никель, Д — медь, К — кобальт, С — кремний, Т — титан, А — столбчатая кристаллическая структура, АА — монокристаллическая структура. Цифры указывают на процентное содержание элемента.

В верхней части таблицы — сплавы с относительно низкими магнитными свойствами, они наиболее дешевы. Большая величина  $H_c$  обеспечивается процес-

сом дисперсионного твердения сплавов. Известно, что взаимная растворимость веществ сильно зависит от температуры. При высоких температурах (~1573 К) сплавы находятся в однородном состоянии. При медленном охлаждении при достижении определенной температуры (температура распада) происходит разложение раствора на две фазы ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ). Фаза  $\beta_1$  близка по составу к чистому железу, сильномагнитна, выделения — в форме пластинок однодоменной толщины. Фаза  $\beta_2$  — интерметаллическое соединение Ni–Al — слабомагнитна, т.е. образуется система «немагнитная матрица»  $\beta_2$  с однодоменными сильномагнитными включениями  $\beta_1$ . Так как намагничивание происходит в основном за счет процессов вращения, коэрцитивная сила получается большой. Оптимальная форма, размер и распределение частиц определяются режимом охлаждения, который должен быть оптимальным, в зависимости от его соблюдения, коэрцитивная сила сплавов одного и того же химсостава может изменяться на 2...3 порядка. Магнитные свойства таких сплавов также могут быть значительно улучшены термомагнитной обработкой. Магнитное текстурирование эффективно для сплавов, содержащих кобальт, в сплавах, содержащих 15 % Co и больше, обязательно проводится текстурирование. Кроме магнитного текстурирования производится также кристаллическое текстурирование, используя особые условия теплоотвода. Сплавы, полученные направленной кристаллизацией имеют специфическую столбчатую структуру. При направленной кристаллизации (рис.3.33) форма подогревается и окружается системой тепловых экранов.

Нижняя часть формы крепится к водоохлаждаемому медному кристаллизатору (холодильнику). Расплавленный металл заливается, затем форма медленно опускается и выводится из горячей зоны. Кристаллографическое текстурирование создается в направлении оси легкого намагничивания. При этом увеличивается удельная магнитная энергия (на 70 %), увеличиваются  $V_r$ ,  $H_c$ ,  $\eta_v$ .

Без легирующих добавок эти сплавы не выпускаются. Кроме Co, который повышает индукцию  $V_r$  и коэффициент выпуклости  $\eta_v$ , применяется медь. Последняя обеспечивает воспроизводимость свойств, улучшает пластичность. Самые лучшие свойства у монокристаллов (см. табл.3.3). Недостаток сплавов этой группы – высокая твердость и хрупкость, что усложняет технологию получения деталей требуемой формы и чистовую обработку. Два пути выхода из этого положения: повысить пластичность сплава или получить детали методами порошковой металлургии после предварительного помола. Из пластически деформируемых отметим сплав на основе меди (60% Си, 20% Ni, 20% Fe) и викаллой (52 % Co, до 15 % V, остальное Fe), из которых можно изготовить ленты, пластины, листы, проволоку. Применяются также сплавы с хромом, сплавы на основе благородных металлов: серебра с Mn и Al, платины с Fe и Co. Последние сплавы очень дороги, их в микроминиатюрном исполнении используют в точных электроизмерительных приборах. Отличительная особенность — высокая стабильность магнитов на основе благородных металлов.

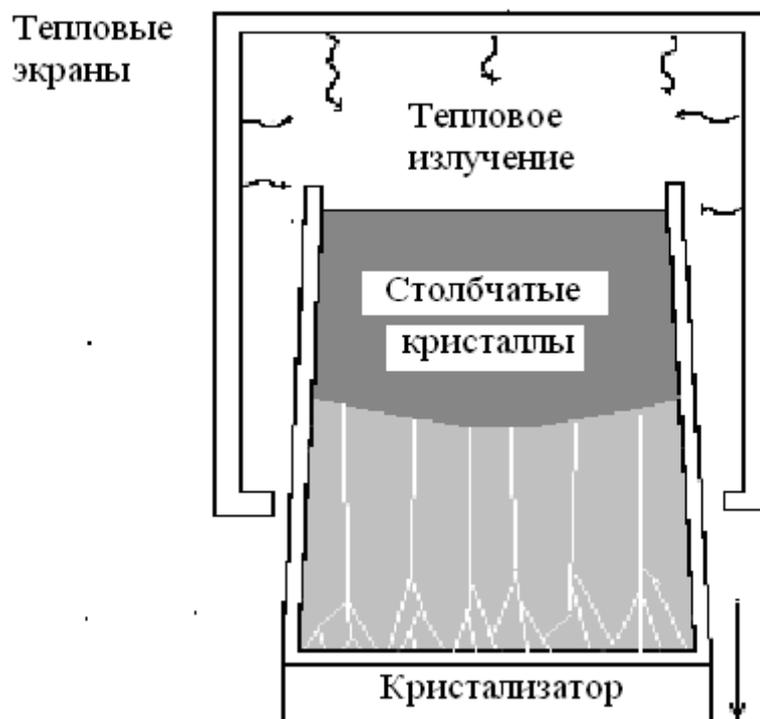


Рис.3.33. Схема направленной кристаллизации

МТМ из порошков. Следует различать магниты металлокерамические — без связующего и металлопластические — со связующим. Для первых применяется обычная керамическая технология (измельчение, прессование, обжиг), для вторых характерна технология прессования деталей из пластмасс, последняя позволяет армировать магниты. Металлопорошковые магниты экономически выгодны при массовом автоматизированном производстве, сложной конфигурации и небольших размерах магнитов.

Металлокерамические незначительно уступают литым сплавам по магнитным свойствам (на 10...15 %), зато по прочности превосходят литые в несколько раз. Металлопластические уступают литым в свойствах значительно (на 30...50%) из-за немагнитного связующего.

МТМ ферриты. Наиболее известны бариевые ферриты, имеющие гексагональную кристаллическую решетку с одноосной анизотропией. Промышленность выпускает два типа этих магнитов: БИ (бариевые изотропные) и БА (анизотропные). Они превосходят сплавы альни и альнико по величине силы  $H_c$ , но уступают им по величине максимальной удельной магнитной энергии. Отличительная особенность сплавов — большая величина удельного электрического сопротивления ( $10^4 \dots 10^7$  Ом·м), что дает возможность использовать их на ВЧ-частотах. Стоимость ферритов на порядок ниже стоимости сплавов типа альнико и они нашли широкое применение в электронике. Технология ферритов БИ подобна технологии МММ-ферритов. Особенность — очень тонкий помол (как правило, мокрый) и невысокая температура отжига (во избежание рекристаллизации). При изготовлении БА ферритов прессование ведется в сильном магнитном поле (до 800 кА/м).

Обычно магниты изготавливаются в виде шайб и дисков, они не боятся тряски и ударов, легкие (почти в два раза легче, чем альнико). Недостатки — большая твердость и хрупкость, температурная нестабильность. Поэтому наряду с бариевыми ферритами ( $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) применяются стронциевые ( $\text{SrO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и кобальтовые ( $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ферриты, более пластичные и температуростабильные, но и более дорогие. В табл. 3.4 приведены основные магнитные параметры некоторых МТМ-ферритов.

Таблица 3.4

Параметры МТМ ферритов

Марка	$B_r$ , Тл	$H_c$ , кА/м	$mH_c$ , кА/м	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	Марка	$B_r$ , Тл	$H_c$ , кА/м	$mH_c$ , кА/м	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>
4БИ145	0,17	95	145	2,0	21СА320	0,34	240	320	10,5
7БИ300	0,20	135	300	3,5	28СА250	0,39	240	250	14,0
15БА30 0	0,30	200	300	7,5	11КА135	0,24	130	135	5,5
28БА19 0	0,39	190	185	14,0	14КА135	0,28	130	135	7,0

Буквы в марках ферритов означают: Б — бариевый, С — стронциевый, К — кобальтовый, И — изотропный, А — анизотропный.

Сплавы с РЗ элементами. В связи с миниатюризацией электронной аппаратуры необходима разработка устройств с минимальным объемом и массой. Для этого необходимы МТМ с большими величинами  $H_c$  и удельной магнитной энергией. Выше (раздел 3.1) отмечалось, что из девяти элементных ферромагнетиков шесть — редкоземельные элементы, отличающиеся низкой температурой  $T_K$ . Максимальной температурой  $T_K$  обладает кобальт ( $T_K = 1403\text{K}$ ). На основе интерметаллических соединений кобальта с РЗ элементами и были созданы такие материалы, температура Кюри которых лишь на  $200\dots 400^\circ\text{C}$  ниже, чем у чистого кобальта, т.е. такая же как у железа. Наиболее характерны соединения типа  $\text{RCO}_5$ ,  $\text{RCO}_2$  и  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ , где R — лантаноиды (La, Ce, Sm, Pr), а также Y. Соединения имеют гексагональную структуру с большими значениями констант магнитной анизотропии, большой магнитострикцией и значительной самопроизвольной намагниченностью. Эти свойства являются следствием структуры соединения, состоящего из элементов с большой разностью порядковых номеров (например, Sm-62, Co-27), большим различием электронных структур, большой разностью атомных радиусов.

Операции изготовления: выплавка, гомогенизация слитка, измельчение (до 5 мкм, обязательно мокрое, которое обеспечивает не только мелкий помол, но и уменьшает окисление РЗ), прессование порошка в магнитном поле, гидростатическое обжигание, спекание ( $1403\dots 1413\text{K}$ ) и термообработка. Последняя заключается в медленном охлаждении (скорость  $1\dots 2$  град/мин) до температуры  $1173\text{K}$ , вы-

держки при этой температуре и дальнейшем охлаждении со скоростью 100...200 об/мин. Выплавка ведется в индукционных тигельных печах в инертной атмосфере (Ar). В табл. 3.5 приведены магнитные параметры некоторых постоянных магнитов (лабораторные образцы), для сравнения — данные промышленного сплава SmCo<sub>5</sub>.

Таблица 3.5

Параметры постоянных магнитов

Сплав	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	$M H_c^*$ кА/м	$B_r$ , Тл	Сплав	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	$M H_c^*$ кА/м	$B_r$ , Тл
(SmPr)Co <sub>5</sub>	104	1320	1,03	Sm <sub>2</sub> (Co,Cu,Fe) <sub>17</sub>	120	560	1,1
Sm(Co, Cu, Fe) <sub>7</sub>	104	496	1,04	SmCo <sub>5</sub>	75	800	0,92

По ГОСТ21559–76 “Материалы магнитотвердые спеченые” изготавливаются постоянные магниты на основе РЗ элементов (табл.3.6).

Таблица 3.6

Материалы магнитотвердые спеченые

Марка сплава	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	$H_c$ , кА/м	$M H_c^*$ кА/м	$B_r$ , Тл	Марка сплава	$W_m$ , кДж/м <sup>3</sup>	$H_c$ , кА/м	$M H_c^*$ кА/м	$B_r$ , Тл
КС37	35	540	1300	0,77	КСП37	65	520	800	0,85
КС37А	65	560	1000	0,82	КСП37А	73	500	640	0,90

В обозначениях марок сплавов буквы означают: К — кобальт, С — самарий, П — празеодим, А — улучшенная текстура. Число 37 указывает примерно процентное содержание самария или суммарное содержание самария и празеодима.

\*К числу МТМ относятся материалы для магнитной записи информации. Сюда относятся и магнитные ленты для видео- и звукозаписи; записи, хранения и ввода информации в ЭВМ и т.д. Для этих целей применяют металлические ленты и ленты на пластмассовой основе с порошковым рабочим слоем. Коэрцитивная сила  $H_c$  материала порошка должна быть оптимальной (20...50 кА/м). Если коэрцитивная сила будет большей, то невозможны стирание и повторная запись. При меньших величинах возможно саморазмагничивание и копир-эффект (взаимовлияние соседних витков ленты в катушке). В технике магнитной записи в основном применяются ленты на полимерной основе: диацетилцеллюлоза, триацетилцеллюлоза (ацетаты, сложные эфиры уксусной кислоты и целлюлозы), поливинилхлорид и полиэтилентерефталат (лавсан). Барабаны и диски обычно из алюминия. На такую основу наносится магнитный лак, который кроме магнитного порошка (30...40% по объему) содержит растворители, связующие вещества, пластификаторы, ПАВ (поверхностно-активное вещество) и другие компоненты. Состав и условия дис-

\* коэрцитивная сила при обращении в нуль намагниченности М.

прегирования (различные типы мельниц) должны обеспечивать однородное распределение частиц порошка и требуемую объемную концентрацию. Важнейшая задача — не допустить коагуляцию (агрегирование) магнитных частиц. Частицы магнитного порошка должны иметь сильно вытянутую игольчатую форму. В стандартных лентах отечественного производства частицы магнитного порошка имеют в среднем длину 1 мкм,  $\varnothing \approx 0,1$  мкм. Следующая операция — многоступенчатая фильтрация лака через систему фильтров, вплоть до 3...5 мкм и его полив. Широко распространены два основных способа полива магнитных лент: фильерный и растровый (рис.3.34).

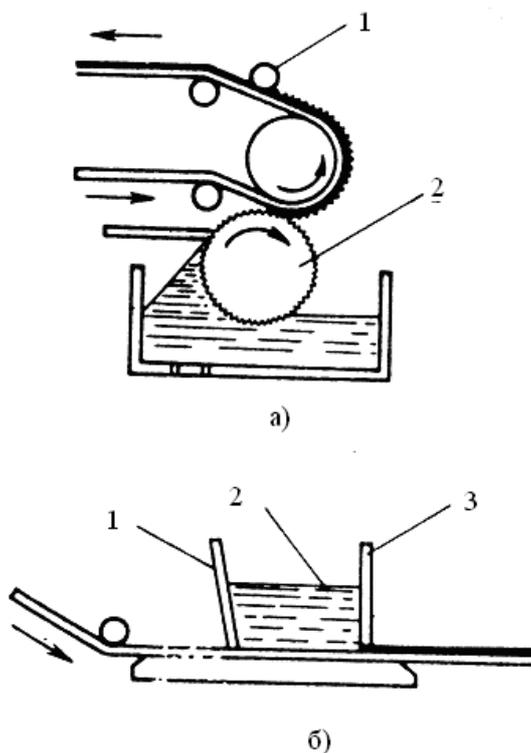


Рис.3.34. Основные способы получения ленточных магнитных носителей: а)растро-вый (1 — разравнивающий валик; 2 — растро-вый валик); б)фильерный (1 — фильера; 2 — магнитный лак; 3 — нож фильеры)

Растровый способ — наиболее совершенный, он обеспечивает лучшую однородность рабочего слоя. Магнитное ориентирование частиц порошка осуществляется воздействием магнитного поля на еще жидкий магнитный лак, при этом используются самые различные системы ориентации: соленоиды, электромагниты, постоянные магниты и т.д. Ориентирующие поля должны в несколько раз превышать величину  $H_c$  порошков. После прохождения через ориентирующее устройство лента попадает в зону сушки (удаление паров растворителя, охлаждение). Затем каландрирование (каландр — устройство с несколькими горизонтальными валиками один над другим, между которыми пропускается лента для уплотнения)

и полировка. Для лент на основе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  толщина рабочего слоя 5...10 мкм, объемная концентрация порошка 0,3...0,4; намагниченность  $B_s = 0,1$  Тл, коэффициент  $\eta_{\text{п}} = 0,75...0,80$ , коэрцитивная сила  $H_c = 20 \pm 5$  кА/м. На диски лак наносят методом центрифугирования. На алюминиевую основу (алюминиевый диск толщиной 2 мм) по внутреннему диаметру из фильеры при малых оборотах наносится ферролак. Затем обороты резко увеличиваются (~ 1000 об/мин), при этом лак равномерно распределяется по поверхности диска. После отверждения толщина покрытия 3...6 мкм, а после полировки — 1...2 мкм. Порошок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  коричневого цвета получают окислением магнетита ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при его нагревании на воздухе до температуры 250°C. Чем мельче частицы порошка, тем меньше шумовой фон. Частицы из мелкозернистого порошка 0,3...0,4 мкм характеризуются более низким уровнем шумов. Добавление магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  к порошку  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  позволяет увеличить  $H_c$ . Еще больше увеличивается  $H_c$  при переходе к магнитным лентам с рабочим слоем на основе диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ , эффективно работающих на высоких частотах (ленты черного цвета). В последнее время появился ряд новых магнитных лент (см. рис.3.35).

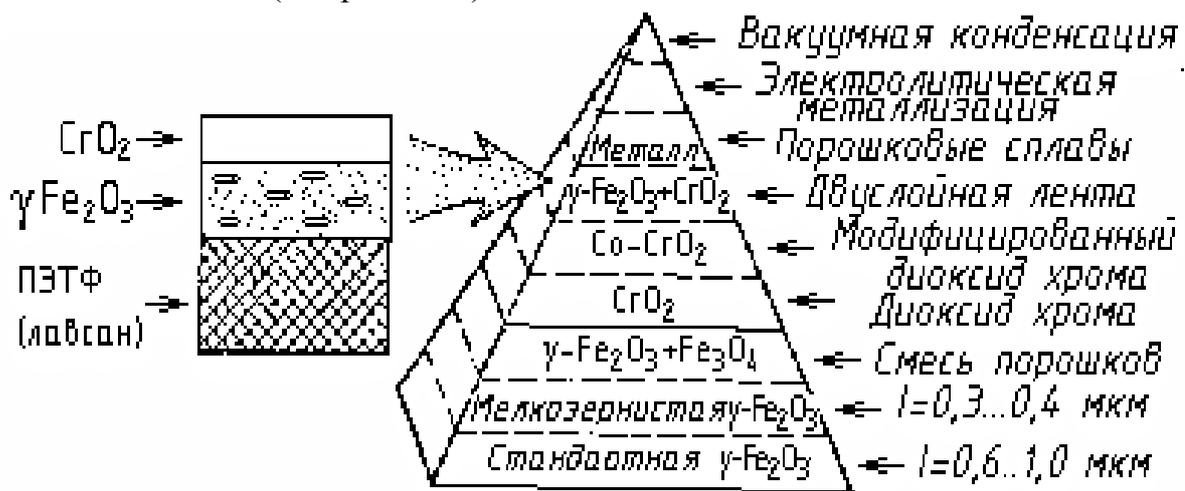


Рис.3.35. Иерархия магнитных лент для записи звука (качественные показатели улучшаются от основания к вершине пирамиды)

Лента с двойным магнитным слоем сочетает хорошее воспроизведение низкочастотного спектра (порошок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с достоинствами хромоксидного носителя информации. Наилучшими магнитными свойствами обладают ленты на полимерной основе (в основном лавсановой) с рабочим слоем из мельчайших частиц химически чистого железа или ферромагнитных сплавов. Они позволяют воспроизводить диапазон частот от 10 до 27000 Гц при стандартной скорости ленты 4,76 см/с. Нанесение металлического слоя на подложку осуществляется методами химического восстановления, электроосаждением или испарением — конденсацией в вакууме. Металлизированные магнитные ленты намного дороже и применение их должно быть экономически обосновано.

Маркировка магнитных лент. Например, А4205-3Б. Первая буква — основная область применения (А — звукозапись, Т — видеозапись, В — вычислительная техника). 1-я цифра марки — материал основы (2 — диацетат, 3 — триацетат, 4 — лавсан). 2-я цифра — толщина ленты (0 — толщина  $\leq 10$  мкм, 1 — толщина 10...15 мкм, 2 — 15...20 мкм, 3 — 20...30 мкм, 4 — 30...40 мкм). Стандартные толщины 18, 27 и 37 мкм. Третья и четвертая цифры — номер разработки. Цифра после тире — ширина ленты в мм, округленная до целого числа. Лента для студийной записи заканчивается буквой Р, любительская (бытовая) — Б. Так расшифровка указанной марки: лента для звукозаписи на лавсановой основе, толщиной 18 мкм, N разработки 05, ширина ленты 3,8 мм, предназначена для использования в бытовой аппаратуре.

## 4. ПРОВОДНИКИ

### 4.1. Электрические свойства и строение

Проводники — материалы, имеющие сопротивление  $\rho$  меньше  $10^{-6}$  Ом·м и выполняющие в электронике функции коммутации, контактирования, накопления зарядов. На их основе также можно изготавливать резистивные элементы для регулирования и распределения энергии между электрическими цепями. К проводникам относят все металлы, полуметаллы (графит, As, Sb, Bi), их сплавы и расплавы, растворы электролитов. В электронике это, прежде всего, металлы. Преобладание элементов с малым (менее 4-х) числом электронов на внешней оболочке — следствие нарушения очередности их заполнения в длинных (4, 5, 6, 7) периодах таблицы Менделеева (см. ч. I, табл. 1.1, 1.2). Начиная со Sb, энергетически выгодным оказывается заполнение внутренней, а не внешней оболочки, на которой при дальнейшем возрастании атомного номера, вплоть до Ni (порядковый номер 28), остаются лишь два электрона. Подобная непоследовательность распространяется на элементы Y...Pd в 5-м периоде, La...Pt в 6-м и все актиноиды 7-го периода. Эта особенность сказывается на многих свойствах, указанные металлы называются переходными (d-элементы, металлы группы ШБ...VIIIБ). Остальные непереходные металлы (s- и p-элементы) имеют высокую электро- и теплопроводность, тогда как переходные уступают им в этом отношении в 3...6 раз. Среди непереходных, лучшие проводники электрического тока — Ag, Cu, Au, Al. Объективным критерием принадлежности материала к металлам в последнее время стали считать наличие электропроводности при  $T = 0\text{K}$ , хотя и графит и некоторые соединения ( $\text{VO}_2$ ) обладают таким же свойством. Исторически в металлургии сложилось деление металлов на черные (кроме Fe-содержащих — V, Cr, Mn) и цветные: легкие (Al, Mg, Ti, Be), тяжелые (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Sn, As, Sb, Bi), благородные (Au, Ag, Pt, Ir), редкие (рассеянные — Ga, In, Ge, тугоплавкие — La и др.). В химической промышленности: щелочные (Na, K, Li, Rb, Cs), щелочноземельные (Ca, Sr, Ba). Поскольку в металле практически каждый атом отдает в электронный газ по электрону, то концентрация электронов примерно равна числу

атомов в единице объема:  $5 \cdot 10^{21} \dots 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . В полуметаллах эта цифра ниже ( $10^{17} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация мало зависит от внешних воздействий, что резко отличает металлы от полупроводников. Электронов так много, что лишь ничтожная их часть, под действием внешнего поля, перемещается на поверхность и этого достаточно для полного экранирования любых электрических полей, поэтому любое электрическое поле внутри металла отсутствует. Сопротивление  $\rho$  различных металлов отличается незначительно:  $1,6 \cdot 10^{-8} \dots 7 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , это тоже следствие определяющей роли в электропроводности большой и стабильной концентрации электронов. Согласно современным представлениям средняя тепловая скорость движения электронов в металлах  $v_T = 10^6 \text{ м/с}$ , а длина свободного пробега  $l_{\text{пр}} = 10 \dots 100 \text{ нм}$ , т.е. составляет десятки и сотни межатомных расстояний. Решение основного уравнения квантовой механики (уравнения Шредингера) показывает, что электропроводность идеального бездефектного кристалла равна бесконечности, в кристаллической решетке волна должна распространяться без затухания. Этот результат можно понять, если учесть волновую природу электрона. Металлы имеют конечное сопротивление потому, что в кристаллической решетке рассеивающими центрами являются дефекты и примеси (последние тоже можно считать дефектами решетки). Но даже если устранить все дефекты, сопротивление  $\rho$  сохранилось бы вследствие тепловых колебаний атомных остовов. Средняя векторная скорость результирующего теплового движения равна нулю, но дрейф электронов под действием поля  $E$  дает смещение их навстречу полю. Дрейф происходит с очень малой скоростью (несколько мм в секунду). Например, в медном проводнике при плотности тока  $100 \text{ А/см}^2$ , скорость дрейфа электронов  $10^{-4} \text{ м/с}$ , т.е. можно считать, что в реальных условиях  $v_{\text{др}} \ll v_T$ . Это дает основание утверждать, что величина  $l_{\text{пр}}$  сохранится практически прежней, прежним останется и  $\tau$  — время пробега. Получаем  $v_{\text{др}} = (eEt)/m$ , где  $(eE)/m$  — ускорение электрона  $e$  массой  $m$  под действием поля  $E$ . Учитывая две зависимости плотности тока  $j = nev_{\text{др}}$  и  $j = E/\rho$ , получим уравнение Друде  $\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$ . Учитывая разные механизмы рассеяния электронов (фононное, на примесях, на дефектах), их вклад в общее сопротивление можно суммировать, поскольку  $\tau^{-1}$  — вероятностная величина, а вероятности аддитивны:

$$\rho = m/(ne^2)(1/\tau_{\text{фон}} + 1/\tau_{\text{прим}} + 1/\tau_{\text{деф}}) = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{прим}} + \rho_{\text{деф}}. \quad (4.1)$$

Для аналитической оценки материала измеряется его удельное сопротивление при температуре жидкого гелия (4,2 К). Обычно  $\rho_{\text{ост}} = (10^{-4} \dots 10^{-2}) \rho_{300\text{К}}$ , причем низшие значения характерны для металлов высокой чистоты в виде монокристаллов. Поскольку при понижении температуры  $\rho_{\text{фон}} \rightarrow 0$ ,  $\rho_{\text{деф}}$  также уменьшается

(например, количество вакансий — экспоненциально), то  $\rho_{\text{ост}} \approx \rho_{\text{прим}}$ . Это дает возможность оценить степень чистоты материала. Разъединив в уравнении (4.1) температурно-зависимые члены ( $\rho_{\text{фон}}$ ) и температурно-независимые ( $\rho_{\text{ост}}$ ) получим уравнение Матиссена:  $\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{ост}}$ . По мере замораживания фононов при  $T \rightarrow 0$  К увеличиваются время и длина свободного пробега. В результате растет скорость дрейфа (подвижность), тогда как концентрация носителей, в отличие от полупроводников, остается примерно постоянной. В ограниченных пределах температуры  $\rho_{\text{фон}}$  можно принять прямо пропорциональным температуре, т.е. считать температурным коэффициентом (ТК)  $\rho = \alpha = \Delta\rho/\rho_0\Delta T$ . Тогда легко получить родственное правилу Матиссена выражение

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (4.2)$$

где  $\rho_0$  — удельное сопротивление при температуре начала отсчета. Например, для Cu в диапазоне 223...453 К:  $\rho = 1,8 \cdot 10^{-6}(1 + 4,6 \cdot 10^{-3}\Delta T)$ , где  $\rho$  — в Ом·см. Что касается сплавов, то экспериментально установлено, что введение в чистый металл любого другого увеличивает сопротивление  $\rho$ . Этот результат тоже вытекает из правила Матиссена, если второй материал трактовать как примесь. Повышение удельного сопротивления сплава по сравнению с чистым металлом отражает эмпирическое уравнение Нордхейма

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_{\text{Me}} + Ax(1-x), \quad (4.3)$$

где  $x$  — доля металла в примеси сплава,  $A$  — постоянная. График функции  $\rho_{\text{спл}}(x)$  для сплава Ag–Au приведен на рис. 4.1.

На участках, близких к чистому компоненту, сопротивление  $\rho$  возрастает прямо пропорционально концентрации примеси. Минимальное  $x$ , при котором становится заметным влияние примеси — доли процента, эта цифра соответствует одному атому примеси на 10 нм длины участка кристалла, т.е. на длине  $l_{\text{пр}}$ . Влияние примесей становится особенно заметным при глубоком охлаждении.

Поскольку и теплопроводность, и электропроводность в металлах осуществляется в основном электронами, существует простая связь (закон Видемана — Франца):  $\lambda_p = LT$ , где  $L$  — постоянная Лоренца. В табл. 4.1 приведены величины сопротивлений  $\rho$ , коэффициентов теплопроводности и постоянных Лоренца для некоторых непереходных и переходных металлов и сплава ковар (Fe–основа, 18% Co и 29% Ni).

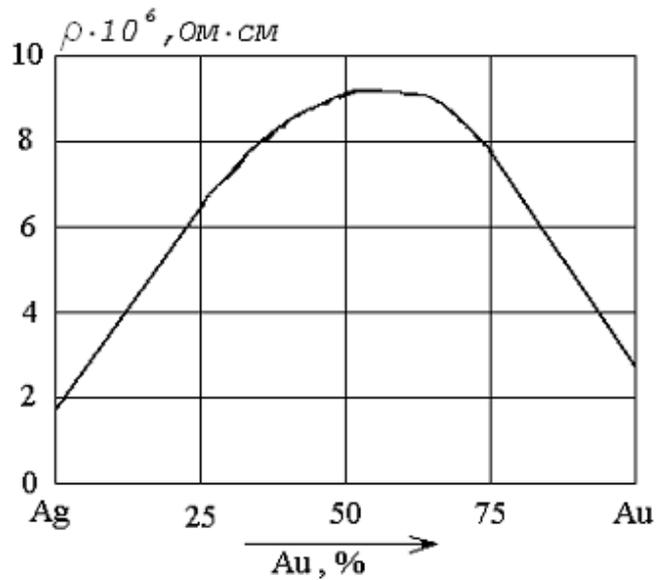


Рис.4.1. Зависимость удельного сопротивления сплава Au–Ag от состава

Таблица 4.1

Зависимость между тепловыми и электрическими свойствами проводников

Материалы	Непереходные металлы				Переходные металлы				Ковар (Fe, Co 18%, Ni 29%)
	Ag	Cu	Au	Al	Fe	Ti	Cr	Mo	
Значение параметров при температуре 273К (373К)									
$\rho \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	1,6 (2,1)	1,7 (2,2)	2,4 (2,9)	2,8 (3,6)	8,0 (15,5)	42	15	6	49
$\lambda \cdot 10^{-2}, \text{ Вт/м} \cdot \text{ К}$	4,2 (4,1)	3,8 (3,9)	3,1 (3,1)	2,4 (2,3)	0,8 (0,7)	0,15	0,31	1,5	0,20
L, Дж/моль·К	2,3 (2,4)	2,2 (2,3)	3,3 (2,4)	2,1 (2,2)	2,6 (2,9)	2,3	1,7	3,3	3,6

Закон Видемана — Франца ограничивает выбор металлов с заданными теплофизическими и электрическими свойствами. Например, для повышения КПД термоэлементов необходим материал, обладающий высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью одновременно. Поскольку для металлов это невозможно термоэлементы изготавливают из полупроводниковых материалов типа халькогенидов (Bi–Te–Sb и Bi–Te–Se), (см. ч.I, раздел 2.3).

Экспериментальные данные говорят о том, что линейная зависимость  $\rho_T(T)$  типа (4.2) справедлива для диапазона от  $T = \Theta_D$  (температура Дебая) до температур, близких к температуре плавления. Колебания атомов в узлах решетки происходят на нескольких частотах. В низкотемпературной области ( $T < \Theta_D$ ), где спад удельного сопротивления обусловлен исключением все новых и новых частот тепловых колебаний (фононов), теория предсказывает степенную зависимость  $\rho \sim T^n$ . В теории колебаний характеристическую температуру  $\Theta_D$  определяют, как максимальную частоту тепловых колебаний, которые могут возбуждаться в кристалле:  $\Theta_D = hv_{\max}/k$ . Для большинства металлов температура  $\Theta_D \leq 400\text{K}$ , но линейность сохраняется (с ошибкой  $\leq 10\%$ ) до температур  $(2/3)\Theta_D$ , поэтому линейность сохраняется при температурах от комнатной и выше. Типичная кривая изменения удельного сопротивления металлов на рис.4.2.

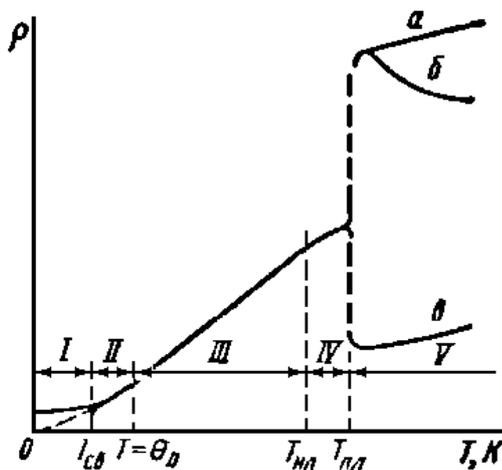


Рис.4.2. Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры: а,б,в — варианты изменения удельного сопротивления у различных расплавленных металлов

нением объёма происходит уменьшение  $\rho$  (Bi, Ga).

Соотношение (4.3) довольно точно описывает изменение величины  $\rho$  непрерывных твердых растворов, если при изменении состава не наблюдается фазовых переходов и ни один из компонентов не принадлежит к переходным или РЗ-элементам. В концентрированных твердых растворах  $\rho_{\text{ост}}$  на порядок и более превышает  $\rho_T$ , поэтому  $\alpha_\rho$  сплава может быть значительно ниже  $\alpha_\rho$  чистого металла. На этом основано получение термостабильных проводящих материалов. Во многих случаях температурная зависимость сопротивления сплава оказывается более

В узкой области I, составляющей несколько Кельвинов, у ряда металлов может наступить состояние сверхпроводимости (см. раздел 4.4) и на рисунке виден скачок удельного сопротивления при температуре  $T_{\text{св}}$ . У чистых металлов сопротивление может также стремиться к 0 (пунктир на рисунке). Линейный участок (область III) простирается до температуры  $T_{\text{нл}}$  (нелинейность, некоторое отступление от линейности). При переходе твердого тела в жидкое у большинства металлов наблюдается увеличение  $\rho$  в 1,5...2 раза из-за нарушения дальнего порядка в расположении атомов. Это присуще материалам, характеризующимся увеличением объема в жидком виде (кристаллизуются с усадкой). У металлов с противоположным изменением объема происходит уменьшение  $\rho$  (Bi, Ga).

сложной, чем та, которая вытекает из простой аддитивной зависимости типа (4.1).

На рис.4.3 представлена зависимость  $\rho$  и  $\alpha_\rho$  сплавов Cu–Ni. Такое изменение  $\rho$  и  $\alpha_\rho$  от процентного содержания компонентов сплава можно объяснить тем, что при более сложном составе и структуре (по сравнению с чистыми металлами) сплавы нельзя рассматривать как классические металлы. В сплавах изменение длины свободного пробега может компенсироваться изменением концентрации носителей заряда и в этом случае  $\text{TK}_\rho$  может быть нулевым. В некоторых сплавах, при определенных соотношениях, наблюдается и отрицательный  $\alpha_\rho$ .

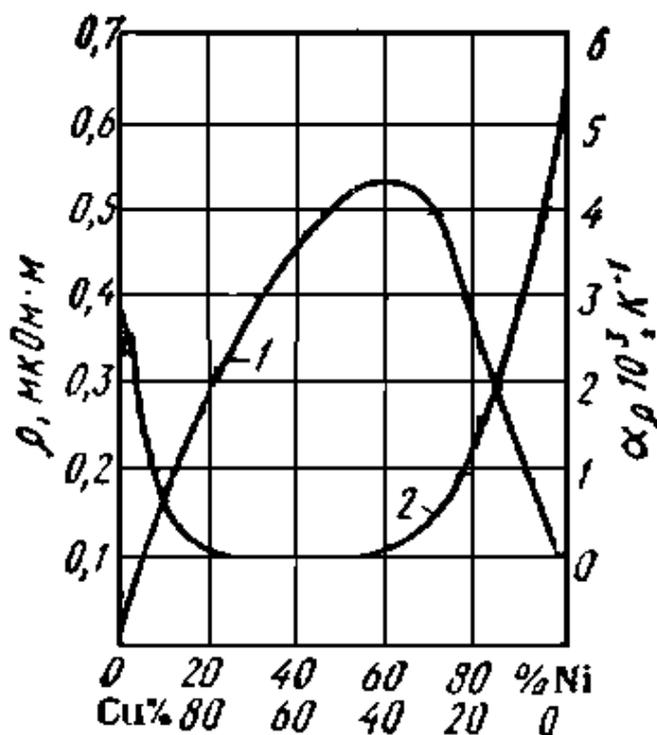


Рис.4.3. Зависимость удельного сопротивления (1) и температурного коэффициента удельного сопротивления (2) медно-никелевых сплавов от процентного содержания компонентов

Обычно металлы получают методами массовой кристаллизации, когда ее многочисленные центры (зародыши) образуются практически мгновенно при переохлаждении в начале кристаллизации, затем растут неуправляемо и неупорядоченно. Поэтому слиток металла имеет поликристаллическое строение.

Поликристалл — твердое тело, состоящее из неориентированных по отношению друг к другу зерен-кристаллитов, разделенных границами. Особенности по сравнению с монокристаллами: изотропия макросвойств; каждое зерно-кристаллит тоже не монокристалл, так как имеет искаженную, дефектную структуру, поскольку одновременный рост зерен идет в стесненных условиях. Огромное влияние на свойства поликристаллического агрегата оказывают границы зе-

рен (межкристаллитные границы) — переходные зоны (1...10 нм). Для них характерно наличие оборванных, ненасыщенных связей, типичное для поверхностных слоёв твёрдых тел, обуславливающих адгезию. Атомы на границе зерен обладают повышенной энергией, границы зерен оказывают решающее влияние на свойства материала, площадь пограничных областей велика (при диаметре зерен 1 мкм — несколько  $\text{м}^2$  в  $1 \text{ см}^3$ ). Монокристаллическая пленка Ag толщиной 0,3 мкм предотвращает реакцию между слоями Au и Pb. Той же толщины поликристаллическая пленка не препятствует образованию соединения  $\text{Pb}_2\text{Au}$ . Это объясняется аномально быстрой межкристаллитной диффузией поликристалла. Ускоренно протекает и межкристаллитная коррозия. Особенно при повышенной температуре на границах зерен концентрируются примеси, происходит геттерирование их областями повышенной энергии. Этим объясняется, например, хладноломкость стали, она обусловлена выделением фосфора (горофильная примесь) по границам зерен, что приводит к повышению хрупкости. Горофильной является и сера. На этом основано и микролегирование: горофильный легирующий элемент (Mo, Be) нейтрализует вредные примеси (S, P), вступая с ними в реакцию и образуя упрочняющие или нейтральные соединения. По границам зерен может образоваться и легкоплавкая эвтетика.

Казалось бы, что металлы следует применять в виде монокристаллов, но это исключено по техническим и экономическим причинам. В разделе 2 части I отмечалось, что изготовление монокристаллов очень трудоемкий и дорогостоящий процесс. Металлы в огромных объемах «самокристаллизуются» при остывании простыми и дешевыми естественными методами. Поликристаллическое строение имеет и преимущества перед монокристаллами. Изотропия макросвойств обеспечивает однородность и независимость от направления векторов напряжений, электрического и магнитного полей, градиента температуры и т. д. Размером и формой кристаллов можно управлять, структуру можно текстурировать. Эта неоднозначность свойств поликристаллов лежит в основе многих процессов металлообработки (ковка, прокат, закалка, отжиг и т. д.). Поликристаллическое, особенно мелкозернистое состояние — неравновесное. Оно фиксируется быстрым охлаждением при закалке. При низких температурах процессы перехода в энергетически более выгодное состояние (с меньшей внутренней энергией) заторможены. Нагрев резко интенсифицирует рост зерна. Разница между поли- и монокристаллами стирается по мере роста зерна. Многие свойства (электрические, теплофизические, оптические) крупнозернистых (1...10 мм) металлов близки к монокристаллическим. Металлы часто используются в виде порошков (стеклоэмалевые проводники и резисторы толсто пленочных гибридных ИС, металлизированные керамические корпуса и подложки, спеченные металлокерамические изделия). Мелкодисперсные и ультрадисперсные (1...100 нм) частицы обладают свойствами, резко отличающимися от обычных (они прочнее целого куска, так как все дефекты проявили себя при размоле, и их просто не стало, высокая поверхностная энергия). Считают материал в этом состоянии особым конденсатом, отличающимся повышенной реакционной способностью, температурой плавления и т. д. от мате-

риала в обычном твердотельном состоянии. Спекание порошка при температуре меньшей температуры плавления составляет основу получения композиционных твердосплавных материалов.

Металлические пленки широко используются в электронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов магнитных и резистивных элементов ИС. Многие свойства в тонкопленочном состоянии значительно отличаются от свойств объемных образцов. Специфические методы получения пленки — медленное наращивание из газовой или жидкой фазы, либо послойное наращивание молекулярным пучком. Структура образующихся пленок в зависимости от условий конденсации может быть мелкозернистая (до аморфного конденсата), поликристаллическая или монокристаллическая (эпитаксиальные пленки). Чаще всего — это поликристаллическая структура. Такие химически активные элементы, как Al и Si неизбежно окисляются, причем оксиды выделяются главным образом по границам зерен. Материал пленки механически и химически взаимодействует с материалом подложки, очень важна адгезия пленки, иначе она отслаивается. Известно, что переходные металлы (Cr, Ti, Ni, V) обладают высокой адгезией к стекловидным материалам и керамике, тогда как для непроводящих проводниковых материалов (Au, Cu, Al) адгезия минимальна. Поэтому вначале на поверхность полупроводника или диэлектрика наносится прослойка Cr или V (толщиной в сотые доли мкм), а затем уже токопроводящий слой (Al). Для пленочных структур металл–металл, металл–полупроводник или диэлектрик, очень характерны различные физико-химические взаимодействия. Например, Al активно диффундирует (особенно при повышенной температуре) в Si и ещё активнее в SiO<sub>2</sub>. Пленка Cr служит также барьером на границе Si–Al, а V — еще и на границе Al–SiO<sub>2</sub>. Контактные площадки и вывод из корпуса ИС часто выполняется из золота. Реакция на границе Au и Al приводит к образованию AuAl<sub>2</sub>, имеющему совершенно иные свойства, чем исходные компоненты, и разрушению контакта (пурпурная чума). Барьерные функции в данном случае выполняет Pt, тонкий слой которой надежно предотвращает диффузию золота в алюминий и образование пурпурной чумы. Для экономии благородных металлов широко применяются силициды платиновых металлов (PtSi, Pd<sub>2</sub>Si и др.). Таким образом, пленочные структуры ИС обычно многослойные.

Внутренние напряжения в системе пленка–подложка могут возникать из-за несоответствия ТКЛР. Они могут быть настолько большими, что подложка (0,3...0,5 мм) явно изгибается под действием пленки, что неудобно при обработке и ненадежно в эксплуатации. Отсюда дополнительные требования к совместимости материалов.

Размерные эффекты в тонких металлических пленках — проявление зависимости удельных (отнесенных к площади сечения) свойств от толщины  $\delta$ . Наиболее изученным (классическим) размерным эффектом является увеличение сопротивления  $\rho$  от толщины для значений  $\delta$ , сравнимых с длиной  $l_{пр}$  (десятые–сотые доли мкм, рис.4.4).

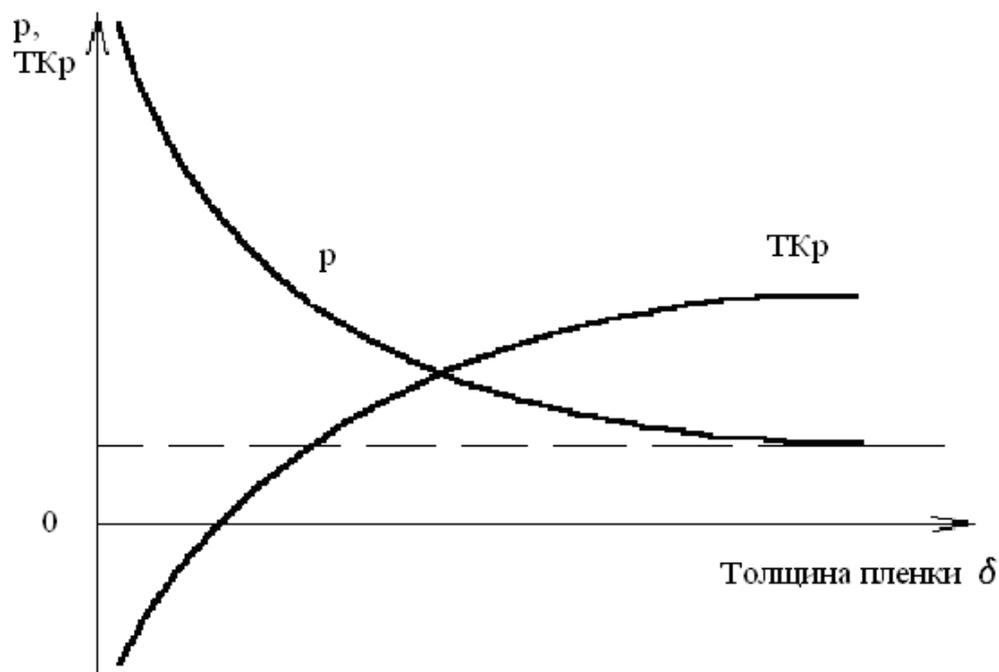


Рис.4.4. Зависимость удельного сопротивления и  $TK_{\rho}$  металлической пленки от ее толщины (размерный эффект)

Согласно теории Фукса, в этих условиях проявляется дополнительный механизм рассеяния электронов — отражение их от внутренней границы и от поверхности. Формула  $R = \rho l / b \delta$  ( $l$ ,  $b$ ,  $\delta$  — геометрические размеры образца) становится неверной из-за того, что  $\rho = f(\delta)$ . Природа размерного эффекта может быть пояснена исходя из механизма роста тонких пленок. Сначала на подложке возникают изолированные островки металла и сопротивление  $\rho$  велико ( $\rho \rightarrow \rho_{\text{подложки}}$ ), затем начинается стадия заполнения пустот, образуются перемычки и появляется проводимость полупроводникового характера ( $TK_{\rho} < 0$ ). Наконец, при критической толщине  $\delta_{\text{кр}}$  сопротивление  $\rho$  резко уменьшается, проводимость приобретает металлический тип и  $TK_{\rho}$  становится положительным. Это соответствует заполнению материалом пленки 60...80% площади подложки. Толщина  $\delta_{\text{кр}}$  сильно зависит от технологических факторов (скорость напыления, температура), так что свойства пленки оказываются неоднозначными, зависимыми от метода получения. Поскольку трудно получить точное совпадение значений  $\rho_{\delta}$ , для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром сопротивление квадрата  $\rho_{\square}$  (удельное поверхностное сопротивление  $\rho_S$ ), численно равному сопротивлению участка пленки, длина которой  $l$  равна его ширине  $b$  при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности:  $\rho_{\square}(\rho_S) = \rho_{\delta} / \delta$ . Подбором толщины пленки можно менять  $\rho_{\square}$  независимо от  $\rho$ ,

в то же время, для определения  $\rho_{\square}$  не требуется измерять  $\delta$ . Сопротивление резистора  $R = \rho_{\square}l/b$ , т.е. для определения  $R$  требуется определить, сколько раз ширина пленки  $b$  укладывается в длине токопровода  $l$ . Для изготовления тонкопленочных резисторов обычно применяются пленки 500...1000 Ом/ $\square$ . В качестве материалов используются тугоплавкие металлы (W, Mb, Ta, Re, Cr) и сплав Ni–Cr.

Как отмечалось в разделе 1, металлическая связь имеет ненаправленный характер. Следствием относительной “свободы” атомных остовов является пластичность металлов, а также способность атомов перемещаться под действием электрического поля — электродиффузия. Движущей силой электродиффузии является кинетическая энергия потока электронов (электронный ветер). Это явление приобрело практическую значимость в связи с производством БИС, СБИС, где сечение проводниковых дорожек мало ( $10^{-5}$  мм<sup>2</sup>), плотность тока достигает  $10^4$  А/мм<sup>2</sup>. Проводники БИС выдерживают эти токи без заметного перегрева (проволока греется уже при плотности 100 А/мм<sup>2</sup>), но срок их службы зависит целиком от электродиффузии. Она безошибочно находит ослабленные места (ступеньки, изгибы) и в них начинается



Рис.4.5.Электромиграция серебра

удаление металла, что ведет к обрыву металлизации. Однако еще раньше сказывается другое следствие — образование усов и холмиков в месте скопления атомов и, как следствие, короткое замыкание. Электроперенос часто наблюдается в пленочных структурах с серебряными проводниками. В этом случае атомные остовы движутся по диэлектрику от анода к катоду (рис.4.5).

Процесс развивается быстро, при напряжении между шинами 100В, короткое замыкание происходит через несколько часов. Это не свойственно ни одному металлу, кроме Ag, поэтому Ag нельзя использовать в качестве пленочного проводника печатных плат, а тем более в ИС.

Как следует из правила Нордхейма, проводниковые функции лучше всего выполняют чистые металлы. Для резистивных и конструкционных целей применяются сплавы, свойства которых можно направленно изменять в широких пределах. Следует отметить также вентильные металлы, при анодном окислении которых образуется высококачественная окисная пленка — диэлектрик. Лучшим из них является тантал, несколько хуже — Nb, Al, V, Ti. Они используются в промышленности для изготовления конденсаторов большой удельной емкости.

Всякий движущийся электрический заряд создает вокруг себя магнитное поле. Сцепленный с проводником магнитный поток  $\Phi = Li$ , где  $L$  — индуктивность проводника;  $i$  — мгновенное значение тока. Изменение величины тока вызывает изменение магнитного потока и появление ЭДС. самоиндукции  $\varepsilon_L = -L(di/dt)$ . Если ток изменяется по синусоидальному закону  $i = I_m \sin \omega t$ , индуцируемая ЭДС пропорциональна частоте:  $\varepsilon_L = -\omega L I_m \cos \omega t$ , она направлена противоположно току в проводе и тормозит его изменение максимально во внутренней, центральной жиле и минимально в поверхностных слоях. С ростом частоты “вытеснение” тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как  $\varepsilon_L$  пропорциональна частоте. Резкость проявления поверхностного эффекта усиливается не только при увеличении частоты, но и при увеличении магнитной проницаемости  $\mu$  и удельной проводимости  $\gamma$  материала. Соответственно и плотность тока по сечению проводника будет различной. При высоких частотах плотность тока во всех частях, за исключением небольшого поверхностного слоя ( $\Delta$ ) практически равны нулю, поскольку распределение плотности тока в глубину (по направлению к продольной оси проводника) происходит с уменьшением по экспоненте. Величина поверхностного слоя:

$$\Delta = \sqrt{2/\omega \gamma \mu_0 \mu} = \sqrt{1/\pi f \mu_0 \mu \gamma}, \quad (4.4)$$

где  $\mu_0$  — магнитная постоянная.

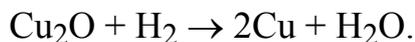
Поскольку центральная часть сечения проводника почти не используется, активное сопротивление провода  $R_{\sim}$  переменному току будет больше такового при постоянном токе  $R_0$ . Коэффициент увеличения сопротивления  $K_R$  провода круглого сечения диаметром  $d$ :  $K_R = R_{\sim} / R_0 = d/\Delta$  (при  $\Delta \ll d$ ). Для плоских проводников используется характеристика  $\rho_s = \rho/\Delta$ , измеряемая, как и  $\rho_{\square}$  в Ом·мм.

## 4.2. Проводниковые материалы высокой проводимости

Обычно к этой группе металлов относятся проводники с  $\rho \leq 10^{-7}$  Ом·мм, это, прежде всего, медь и алюминий (серебро в расчет не берется по причинам, отмеченным в разделе 4.1).

Медь. Преимущества меди: малая величина  $\rho$ , высокая механическая прочность и хорошая обрабатываемость (листы, ленты, проволока диаметром до нескольких мкм), удовлетворительная стойкость к коррозии, возможность пайки и сварки. Плотность ее  $8,95 \text{ г/см}^3$  ( $\text{Мг/м}^3$ ),  $t_{\text{пл}} = 1083^\circ\text{C}$ ; прочность  $\sigma_b = 200 \text{ МН/м}^2$ , наклеп может повысить ее до  $500 \text{ МН/м}^2$ ; твердость НВ  $\sim 400 \text{ МН/м}^2$ , относительное удлинение до 50%, при наклепе снижается до 6%. В зависимости от химического состава различают следующие марки технической меди: М00(99,99% Cu), М0(99,95% Cu), М1(99,9% Cu), М2(99,7% Cu), М3(99,5% Cu), М4(99,0% Cu). В качестве проводникового материала используются медь М1 и М0. В марке М1 примесей в сумме содержится 0,1 %, кислорода должно быть не

более 0,08%. Он находится в меди в виде фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая, располагаясь по границам зерен охрупчивает медь, при горячей обработке давлением вызывает краснотекучесть. Тот же эффект дают примеси Вi и Pb, образующие с медью легкоплавкие эвтектики. Медь марки М0 содержит  $\leq 0,05\%$  примесей, в том числе  $\leq 0,02$  кислорода. Характерна для меди и «водородная болезнь». Водород легко проникает в Cu и вступает в реакцию:



Вода практически не диффундирует, давление водяного пара достигает нескольких тысяч атмосфер, образуя трещины. К примесям (Be, As, Fe, Si, P и др.) очень чувствительна электропроводность и теплопроводность меди, занимающей второе место по этим характеристикам после серебра. Ввиду большого практического значения эти свойства меди принято считать эталоном (100%), по отношению, к которому оцениваются другие металлы (табл. 4.2)

Таблица 4.2

Электро- и теплопроводность некоторых металлов по отношению к меди

Свойства	Cu	Ag	Al	Mg	Zn	Ni	Fe
Электропроводность, %	100	106	62	39	29	25	17
Теплопроводность, %	100	108	56	41	29	25	17

Содержание Cu в рудах невелико — 1...3%, более богатые очень редки. Используются руды, содержащие свыше 0,7% Cu. Важнейшие из них на Урале (Карабаш и др.). Основной способ получения меди — пирометаллургический (80% мирового производства). Поскольку руды бедные, то процесс многоэтапный: обогащение, обжиг, выплавка штейна, получение черновой меди, рафинирование.

Обогащение осуществляется методом флотации, основанном на различном смачивании водой соединений Cu и пустой породы. Пульпа (измельченная руда, вода, реагент — пихтовое масло) готовится в ротационной машине. Реагент адсорбируется на руде Cu и водой не смачивается, при продувке воздуха пузырьки концентрируются на пленке реагента и поднимают руду вверх, а смоченная пустая порода оседает на дно ванны. Собранную пену фильтруют и сушат — концентрат содержит 15...35% Cu.

Затем происходит обжиг концентрата при температуре 750...850°C в воздушной атмосфере с целью окисления сульфидов ( $\text{CuFeS}_2$  — медный колчедан,  $\text{Cu}_2\text{S}$  — медный блеск) и уменьшение содержания серы. Прогрессивным является обжиг в кипящем слое. Измельченный концентрат загружают в печь через окно 3 (рис.4.6).

Снизу в печь по каналу 2 и отверстия в поддоне 1 подается воздух давлением, достаточным для того, чтобы частицы концентрата находились во взвешенном («кипящем») состоянии. Обожженный концентрат «переливается» через порог 5 печи в виде огарка. Отходящие сернистые газы очищаются в циклонах 4 и направляются в серноокислотное производство.

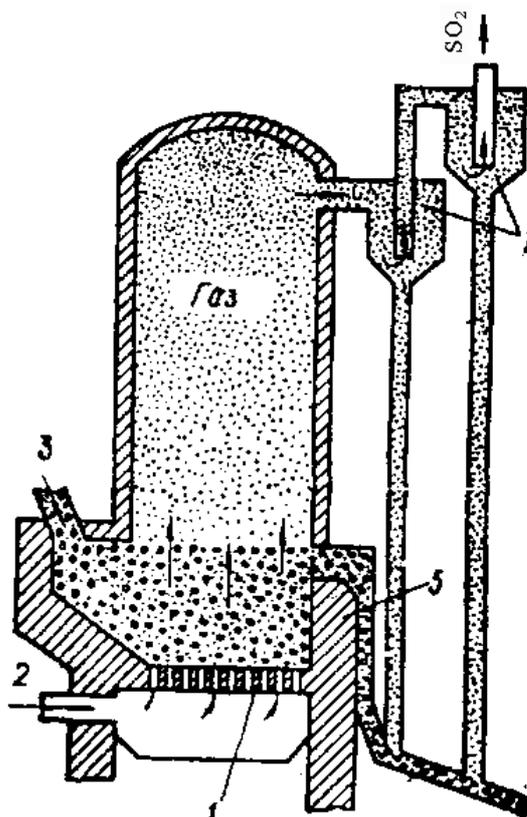
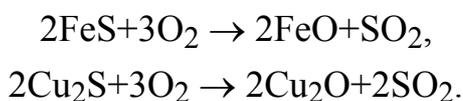


Рис.4.6.Схема печи обжига концентрата в кипящем слое

Штейн выплавляют в отражательных печах (рис.4.7) длиной до 40 м и емкостью 100 т и более. Отапливается печь мазутом или газом, температура от 1550°С в головной части печи с постепенным снижением до 1300°С в хвостовой. В печи сульфиды и окислы меди реагируют между собой и сульфиды Fe. В результате на поддоне печи скапливается расплавленный медный штейн — сплав Cu<sub>2</sub>S и FeS (~ 40% Cu, 35% Fe и 25% S). Образующиеся при плавке силикаты железа растворяют другие окислы и всплывают в виде шлака. Производительность с 1 м<sup>2</sup> пода печи (ширина до 9 м) до 6 т в сутки.

Черновая медь получается при продувке расплавленного штейна воздухом в конвертере (рис.4.8) — горизонтально расположенном цилиндрическом сосуде из листовой стали длиной до 10 и диаметром 4 м, футерованном магнезитовым кирпичом 2. Воздушное дутье подводится по трубам 3 и подается внутрь конвертера через фурмы 4. Для заливки штейна, в горловину 1 и слива продуктов плавки, конвертер поворачивают на роликах 5. В первом периоде (10...20 часов) окисляются сульфиды Fe и Cu:



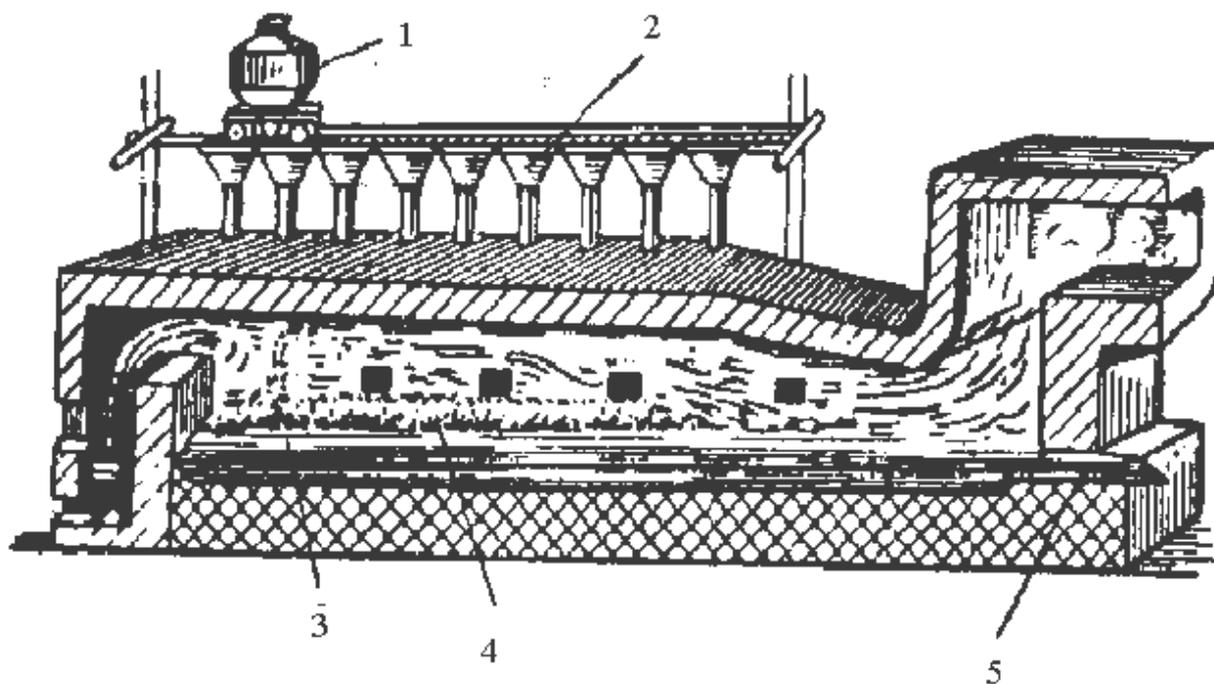
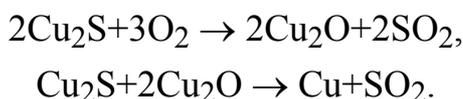


Рис.4.7.Отражательная печь: 1 — загрузочный бункер; 2 — загрузочные воронки; 3 — под печи; 4 — шихта на поду печи; 5 — шпуровые отверстия для выпуска штейна

Образующийся окисел FeO связывается флюсом (кремнеземом  $\text{SiO}_2$ ) и удаляется в шлак ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Во втором периоде (2...3 часа) окисляются оставшиеся сульфиды Cu и они восстанавливаются:



Черновая медь содержит ~ 1,5 % примесей и необходима очистка — рафинирование.

Огневое рафинирование производится в отражательных печах (см. рис.4.7, нагрев от газообразных продуктов сгорания и излучением от раскаленной внутренней поверхности огнеупорной кладки) при продувке воздухом. Образующиеся окислы примесей переводятся в шлак. Поскольку при этом окисляется и Cu, производится раскисление ее — перемешивание деревянными жердями. Бурное выделение паров воды и углеводородов способствует удалению газов и восстановлению меди, чистота которой после огневого рафинирования достигает 99...99,5%.

Электрическое рафинирование, при котором чистота меди достигает 99,95%. Электролиз проводится в ваннах с электролитом (водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ), анодом служат пластины черновой меди  $1\times 1\text{ м}$  и толщиной 50 мм, катодом — чистовая медь толщиной 0,5 мм. При прохождении постоянного тока напряжением 2...3 В анод растворяется, катионы меди затем разряжаются на катоде

и откладываются слоем чистой меди. При этом примеси осаждаются на дно ванны (шлам, содержащий до 35% Ag, 1% Au, 6% Se и др.). Шлам обычно перерабатывается для извлечения этих элементов. Медь широко применяется в электротехнике (провода, кабели, шины, обмотки трансформаторов и электродвигателей и т.д.), а также в электровакуумной технике. В виде фольги (35...50 мкм) она широко используется при изготовлении слоистых пластиков — печатных плат.

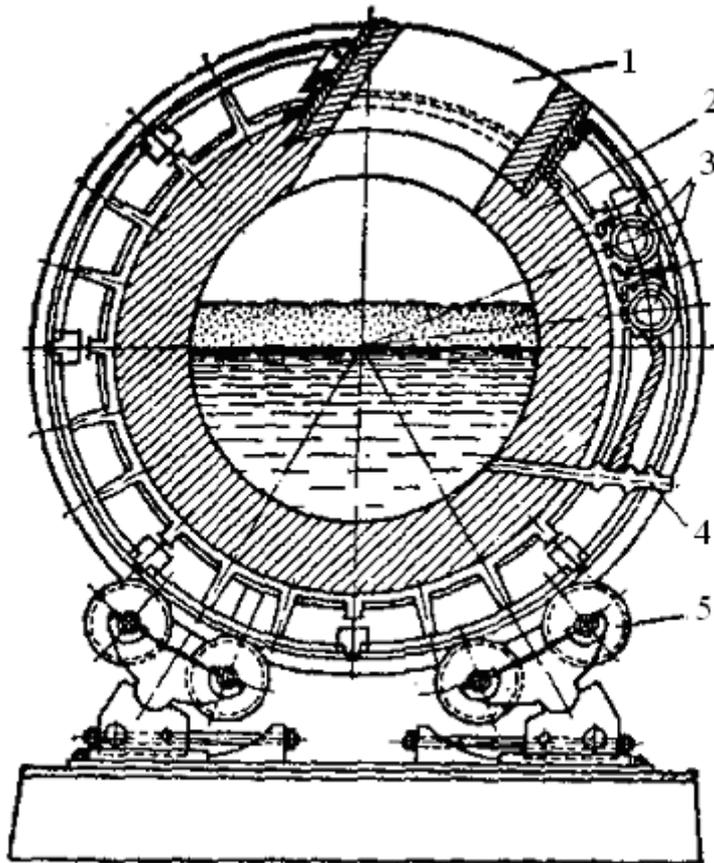


Рис.4.8. Схема конвертера для получения черновой меди

Медный порошок — один из компонентов спеченных скользящих контактов, он входит в состав некоторых проводниковых плат. Вследствие очень большой скорости диффузии меди в Si, она не используется в производстве полупроводниковых ИС, где господствующее положение занимает Al.

Алюминий. Хотя Al уступает меди по проводимости, но в 3,5 раза легче ее, при одинаковом сопротивлении и длине алюминиевые провода будут в 2 раза легче медных. Al больше распространен в земной коре (свыше 9%, третье место после кислорода и Si, первое среди металлов). Химически Al чрезвычайно активен, порошок Al даже самовоспламеняется. Обладая высоким сродством к кислороду, Al вступает в реакцию с окислами элементов и восстанавливает их. Например, SiO<sub>2</sub> восстанавливается алюминием уже при  $T \approx 473$  К. В производстве полупроводниковых ИС, где алюминиевая разводка покоится на покрытии SiO<sub>2</sub>, следует

избегать нагрева до этой температуры или применять барьерный слой (Cr, V). Сырьем для получения Al являются бокситы, каолины, апатиты и др. с содержанием Al 36...80%. Технология производства: получение глинозема, электролиз глинозема, рафинирование. Наиболее сложный процесс — получение глинозема, все способы сводятся к выщелачиванию из бокситов  $Al_2O_3$  в виде растворимого в воде алюмината натрия ( $NaAlO_2$ ). При этом  $NaAlO_2$  переходит в раствор, а окислы Fe, Ti и др. выпадают в осадок. Затем производится разложение  $NaAlO_2$  с образованием  $Al(OH)_3$ , при прокатке которого образуется глинозем  $Al_2O_3$ . Температура плавления окисла  $Al_2O_3$  очень высокая (свыше  $2000^\circ C$ ), поэтому электролиз производится в ванне, заполненной криолитом (фторид Al и Na —  $Na_3AlF_6$ , рис.4.9).

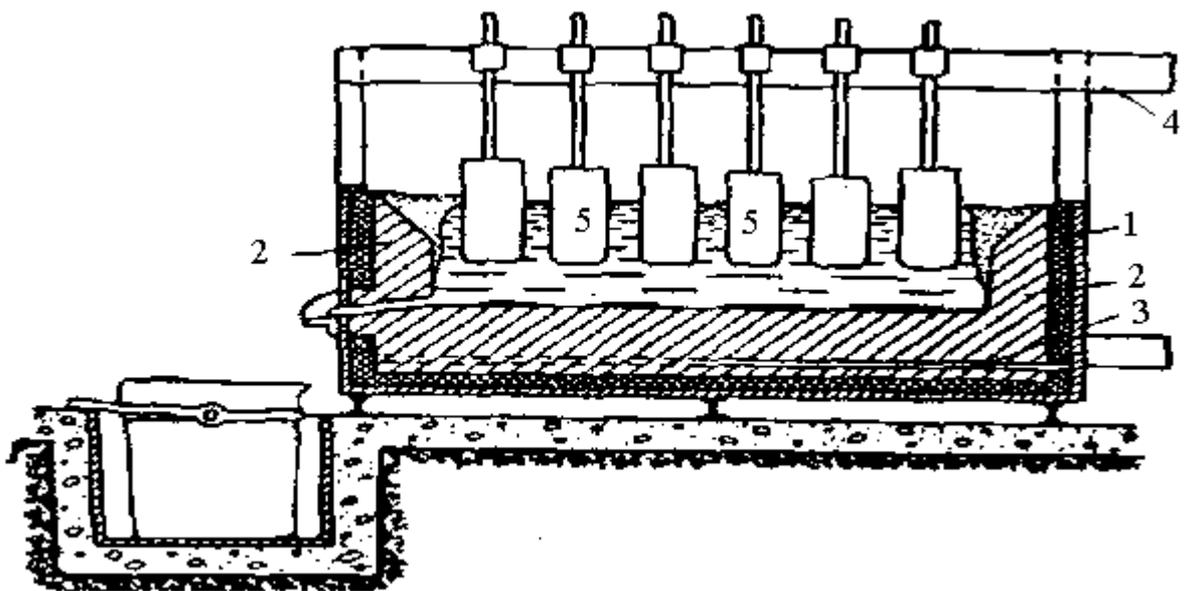
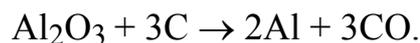


Рис.4.9. Ванны для электролиза алюминия: 1 — кирпичная кладка; 2 — углеродистая набойка; 3 — подвод тока к домине; 4 — шины; 5 — угольные электроды

В ванну опускаются угольные электроды (аноды) и пропускается ток ( $4...4,5$  В,  $75...150$  кА), электролит нагревается до  $950^\circ C$ , а сверху насыпается (и периодически добавляется) глинозем. Глинозем хорошо растворяется в криолите и восстанавливается:



Жидкий Al скапливается на дне и через 1...2 суток сливается (тоже периодически). На получение 1 т алюминия расходуется  $\sim 18000$  кВт·ч электроэнергии и 0,6 т угольных электродов.

Рафинирование заключается в продувке жидкого металла хлором в течение 10...15 мин. Образующийся при этом парообразный  $AlCl_3$  адсорбируется на поверхности неметаллических примесей и они всплывают в виде шлака. Cl также

способствует удалению растворенных газов ( $O_2, CO_2$ ). После отстаивания (30...45 мин) чистота достигает 99,50...99,85% Al. Если требования к чистоте более высокие, то производится еще электролитическое рафинирование (99,99% Al).

**Маркировка Al.** Алюминий технической чистоты АЕ (примесей  $\leq 0,5\%$ ) используется в электротехнике, главные примеси Si и Fe,  $\rho = 2,8 \cdot 10^{-2}$  мкОм·м. Алюминий высокой чистоты А97 (примеси  $\leq 0,03\%$ ) применяют для изготовления фольги, электродов, корпусов конденсаторов. Алюминий особой чистоты А999 (примеси  $\leq 0,001\%$ ) контролируется по значению  $\rho_{ост}$ , при температуре жидкого гелия оно должно быть  $\leq 4 \cdot 10^{-6}$  мкОм·м.

Хотя Al химически чрезвычайно активен, например, по отношению к кислороду, но на нем очень быстро образуется исключительно плотная и химически стойкая пленка естественного окисла  $Al_2O_3$ , обладающая прекрасными пассивирующими и диэлектрическими свойствами. Температура плавления пленки в 3 раза превышает температуру плавления самого Al. Алюминий обладает наивысшей среди металлов теплоемкостью и высокой теплопроводностью. Все это делает Al непаяемым и трудносвариваемым, требует мощных нагревателей, получается широкая зона разогрева. Al нашел широкое применение в производстве ИС после того, как были разработаны методы механического разрушения пленки  $Al_2O_3$  в местах контакта ультразвуком (ультразвуковая сварка, пайка). Из оксидированной алюминиевой проволоки изготавливают катушки без дополнительной межвитковой и межслойной изоляции, оксидная изоляция получила широкое применение в электролитических конденсаторах. Al легко испаряется при вакуумном напылении из графитовых тиглей и обладает высокой пластичностью.

Недостатки Al усугубляются при переходе к СБИС. Предельное уменьшение площади сечения увеличивает вероятность электродиффузии, а вследствие малой глубины залегания p-n-переходов увеличивается вероятность их деградации из-за диффузии Al в Si. Поэтому в последнее время Al все чаще заменяется (контакты и проводящие дорожки) низкоомным легированным поликристаллическим кремнием, а также силицидами тугоплавких и платиновых металлов. Все эти материалы обладают высокой химической и термической стойкостью и совместимостью с кремнием.

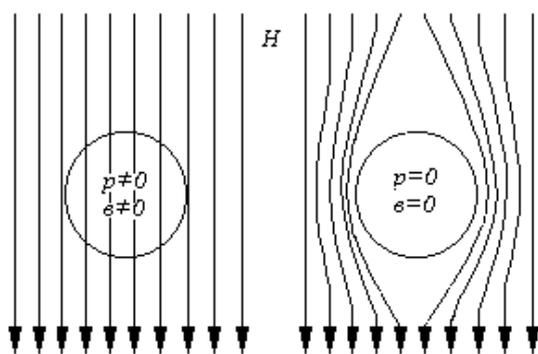


Рис.4.10. Выталкивание магнитного поля из объема сверхпроводника (эффект Мейснера)

### 4.3.Сверхпроводниковые материалы

Явление сверхпроводимости было обнаружено в начале XX века (Каммерлинг-Онессом, Голландия), вскоре после получения им жидкого гелия (1908 г). Выяснилось, что падение сопротивления  $\rho$  происходило в интервале в несколько сотых долей кельвинов (скачек), величину скачка установить не удалось, так как средств для

измерения таких малых сопротивлений нет до сих пор. Не удалось зарегистрировать заметных изменений тока, введенного в сверхпроводник (СП) несколько лет тому назад. Удельное сопротивление ртути в сверхпроводящем состоянии оценивается значением  $10^{-25}$  Ом·м (величина скачка  $> 12$  порядков). Поскольку зарегистрировать сверхпроводимость по падению сопротивления трудно, для обнаружения этого явления используется эффект Мейснера (1933 г) — выталкивание магнитного поля из объема СП на поверхность (рис.4.10).

Сверхпроводящее состояние можно разрушить внешним магнитным полем, если напряженность превысит некоторое критическое значение ( $H_{кр}$ ) в пределах  $10^4 \dots 10^7$  А/м для различных СП. Плотность тока  $j$  через СП тоже ограничена ( $10^4$  А/мм<sup>2</sup> при  $T_{СП} = 4,2$  К). Таким образом, сверхпроводимость существует в трех-

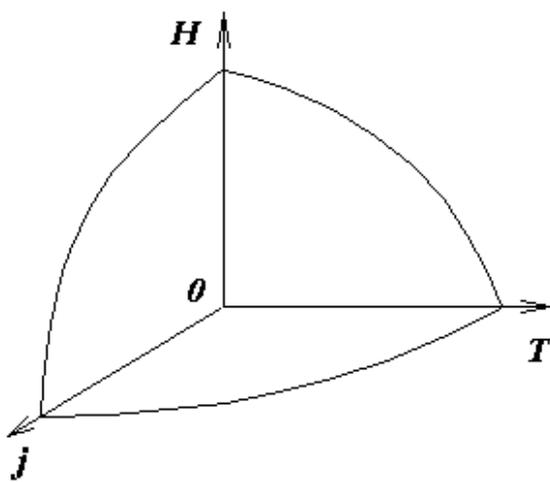


Рис.4.11. Область существования сверхпроводимости в трехмерном  $TjH$ -пространстве

мерном пространстве, ограниченном поверхностью  $jHT$  (рис.4.11). Различают также СП I и II рода. В СП II рода, при некоторых значениях напряженности ( $H_{СП1}$ ), магнитное поле начинает проникать внутрь СП, но сверхпроводимость сохраняется и только при достижении напряженности более высокой ( $H_{СП2}$ ) нарушается и сверхпроводимость. Большинство сверхпроводящих сплавов относится к СП II рода. В течение полувека, природа сверхпроводимости не была понятна, теория была создана в 60-е годы (группа ученых США).

В основе лежит теория Купера (1956 г) об образовании пар электронов, вследствие электрон-фононного взаимодействия их с кристаллической решеткой при криогенной температуре, поэтому сверхпроводимость оказывается чувствительной к свойствам решетки. Разные модификации одного и того же вещества имеют различную температуру

$T_{СП}$ , которая может зависеть также от внешнего давления. Так, например, Ge и Si становятся СП при повышенных давлениях. Куперовские пары электронов имеют противоположные импульсы и спины и взаимодействуют с решеткой, в узлах которой находятся положительные колеблющиеся ионы. Обменное фононное взаимодействие вызывает силы кулоновского отталкивания, но силы эти очень малы и спаренные электроны слабо локализованы (расстояния между ними  $\sim 10^{-7}$  м). Основное и возбужденное состояние электронов разделяет очень узкая энергетическая щель ( $10^{-3}$  эВ), спаренные электроны располагаются на дне этой щели. При абсолютном нуле все электроны зоны проводимости связаны в пары, с повышением температуры происходит разрыв части пар, при температуре  $T_{СП}$  все пары распадаются. Наивысшим среди простых веществ значением  $T_{СП}$  обладает ниобий

(Nb) — 9,2 К. На основе Nb были разработаны промышленные сплавы группы А-15 ( $Nb_3Me$ , где  $Me=Al, Ge, Sn, La$ , табл. 4.3).

Например, сплав 65БТ (ГОСТ 10994–74) содержит 22...26% Ti, 63...68% Nb, 8,5...1,1 Jг, температура  $T_{СП} = 9,7$  К. При  $T = 4,2$  К  $j_{кр} = 2,8$  А/мм<sup>2</sup>,  $H_{кр} = (6...7,2) \cdot 10^6$  А/м. Проволока из сплава 35БТ (60...65% Ti; 33,5...36,5% Nb, 1,7...4,4 Zn) используется как наполнитель композиционного материала с металлической (Cu) матрицей для соленоидов, магнитов огромной мощности. Сложная кристаллическая структура сплава  $Nb_3Al_{0,75}Ge_{0,25}$ , благоприятная для образования пар, позволила преодолеть “водородный” барьер ( $T_{СП} = 20,7$  К). Одной из главных задач науки постоянно оставалось повышение температуры  $T_{СП}$ , но за время более 70 лет прогресс был небольшим (рис.4.12). Создавались сложные СП тройных сульфидов молибдена типа  $PbMoS_3$ . Следует отметить, что сплавы с рекордными параметрами трудны в изготовлении, имеют нестабильные свойства, не пластичны, деградируют во времени.

Таблица 4.3

Основные свойства сверхпроводящих сплавов

Материал	$T_{СП}$ , К	$\mu_0 H_{СП1}$ , Тл	$\mu_0 H_{СП2}$ , Тл	$j_{доп}$ , А/м <sup>2</sup>	Особенности
$V_3Ga$	14,8	0,60	21,0	$1,6 \cdot 10^9$	Удовлетворительные механические свойства
$V_3Si$	17,0	0,62	23,4	$2,0 \cdot 10^9$	
$Nb_3Sn$	18,3	0,54	24,5	$2,4 \cdot 10^9$	Высокая плотность тока, технологичность
$Nb_3Ga$	20,3	–	34,0	–	Высокая температура перехода, технологичность
$Nb_3Ge$	21...24,3	–	37,0	$10^9$	

Прорыв произошел в 1986 г, когда на основе окислов Ln, Ba, Cu были созданы СП, с помощью которых был преодолен “неоновый” барьер. Полупроводниковая при обычных температурах керамика становилась СП уже при температуре 35 К (медь добавляется для повышения пластичности сплава). Наиболее устойчивые результаты были затем получены на Y–Ba–Cu-керамике (сокращенно состав 1–2–3). Экспериментальным подбором технологии обработки быстро был преодолен “азотный” рубеж. Столь же успешно отодвигался и магнитотокковый барьер, благодаря чему стали возможны технические устройства на СП, работающие при охлаждении жидким азотом.

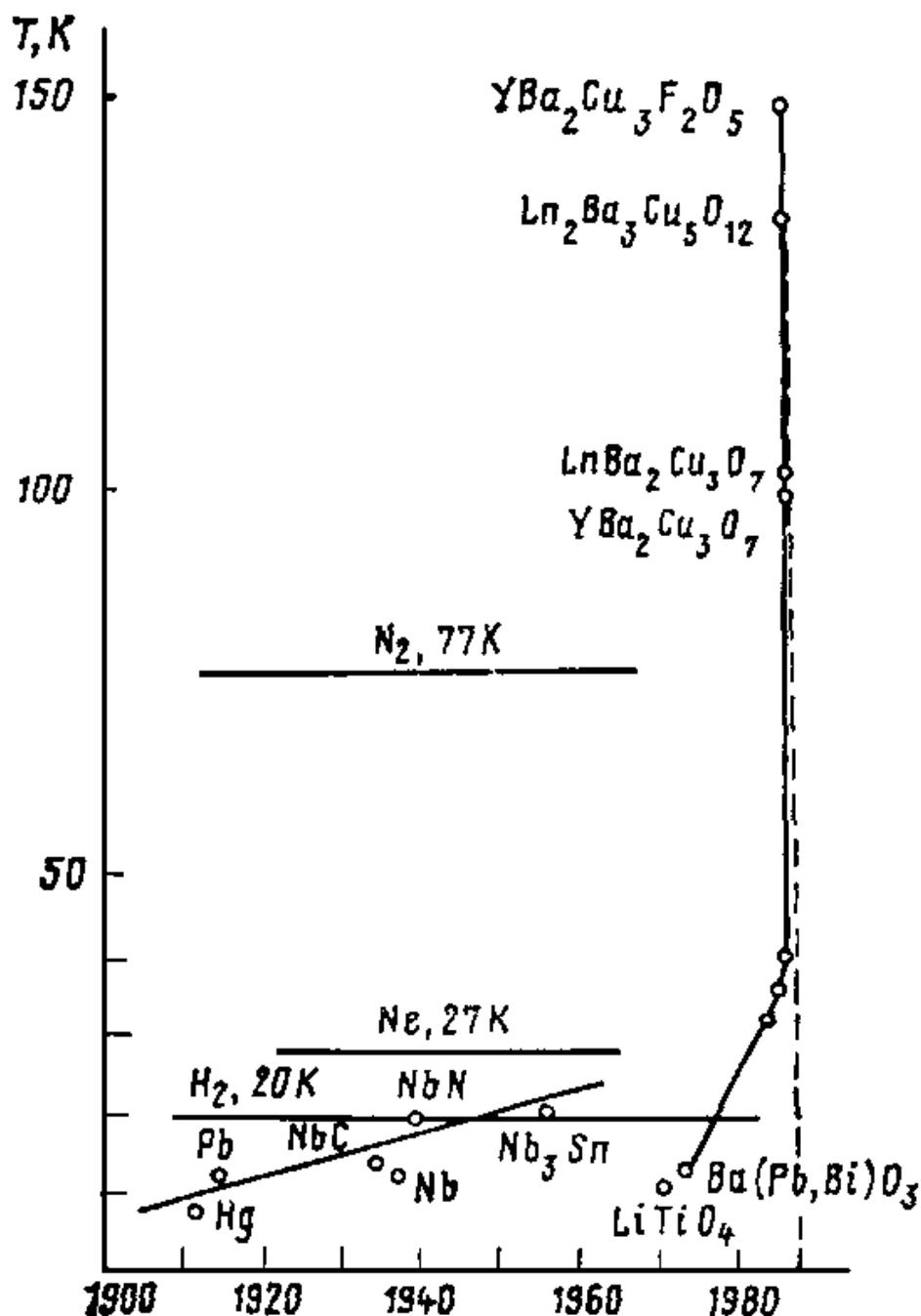


Рис.4.12. Диаграмма Н–Т основных групп сверхпроводников

Квантовые процессы электрон-фонного взаимодействия возможны при температуре предельно до 30...40 К. Но при более высоких температурах возможны другие механизмы и другие виды пар, обеспечивающих сверхпроводимость, в первую очередь — экситонные пары (пара “электрон–дырка”). Другая идея (академик В.Я.Гинзбург, Нобелевская премия 2003г) — это структуры “сэндвич”, состоящие из чередующихся тонких слоев диэлектрика и металла. Особенность новой керамики — слоистая структура типа перовскита (см. ч.1, рис.1.13), благоприятствующая существованию пар экситонного типа; наличие ионов типа  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ , обмен зарядами между которыми обеспечивает высокую электропро-

водность керамики уже при обычных температурах. В зависимости от степени окисления в керамике возникают различные кристаллические фазы, лишь часть из которых обладает сверхпроводимостью, этим объясняется размытый, растянутый на несколько кельвинов вид перехода. Даже в начале исследования СП-керамики ясно, что это высокотехнологичный материал, который можно получить в виде пленок.

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции криотрона (рис.4.13).

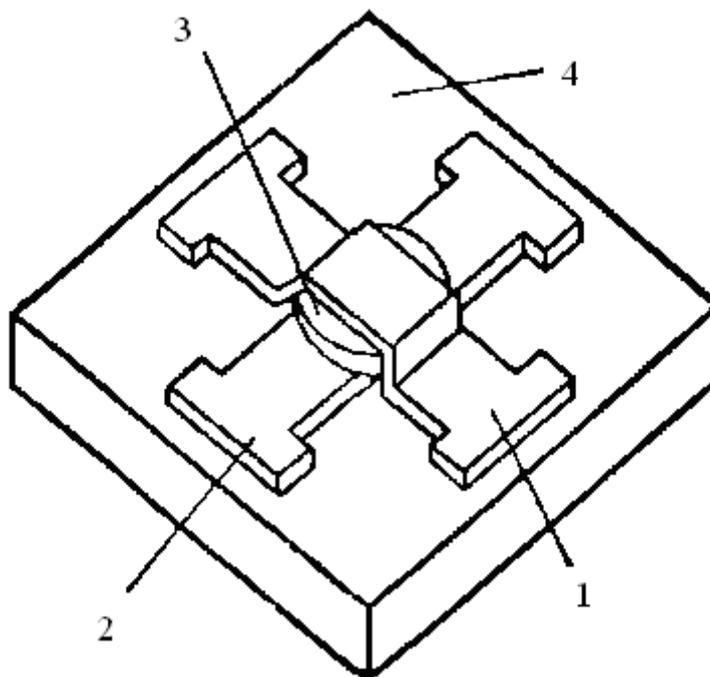


Рис.4.13. Схема плёночного криотрона: 1 — управляющая плёнка из свинца; 2 — вентильная плёнка из олова; 3 — изоляционный слой; 4 — подложка

В условиях  $T < T_{СП}$  пленка-Sn остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле тока пленки Pb не превысит критического для олова значения. На таких элементах можно выполнить ячейки вычислительной техники (схемы памяти, переключения и т.д.). Резко улучшить параметры криотрона позволяет эффект Джозефсона: если СП разделен узкой щелью, заполненной диэлектриком, то постоянный ток течет без сопротивления. Система СП–диэлектрик–СП представляет собой неоднородную СП-структуру, содержащую узкую (в направлении протекающего тока) область, в которой сверхпроводимость в значительной степени подавлена, и ею легко управлять. Известно несколько способов реализации эффекта Джозефсона, например, туннельный переход. Однако для этого требуется очень тонкий диэлектрик (несколько нм). Стабильные результаты были достигнуты способом окисления Nb в слабом ВЧ-разряде в атмосфере кислорода. Слой 2...5 нм образуется за 10 минут, переход формируется внахлест или крестообразным пере-

сечением так, что его площадь составляет до  $1 \text{ мкм}^2$ . Для уменьшения емкости перехода вместо диэлектрика используется полупроводник-Si, толщиной 50...100 нм, площадь перехода  $50 \text{ нм}^2$ . На этой базе создаются ЭВМ новых поколений. Их преимущества перед полупроводниковыми: быстродействие  $10^{-11} \text{ с}$ , мощность переключения 100 нВт. Показатель качества  $10^{-18} \text{ Дж}$  ( $10^{-7} \text{ Вт} \times 10^{-11} \text{ с}$ ).

В самых быстродействующих биполярных ИС обеспечивается скорость переключения 1 нс, энергопотребление — несколько микроватт. Схемы на СП могут быть чрезвычайно миниатюрными, благодаря простоте конструкции, они не требуют применения монокристаллических материалов. Джеферсоновские переходы применяются также для измерения слабых магнитных полей чувствительностью  $10^{-15} \text{ Тл}$ , напряжений  $10^{-15} \text{ В}$ , токов  $10^{-9} \text{ А}$ , сопротивлений  $10^{-5} \text{ Ом}$ .

Одним из главных применений СП-материалов — создание огромных магнитных полей. Для этих целей выпускается СП-проволока диаметром 0,1...0,5 мм. Из 1,3 кг такой проволоки получается катушка, создающая поле напряженностью  $\sim 1 \text{ МА/м}$ . Для конструирования такого же магнита из обычных материалов потребовались бы тонны меди и железа. Сверхпроводящие магнитные системы применяются для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза, в МГД-преобразователях тепловой энергии в электрическую, в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей крупных энергосистем. Принцип механического выталкивания СП из магнитного поля положен в основу создания сверхскоростного транспорта на магнитной подушке. Активно ведется работа по совершенствованию СП-кабелей для передачи энергии.

#### 4.4.Металлы и сплавы различного назначения

Сплавы высокого сопротивления применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов, электронагревателей. Это, прежде всего, манганин и константан, а также хромоникелевые сплавы (табл.4.4).

Манганин хорошо вытягивается в тонкую проволоку (диаметром до 0,02 мм) и ленту (толщина 0,01...1,0 мм, ширина 10...300 мм). Для получения малого  $\alpha_p$  и высокой стабильности сопротивления  $\rho$  во времени его подвергают отжигу ( $t = 450^\circ \text{ C}$ ) в вакууме с последующим медленным охлаждением. В константане содержание Ni в сплаве соответствует максимуму  $\rho$  и минимуму  $\alpha_p$  для сплавов Cu–Ni (см. рис.4.3).

Таблица 4.4

Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	$\rho$ , мкОм·м	$\alpha_p 10^6, \text{ K}^{-1}$	ТермоЭДС, мкВ/К	Предельная рабочая температура, $^\circ\text{C}$
-------	-----------------	---------------------------------	-----------------	--

Манганин (86% Cu, 12% Mn, 2 %Ni)	0,42...0,48	5...30	1...2	100...200
Константан (60%Cu, 40%Ni)	0,48...0,52	– (5...25)	40...50	450...500
X15H60(55...61% Ni, 15...18% Cr, 1,5% Mn; Fe — остальное)	1,0...1,2	100...200	–	1000
X20H80	1,0...1,1	100...200	–	1100

Константан обладает хорошими пластическими свойствами, как и манганин, применяется в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400...450°C. При более высоких температурах на его поверхности образуется электроизоляционная окисная пленка. Это используется при изготовлении реостатов, константановая проволока наматывается плотно, без изоляции. Пленка должна быть прочной и гибкой, для этого ее нагревают за 3 с до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе. Константан применяется и для изготовления термопар (не более нескольких сотен градусов, пара константан–медь). Нихромы (хромоникелевые сплавы) применяются для изготовления нагревательных элементов, они также обладают хорошими пластическими свойствами (тот же прокат, что и у манганина). Высокую жаростойкость нихрома обеспечивает стабильная окисная пленка. Нихром широко применяется для изготовления различных резисторов. Тонкая пленка из нихрома X20H80, получаемая методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяется для изготовления тонкопленочных резисторов, в том числе и резисторов ИС. Обычно  $\rho_{\square} = 50...300$  Ом и  $\alpha_{\rho}$  в интервале:  $-3 \cdot 10^{-4} < \alpha_{\rho} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Пленки хорошо сцепляются с диэлектриком и стабильны.

Хотя многие неметаллические материалы (полупроводники) имеют более высокий КПД при применении их в термоэлектрической термометрии, технология изготовления недостаточно совершенна. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливаются из металлических компонентов, наиболее часто используются следующие сплавы: копель (56% Cu, 44% Ni), алюмель (95% Ni, остальное — Al, Si, Mn), хромель (90% Ni и 10% Cr), платинородий (90% Pt, 10% Rh). На рис.4.14 приведены зависимости термоЭДС от разности температур горячего и холодного спая для наиболее употребительных термопар. Некоторые изменения состава могут привести к изменениям термоЭДС, однако, эти изменения могут быть учтены предварительной градуировкой. Причинами нестабильности могут явиться загрязнения окружающей среды, летучесть компонента, окисление проволок и др. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью свойств обладают Pt–Rh-термопары, хотя они имеют минимальную удельную термоЭДС. Это объясняется химической инертностью материалов.

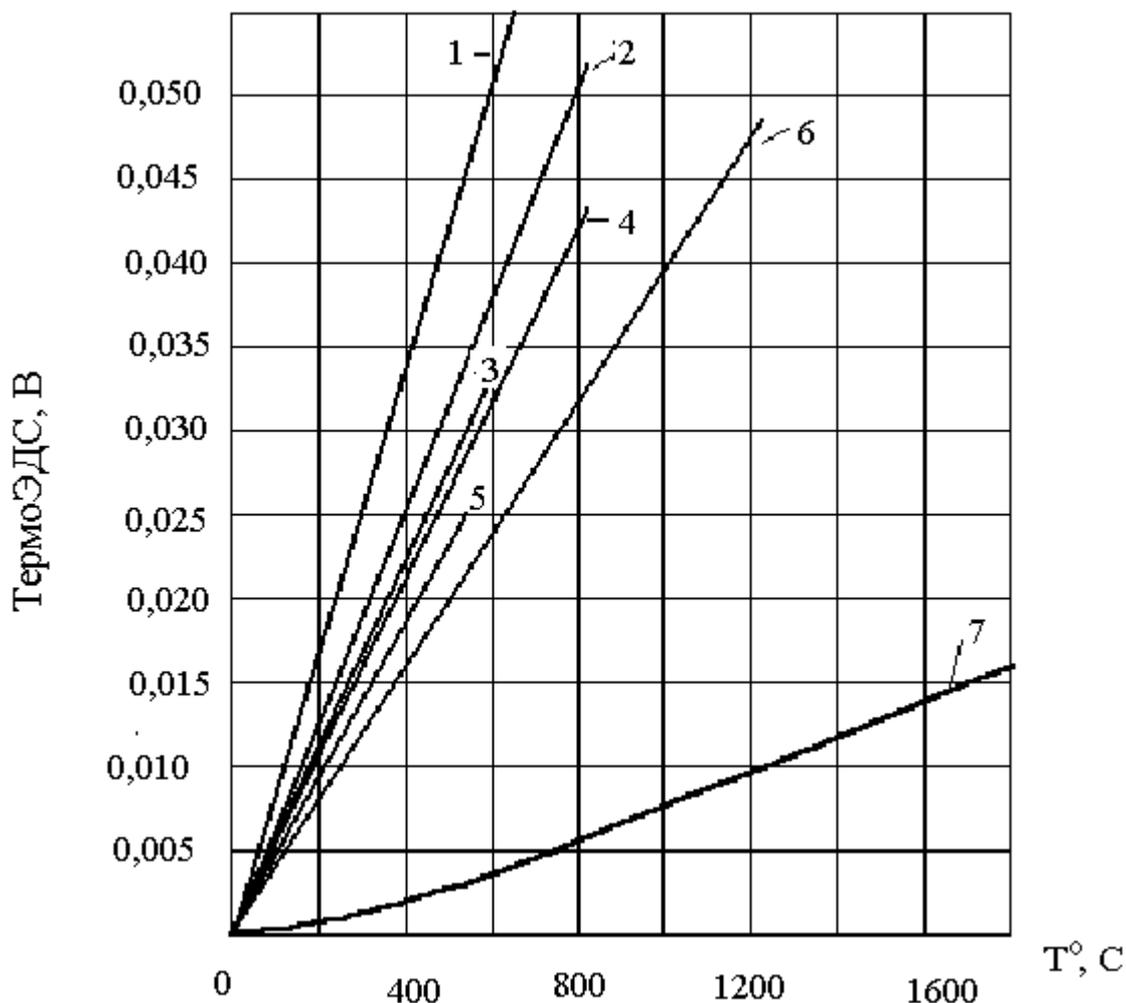


Рис.4.14. Зависимость термоЭДС. от разности температур горячего и холодного спаев для термопар: 1 — хромель-копель; 2 — железо — копель; 3 — медь — копель; 4 — железо — константан; 5 — медь — константан; 6 — хромель — алюмель; 7 — платинородий — платина

Тугоплавкие металлы имеют температуру плавления больше 1700°C, основные — W, Ta, Nb, Cr, V, Ti, Zr, Re. Все эти металлы являются переходными металлами, расположены рядом в таблице Менделеева (см. ч.I, табл.1.2) и имеют похожие свойства. Вследствие высокой температуры плавления их чаще всего получают методами порошковой металлургии: прессовкой и спеканием порошков. Тугоплавкие металлы при нагревании на воздухе интенсивно окисляются с образованием летучих соединений, поэтому нагревательные элементы работают в вакууме или защитной среде. Такими устройствами являются, в частности, испарители для вакуумного осаждения тонких пленок, испарение самих тугоплавких материалов ничтожно.

Вольфрам (W) — самый тугоплавкий ( $t_{пл} = 3400^\circ\text{C}$ ), тяжелый ( $19,3 \text{ Мг/м}^3$ ) металл, минералы — соли вольфрамовой кислоты ( $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ). Продукт обогащения — окисел  $\text{WO}_3$ , из которого водородом при температуре  $900^\circ\text{C}$

восстанавливается металлический W в виде мелкого порошка. Под давлением 200 МПа из порошка прессуются стержни. После сложной термообработки в атмосфере водорода W можно ковать, тянуть в проволоку (до 0,01 мм), прокатывать в листы и т.п. Материал приобретает волокнистую структуру, которая, однако, нарушается при нагреве, сопровождающемся рекристаллизацией (укрупнение зерна), повышением хрупкости. Для устранения этого применяются так называемые присадки (окислы Th, Al, Si), которые образуют прослойки между зернами W, препятствуют их росту и прочно их связывают. Марки вольфрама ВА (Al–Si–присадка) и ВТ (Th-присадка). Вольфрам имеет наименьший среди металлов ТКЛР, хорошо согласующийся с ТКЛР стекла, и со времен А.Н.Лодыгина (1890 г) применяется для изготовления нитей ламп накаливания, является важнейшим материалом электровакуумной техники. Для электродов применяется W марки ВТ (торий не только упрочняет, но и увеличивает эмиссию катодов — торированный вольфрам).

Молибден (Mo) — по внешнему виду, технологии и свойствам очень близок к W, но более пластичный, среди тугоплавких имеет минимальную величину сопротивления  $\rho$  (0,050 мкОм·м по сравнению с 0,017 для меди). Из молибдена изготавливаются детали электровакуумных приборов (сетки, электроды) и нагревательных элементов электрических печей (до 1700°C). Марки М4 (Mo чистый) и МК (присадки Si).

Тантал, как и ниобий, обладает геттерирующими свойствами (способность поглощать газы) и широко применяются в электровакуумной технике и вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок. Похожесть их свойств следует из их положения в таблице Менделеева (см. ч. I, табл. 1.2) и отражено в их названии (мифическая Ниобия — дочь Тантала). Из положения в таблице следует также, что металлические их свойства выражены сильнее, чем у W и Mo. Действительно, из тантала и ниобия изготавливают прокат в виде проволоки, прутков, листов, лент, фольги до нескольких мкм. Маркировка: Т — тантал повышенной чистоты, ТЧ — высокой чистоты, ТН — сплав Ta–Nb. Предел прочности при растяжении до 1250 МПа. Составной частью «танталовой технологии» является производство тонкопленочных резисторов. Низкое сопротивление  $\rho$  чистого тантала можно увеличивать растворением азота. Вследствие высокой тугоплавкости для получения тонких пленок применяют методы катодного или ионно-плазменного распыления в чистом аргоне. Нитрировать Ta можно как в процессе получения пленки, так и отжигом готовой пленки чистого Ta в атмосфере азота ( $\rho$  до  $2,5 \cdot 10^4$  Ом·м). Пленки имеют  $\rho_s$  до 300 Ом/□, они стабильны, сопротивление резистора легко подгоняется под номинал (в сторону увеличения) путем анодного окисления. Широкое применение получили электролитические и тонкопленочные конденсаторы, изготавливаемые анодированием. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости окиси Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\epsilon = 25$ ), конденсаторы обладают большой удельной емкостью. В «танталовой технологии» сам тантал используется как проводник, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — диэлектрик конденсаторов, а Ta<sub>2</sub>N — резистор.

Отличительная особенность распространенного в земной коре хрома — высокая стойкость к окислению, он широко используется для защитных покрытий (хромирование). Хромирование может быть как электролитическое, так и диффузионное. Хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам, совместим с любым проводящим материалом, легко сублимируется при получении пленок (нагреватели — W, Mo). Из пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои, а также светонепроницаемые слои фототаблонов. Хром входит в состав большого числа сплавов (для нагревательных приборов, резисторов, магнитных материалов, нержавеющей и жаропрочных сталей).

Рений — тяжелый ( $21 \text{ Мг/м}^3$ ) металл, по тугоплавкости ( $3180^\circ\text{C}$ ) уступает только вольфраму. Имеет редкое сочетание благоприятных для электровакуумной техники свойств. Он при нагреве меньше испаряется, чем W и в чистом виде и в сплаве с вольфрамом используется в производстве электроламп и электровакуумных приборов. Re в чистом виде и вместе с W позволяют создавать термодпары для измерения температур до 3000 К. Тонкие пленки Re (до 4 нм) имеют  $\rho_s$  до 5 кОм/□ при дрейфе параметров 0,05% за 1000 часов (прецизионные резисторы ИС). Сплавы тугоплавких металлов W–Mo, Mo–Re, W–Re, Ta–W позволяют сочетать свойства компонентов. Например, сплав W с небольшими добавками Re значительно повышает температуру рекристаллизации чистого вольфрама. Естественно, ни Ta, ни Re не удовлетворяют требованиям массового производства резисторов (высокая стоимость, дефицитность, сложность технологии напыления). В массовом производстве широко применяются сплавы типа нихром ( $\rho_s = 10 \dots 300 \text{ Ом/}\square$ , толщина пленки  $\delta = 10 \dots 300 \text{ нм}$ ).

Благородные металлы — Au, Ag, Pt, Pd, химически наиболее стойкие, встречаются в виде самородков и в различных рудах.

Золото (Au), при растяжении  $\sigma_b = 150 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 40\%$  (высоко пластичный материал). В электронике Au используется как контактный материал, из него выполняются межсоединения ИС, покрытия ответственных деталей СВЧ техники, внутренних поверхностей волноводов. Преимущество Au как контактного материала — стойкость к образованию окисных и сернистых пленок. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и фотоэлементах. Из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят с адгезионным подслоем (хром). Соединения Au и Al ненадежны (см. раздел 4.2).

Серебро (Ag) — минимальное электро- и теплосоппротивление среди всех металлов,  $\sigma = 200 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 50\%$ , материал контактов в широкой номенклатуре контактов аппаратуры разного назначения. Нагрев контактов минимален (большая теплоемкость, быстрый теплоотвод). Как и Au, серебро применяется как отражательный материал волноводов и проводников ВЧ-катушек. Недостатки серебра (склонность к элетромиграции) отмечались в разделе 4.2. Недостатком также является склонность к образованию темных пленок сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  — результат

воздействия сероводорода, всегда присутствующего в атмосфере. Поэтому контакты не должны находиться рядом с резиной, эбонитом и другими серосодержащими веществами.

Платина (Pt) — не окисляющийся, стойкий к химическим реагентам металл. Pt не образует сернистых пленок, что обеспечивает платиновым контактам стабильность. Платину применяют для изготовления термопар (до 1600°C), тиглей при выращивании полупроводниковых монокристаллов. Вследствие малой твердости редко применяется в чистом виде, но служит основой контактных сплавов.

Палладий (Pd) по ряду свойств близок к платине (см. ч. I, табл. 1.2) и часто служит ее заменителем (во много раз дешевле платины). Особенность палладия — активный поглотитель водорода (один объем Pd поглощает 850 объемов H<sub>2</sub>). Тонкие палладиевые нагретые пластинки свободно пропускают водород и используются для его фильтрации в технологии производства полупроводниковых материалов. Механические свойства:  $\sigma_B = 200$  МПа,  $\delta = 40\%$  (чистый, отожженный). Палладий и его сплавы с Ag, Cu — контактные материалы.

Сплавы металлов со средними значениями температуры плавления (~1500°C). К этим металлам относятся Fe, Co, Ni, на основе которых созданы широко применяющиеся в электровакуумном производстве сплавы типа ковар (29% Ni, 17% Co и 54% Fe). ТКЛР сплава  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  практически совпадает с ТКЛР стекла. Сплав предназначен для впаивания в стекла вместо W и Mo. Плотная и прочная пленка окислов, образующая при нагреве на поверхности ковара, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надежный спай.

Припой. Пайка — процесс получения неразъемного соединения путем нагрева места пайки, расплавления и последующей кристаллизации припоя. Температура плавления припоя меньше температуры плавления соединяемых материалов и они при пайке остаются твердыми. На границе соприкосновения расплавленного припоя и нагретого соединяемого материала происходят различные физико-химические процессы: припой смачивает материал, заполняет зазоры между соединяемыми деталями, компоненты припоя диффундируют в основной материал, основной материал растворяется в припое. В результате образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое. Припои делятся на мягкие и твердые. Мягкие припои имеют температуру плавления до 300°C и прочность 16...100 МПа. Это, в основном, оловянно-свинцовые сплавы типа ПОС: ПОС-10, ПОС-90, цифра указывает процентное содержание олова. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя, для припоев ПОС она составляет 10...15% от проводимости чистой меди. Припои ПОС часто содержат небольшое количество сурьмы, содержание которой тоже отражается в маркировке: ПОС-60-05. Твердые припои имеют температуру плавления свыше 300°C (до 1000°C и более) и прочность свыше 100 МПа (до 500 МПа). Наиболее распространенными являются припои типа латуней (ПМЦ — припой медно-цинковый) и серебряные (ПСР) с различными добавками. Для качественного соединения необходима тщательная подготовка соединяемых поверхностей — обезжиривание, снятие окисной пленки. Вспомогательными мате-

риалами для получения надежной пайки являются флюсы, с помощью которых растворяются и удаляются окислы и загрязнения, защищаются нагретые поверхности и припой от окисления, уменьшается поверхностное натяжение расплавленного припоя для улучшения его растекаемости и смачиваемости поверхностей. Флюсы могут быть активными (на основе кислоты HCl, хлоридов и фторидов металлов). При монтажной пайке применение их категорически запрещено. Безкислотные флюсы готовятся на основе канифоли (живица хвойных деревьев) с добавлением спирта, глицерина. Иногда они активируются анилином, салициловой кислотой. При пайке активированным флюсом можно производить пайку без предварительного удаления окислов. Многие металлы образуют с кремнием силициды — интерметаллические соединения с металлическими свойствами. Именно силициды наиболее перспективны как материал затворов и проводниковых шин СБИС нового поколения. Оптимальным сочетанием многих свойств обладают силициды тугоплавких и платиновых металлов TaSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, PtSi, Pd<sub>2</sub>Si и др. Обладая сравнительно невысоким сопротивлением  $\rho$  ( $1,5 \dots 5 \cdot 10^{-3}$  Ом·м), пленки силицидов отличаются от металлических высокой химической и термической стабильностью, совместимостью с кремнием и с другими проводниковыми материалами, абразивной твердостью и технологичностью. Их получают различными методами: отжигом пленки металла, нанесенной на кремний за счет реакции в твердой фазе; совместным нанесением металла и кремния электронно-лучевым испарением или ионным распылением; химическим осаждением из газовой фазы. Как видно из перечисленного, технология сложнее металлизации алюминием, но топологическим нормам СБИС (ширина коммутационной дорожки менее 1 мкм) удовлетворяют только силициды. Особенно высокое сопротивление  $\rho$  характерно для CrSi<sub>2</sub> и FeSi<sub>2</sub>. В технологии гибридных ГИС и микросборок приходится наносить на одну подложку резисторы различных номиналов сопротивлений, встает проблема расширения диапазона (только за счет изменения геометрии задача не решается). Силицидные сплавы предоставляют такую возможность. Наибольшее распространение получили сплавы типа РС: РС3001 (30% Cr, 1% Fe, Si — остальное), РС3710 (37% Cr, 10% Ni, Si — остальное), РС1714 (17% Cr, 14% Fe и др., табл.4.5)

Таблица 4.5

Материалы сплавов резисторов

Материал	$\rho_s$ , Ом/Δ	$\alpha_p 10^4, K^{-1}$	Диапазон сопротивлений, Ом
РС 3710	100...2000	2...5	10...20000
РС 3001	800...3000	1	50...30000
РС 1714	50...500	7...10	5...5000
РС 5406	5...100	0,5	0,5...1000

К-50С	1000...10000	- 5...+3	100...100000
Нихром	50...300	2,5	5...3000
Тантал	10...100	- 2,0	1...1000

Большой разброс данных объясняется сильной зависимостью свойств тонкопленочных резисторов от технологии изготовления.

#### 4.5. Неметаллические проводящие материалы

Углеродистые материалы. Углерод используется в резисторах в виде тонкой пленки, нанесенной в керамическое основание путем разложения углеводорода (гептана  $C_7H_{16}$ , например) при температуре  $\sim 1100^\circ C$ . Полученный при этом пироуглерод близок по свойствам к графиту — модификации углерода со слоистой структурой. Между атомами одного слоя связь более прочная, чем в алмазе, а между слоями — лишь слабые связи типа связей Ван-дер-Ваальса. В результате — резкая разница (анизотропия) свойств вдоль базисной плоскости и перпендикулярно ей: сопротивление  $\rho$ , например, отличается на 3 порядка. В поликристаллическом пироуглероде сопротивление  $\rho$  усреднено и составляет  $\sim 10^{-3}$  Ом·см, концентрация носителей  $10^{18}$  см $^{-3}$ . Маленький коэффициент  $\alpha_\rho \approx -3 \cdot 10^{-4}$  К $^{-1}$  может быть еще уменьшен при легировании бором. Поэтому из пироуглерода могут быть изготовлены прецизионные резисторы (химически- и термостойкие, стабильные, отклонение от номинала не более долей процента). Широко применяются тонкопленочные угольные резисторы (шифр С-1). Недостаток: несовместимость с ИС, ГИС, СБИС (не испаряется до температур  $\sim 2000$  К), пленки не обладают адгезией. Графит широко используется в полупроводниковой технологии (нагреватели, экраны, лодочки, тигли, кассеты и т. д.).

Композиционные проводники (КП) — это механическая смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Изменением состава и характера распределения компонентов можно в широких пределах управлять их электрическими свойствами. Характерная особенность КП: частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. Наполнители: металлический порошок, графит, сажа, карбиды, некоторые окислы. Связующие: органические и неорганические диэлектрики. Комбинаций наполнителей и связующих множество, среди них предпочтительны контактолы и керметы. Контактолы — это токопроводящие клеи, краски, эмали, покрытия, изготавливаемые в виде паст на основе смол (см. раздел 5) с порошками Ag, Ni, Pd и др. Вязкость перед нанесением на поверхность регулируется растворителями (ацетон, спирт и т.п.). При полимеризации и испарении растворителя происходят усадка, контакт частиц порошка, резкое уменьшение сопротивления. Использование: контакты металл–металл, металл–полупроводник, электроды диэлектриков, экранирование помех, проводящие коммуникации. Керметы — это металлодиэлектрические композиции (обычно мелкодисперсный Cr и окисел SiO). Элементный его состав тот же, что и силицидных сплавов (Cr, Si, O), но содержание кислорода в них выше. Тонкие пленки

керметов изготавливаются методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой (технологическое старение при 200°C). Кермет К-50С (см. табл.4.5) является оптимальным по большинству свойств и нашел широкое применение.

Проводящие материалы на основе окислов. Подавляющее большинство окислов металлов — хорошие диэлектрики, однако при неполном окислении, при введении примесей, проводимость резко изменяется. Такие материалы используются в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольшее практическое применение нашел окисел SnO<sub>2</sub> — полупроводник с устойчивой проводимостью при изменении температур и воздействиях кислорода. Окисные пленки SnO<sub>2</sub> отличаются прочностью сцепления с керамической или стеклянной подложками (до 20 МПа, много больше, чем у металлических пленок). Тонкие слои SnO<sub>2</sub> высокопрозрачны, что используется в оптоэлектронных устройствах, в проводящих покрытиях на внутренних стенках стеклянных баллонов различного назначения, в том числе передающих телевизионных трубках и т.д. Такими же свойствами обладают и пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **4.6. Технология проводниковых соединений и контактов в полупроводниковых ИС**

Элементы в ИС соединяются тонкопленочными проводниками, предварительно в слое SiO<sub>2</sub> на поверхности пластины вытравливаются контактные отверстия. Проводящую пленку наносят на всю поверхность, затем ее травят через маску и формируют рисунок соединений. Материал пленки должен: обеспечивать омический контакт с Si, иметь низкое сопротивление  $\rho$ , хорошую адгезию Si и SiO<sub>2</sub>, без разрушения выдерживать высокую плотность тока, должен быть механически прочным и не повреждаться при изменении температуры из-за разных ТКЛР, не корродировать, не образовывать химических соединений с Si. Материала, отвечающего всем этим требованиям, не существует. Наиболее полно им отвечает алюминий, он наносится термическим вакуумным испарением, при толщине пленки 0,5...1,0 мкм  $\rho_s = 0,025...0,050$  Ом/□. После создания рисунка соединений производится вжигание контактов при температуре 550°C в течение 5...10 мин, при этом происходит реакция  $Al + SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + Si$ , улучшающая адгезию пленки к слою SiO<sub>2</sub>. В местах контактных отверстий удаляются возможные остатки SiO<sub>2</sub>, и Al внедряется в кремний (поверхностная концентрация  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), что улучшает контакт и адгезию. Алюминий является акцептором для Si, поэтому контакт к областям р-типа всегда омический. Для получения омического контакта к области n-типа концентрация доноров в ней должна быть выше, чем Al, ибо при низкой концентрации доноров произойдет перекомпенсация поверхностного слоя акцептором (Al), инверсия типа проводимости с n на p и образование p-n-

перехода. Поэтому предварительно создается сильнолегированная контактная  $n^+$ -область (рис.4.15) с концентрацией доноров  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

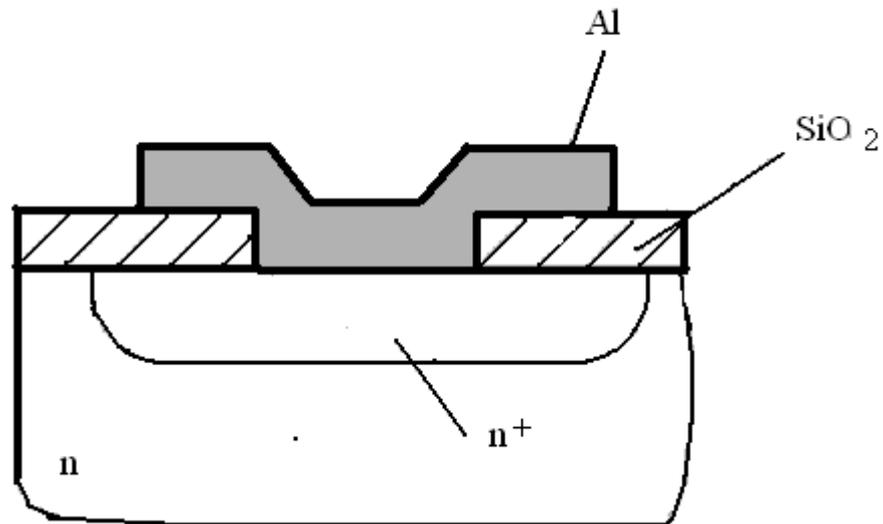


Рис.4.15.Схема получения омического контакта

В БИС (СБИС) недостаточно одного слоя соединений, так как не достигается при этом разводка без пересечений. Поэтому создается два–три слоя проводников, разделенных слоями диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ), в последних делаются отверстия для контактов между слоями проводников. Алюминий имеет ряд недостатков как материал первого слоя. Например, в случае неглубоких ( $0,5 \dots 1,0 \text{ мкм}$ )  $p-n$ -переходов диффузия Al в кремний при термообработке может приводить к их замыканию. Высокая плотность тока вследствие малых сечений проводника вызывает эффект электромиграции атомов Al. Разрывы проводников чаще всего происходят в местах неровности поверхности. Малая температура плавления ( $\sim 660^\circ\text{C}$ ) затрудняет проведение последующих высокотемпературных операций. Легкая окисляемость с образованием пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ухудшает контакты между слоями. В качестве проводников первого слоя во многих микросхемах используется легированный поликремний. Он образует омические контакты к областям того же типа проводимости и слабоинжектирующие переходы к областям противоположного типа. Иногда (МДП-микросхемы) применяют два слоя поликремния и слой металла (верхний). Недостаток поликремния — высокое  $\rho_s$  ( $20 \dots 30 \text{ Ом}/\square$ ). Величина  $\rho_s$  снижается на порядок при использовании силицидов Ta, W, Mo и др. Они образуют хорошие омические и, если требуется, выпрямляющие контакты к кремнию и слою  $\text{SiO}_2$ . Еще меньше  $\rho_s$  дают сами тугоплавкие металлы в чистом виде. Плотность тока в этом случае может быть до  $(1 \dots 2) \cdot 10^4 \text{ А}/\text{мм}^2$  без электромиграции ( $\sim$  в 30 раз больше, чем в Al). Например, проводник Mo ( $3 \text{ мкм} \times 0,4$

мкм) имеет  $\rho_s = 0,14 \text{ Ом}/\square$  и предельный ток 10 мА. Для алюминия эти величины соответственно  $0,06 \text{ Ом}/\square$  и 0,5 мА.

## 5.ДИЭЛЕКТРИКИ

### 5.1.Диэлектрические свойства материалов

Большинство химических соединений имеет удельное сопротивление  $\rho$  более  $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  и являются диэлектриками. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  диэлектриков больше 3 эВ, а концентрация свободных электронов в них  $1 \text{ см}^{-3}$  и менее, поэтому диэлектрики выполняют изоляционные функции. Однако при малой толщине в направлении переменного тока диэлектрики не разрывают электрическую цепь, ток течет через них в результате поляризации — процесса смещения связанных зарядов на ограниченное расстояние под действием внешнего электрического поля.

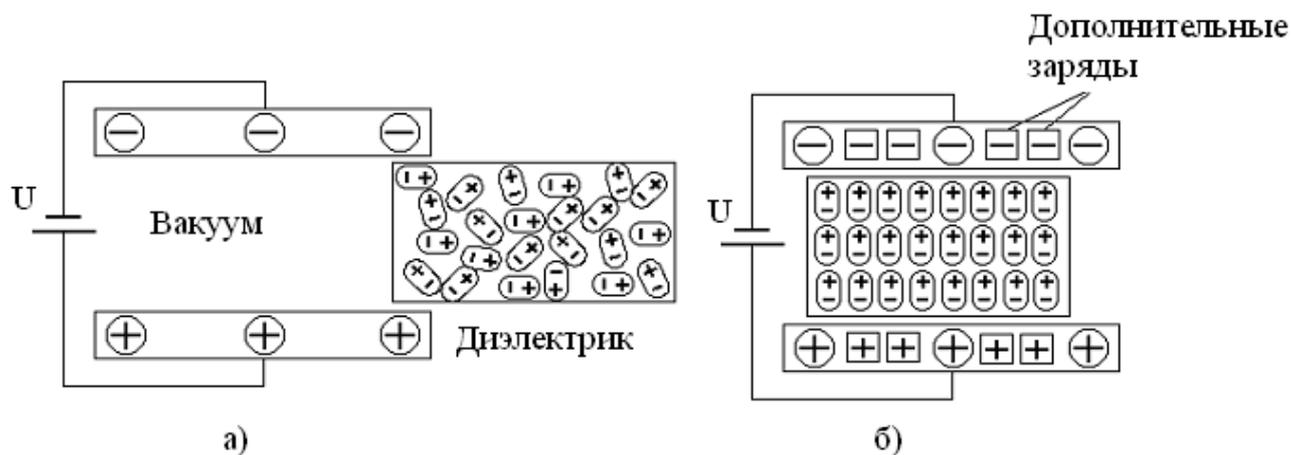


Рис.5.1.Поляризация диэлектриков в электростатическом поле: а)конденсатор, пространство между электродами которого вакуумировано; б)конденсатор с диэлектриком

Если диэлектрик находится между электродами конденсатора (рис. 5.1), то смещение вызывает дополнительный переход электронов с положительной пластины при том же напряжении батареи, в результате заряд конденсатора увеличивается в  $\epsilon$  раз. Величина  $\epsilon$  называется диэлектрической проницаемостью и отражает увеличение емкости конденсатора при замене в нем вакуума диэлектриком:  $C_d = \epsilon_0 \epsilon S/d$ , где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная Ф/м,  $S$  — площадь пластины,  $d$  — расстояние между ними. Как видно из рис.5.1 в диэлектрике создается внутреннее поле, направленное противоположно внешнему и ослабляющее его, но не компенсирующее его полностью как в проводниках, внутрь которых электрическое поле не проникает. Таким образом, диэлектрик — это среда, проницаемая для электрического поля и способная поляризоваться. Поскольку

ческого поля и способная поляризоваться. Поскольку емкость конденсатора в вакууме  $C_0 = \epsilon_0 S/d$ , то  $\epsilon = C_d/C_0$ . Измерение соотношения емкостей служит наиболее простым приемом для экспериментального определения величины  $\epsilon$ . Практически за  $C_0$  принимается  $C_{\text{возд}} = 1,0006C_0$ . Учитывая известные зависимости заряда конденсатора  $Q = CU$  и напряженности поля  $E = U/d$  получим величину удельного заряда вакуумного конденсатора  $Q_0/S = \epsilon_0 E$ , а с учетом поляризации диэлектрика  $Q_D/S = \epsilon_0 \epsilon E = D$ , где  $D$  — диэлектрическая индукция (смещение), Кл/м<sup>2</sup>. Для определения вклада обеих составляющих смещение  $D$  можно представить двучленом

$$D = \epsilon_0 E + \Delta Q/S = \epsilon_0 E + \epsilon_0 E(\epsilon - 1) = \epsilon_0 E + \epsilon_0 E \chi = \epsilon_0 E + P,$$

где  $\chi$  — диэлектрическая восприимчивость;  $P$  — поляризованность, Кл/м<sup>2</sup>. Еще одна особенность диэлектриков — их прозрачность в видимом свете (бесцветность в беспримесном состоянии), что следует (см. ч.I, раздел 2.1) из ширины зоны  $\Delta E$ . Прозрачности может препятствовать мелкозернистое строение материала (помутнение стекол в результате внешних воздействий). Процесс поляризации происходит во всех без исключения диэлектриках, механизмы поляризации разные. Электронная поляризация ( $\epsilon_3$ ) — смещение под действием поля электронного облака атомов, в результате чего центры масс отрицательных и положительных зарядов перестают совпадать и каждый атом становится электрическим диполем (рис. 5.2,а).

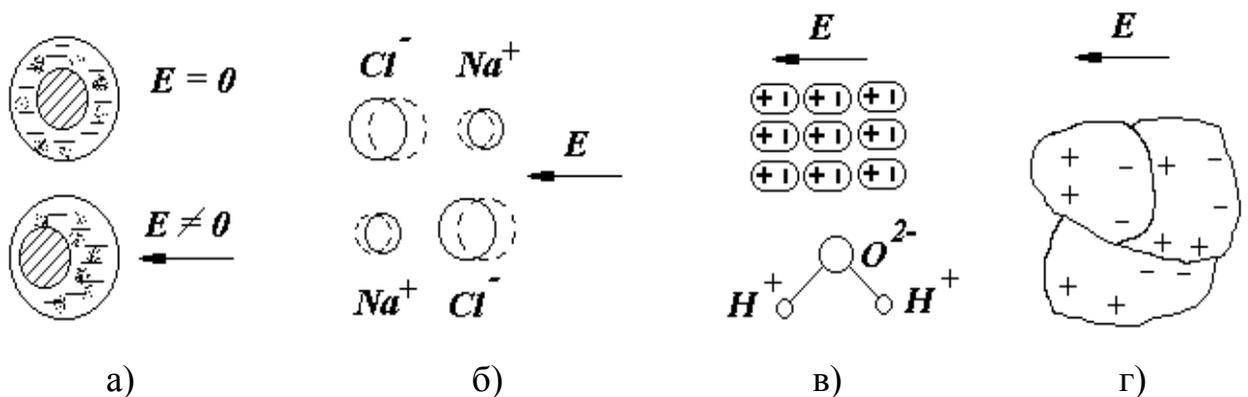


Рис.5.2. Механизмы поляризации диэлектриков: а)электронная; б)ионная; в)дипольная; г)миграционная

Особенность этого вида поляризации — безинерционность, время установления  $10^{-15}$  с (малые смещения и малые массы), смещение успевает следовать за полем даже оптических частот. Поэтому  $\epsilon_3$  практически не зависит от частоты и температуры, носит упругий характер, происходит без потерь на нагрев и для диэлектриков, обладающих преимущественно электронной поляризацией,  $\epsilon_3 = n^2 \approx 2.0 \dots 2.5$ , где  $n$  — показатель преломления данного материала. Ионная поляризация вызывается упругими смещениями ионов на небольшие в сравнении с параметром решетки расстояния и происходит в ионных твердых телах (рис.5.2, б). Время установления  $\sim 10^{-13}$  с, что также обеспечивает независимость

поляризации от частоты. Ионная поляризация  $\epsilon_{\text{и}}$ , естественно, сопровождается и электронной и для ионных кристаллов (например, NaCl, KCl и др.) составляет 5...10 единиц, характерна она и для стекол, керамики. Очень высокая величина  $\epsilon_{\text{и}}$  у окислов металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами (см. с.1, раздел 2.3), особенно у рутила  $\text{TiO}_2$  ( $\epsilon_{\text{и}} = 120$ ). С ростом температуры смещение ионов облегчается и величина  $\epsilon_{\text{и}}$  растет, температурный коэффициент  $\alpha_{\epsilon}$  этих материалов равняется:  $\alpha_{\epsilon} = 5 \dots 10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне 0...300°C, при дальнейшем росте температуры  $\alpha_{\epsilon}$  резко возрастает из-за увеличения концентрации носителей.

Дипольная поляризация ( $\epsilon_{\text{д}}$ ) проявляется как ориентация под действием поля полярных молекул (групп атомов). Типичной полярной молекулой является молекула воды (рис.5.2, в), расположение двух атомов водорода в которой несимметрично относительно атома кислорода. Вследствие этого магнитное поле резко ослабляется при прохождении через воду ( $\epsilon = 80$ ). Полярны многие полимеры, но вследствие большой длины молекул они не могут ориентироваться по полю, для них типично смещение групп атомов, отдельных фрагментов. На преодоление взаимодействия молекул при ориентации диполей расходуется энергия, диэлектрик нагревается, дипольная поляризация неупругая, релаксационная. Радиоволны легко поглощаются водой и непригодны для локации.  $\epsilon_{\text{д}}$  в твердых телах независима от температуры вплоть до температур, близких к температурам плавления, а при увеличении частоты снижается, поскольку проявляется инерционность процесса ориентации (диэлектрическая дисперсия). Немолекулярные кристаллы (например, ионные) не обладают дипольной поляризацией, но примеси (остатки отвердителя, влага) могут быть причиной повышенных потерь вследствие дипольной поляризации. Поляризация может также сопровождаться резонансными явлениями, когда частота тока приближается к одной из собственных частот электронов или ионов.

Миграционная поляризация — неупругое перемещение слабосвязанных ионов на расстояния, превышающие параметр решетки, до границ зерен (рис.5.2, г). Ион не может преодолеть границу зерна (не является носителем), но участвует в переносе переменного тока. Поры, включения, примеси (особенно легкоподвижный  $\text{Na}^+$ ) способствуют увеличению миграционных потерь. Диэлектрическая дисперсия проявляется в том, что при увеличении частоты сначала исчезает миграционная, затем дипольная поляризация. Поэтому необходимо указывать, на какой частоте измерена  $\epsilon$ . Полупроводники имеют большие величины  $\epsilon$ , чем диэлектрики (для Ge, Si, GaAs  $\epsilon = 12 \dots 15$ ), что объясняется меньшей величиной запрещенной зоны  $\Delta\epsilon$ , при  $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ ,  $\epsilon \rightarrow \infty$  (металлы, внутри которых электрическое поле отсутствует). Следствием напряжений в упругом теле является деформация, в некоторых кристаллах (пьезоэлектриках), помимо деформации обнаруживается и поляризованность (пьезоэффект). Поляризованность в отсутствие внешнего электрического поля вызывается смещением (рис. 5.3) ионов (фрагментов молекул) в кристаллах, не имеющих центра симметрии.

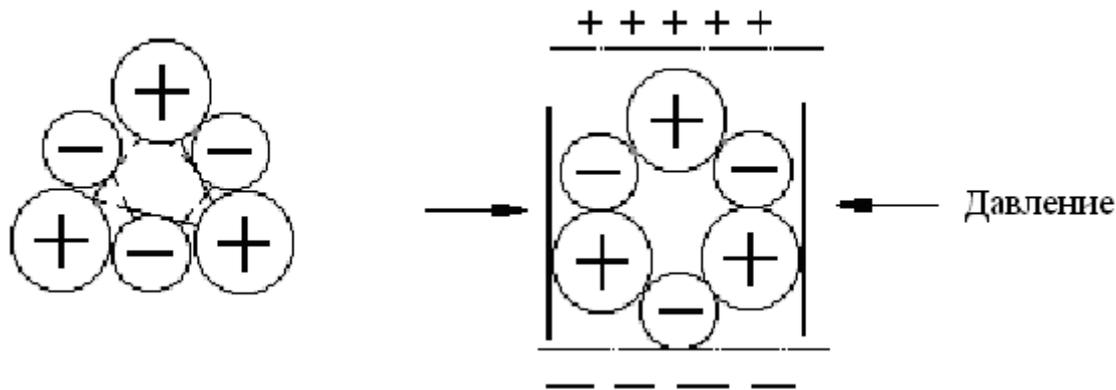


Рис.5.3. Возникновение прямого пьезоэффекта

Пьезоэффект можно вызывать сжатием, растяжением, изгибом, скручиванием, сдвигом. Братья Кюри, обнаружившие пьезоэффект, установили и обратимость пьезоэффекта — деформацию кристалла во внешнем электрическом поле. Количественной характеристикой пьезоэффекта является пьезомодуль  $d$ , Кл/Н, коэффициент пропорциональности между поляризованностью  $P$  (в отсутствие поля  $P = D$ ) и механическим напряжением  $\sigma$ :  $P = d\sigma$ . Модуль  $d$  — тензор третьего ранга (18 компонентов), он изменяется в зависимости от направления, лучшие пьезоэлектрики имеют значение  $d \sim 10^{-10}$  Кл/Н. Первым применением пьезоэлектриков была ультразвуковая подводная локация, затем они нашли широкое применение в бытовых приборах. В электронике применяются пьезоэлектрические преобразователи: резонаторы, излучатели, вибраторы с основным элементом в виде пластины, стержня, диска. В автоматике широко используются пьезодатчики давления и перемещения, безбмоточные двигатели и микропозиционеры. Ультразвуковые волны в кристаллах распространяются медленнее электромагнитных, на этом основано действие электроакустических линий задержки (ЭВМ, устройства связи, телевидение, радиолокация). Акустоэлектронные устройства позволяют: изменять длительность сигналов, а также производить сдвиг фаз, усиление, модуляцию, интегрирование, кодирование, свертку, корреляцию сигналов; они эффективны по массе, габаритам, стоимости.

Акустоэлектроника интенсивно развивается наряду с микроэлектроникой. Кроме пьезомодуля параметром пьезоэлектрика является коэффициент электро-механической связи

$$k = \sqrt{W_{\text{мех}} / W_{\text{эл}}},$$

где  $W$  — плотность энергии, Дж/м<sup>3</sup>.

Коэффициент  $k$  изменяется от сотых долей единицы до 0,9, т.е. часть энергии не преобразуется. Различным видам колебаний (продольные, поперечные, сдвиговые) соответствуют разные коэффициенты  $k$  для одного и того же материала. Он используется для расчета КПД, чувствительности и других параметров. Количест-

венной характеристикой резонансных свойств пьезопреобразователей (как и любых колебательных систем) является добротность — энергетический параметр, характеризующий долю энергии, превращенную в тепло (диэлектрические потери, внутреннее трение, излучение). Например, если потери составляют 50% затраченной энергии, т.е. доля их — 0,5, то добротность составит  $1/0,5 = 2$ . При работе пьезокварцевой пластины в вакууме достигается добротность  $10^5 \dots 10^7$ , для гидроакустических излучателей характерна малая добротность ( $\leq 10$ ). По физико-химическим свойствам пьезоэлектрики делятся на водорастворимые (гидрофосфаты, сульфаты, сегнетова соль и др.) и водонерастворимые (монокристаллы окислов — кварц, ниобат и танталат лития, пьезокерамика). Хотя первые отличаются высокой величиной модуля  $d$ , совершенные монокристаллы их легко выращивают из водных растворов, применяются они редко из-за малой прочности и стабильности, гигроскопичности. По добротности и коэффициенту  $k$  ниобат ( $\text{LiNbO}_3$ ) и танталат ( $\text{LiTaO}_3$ ) лития превосходят кварц. Кроме того, это — электрооптические материалы (показатель преломления, форма и ориентировка оптической индикатрисы управляются электрическим полем), но они дороги, лежат в основе материалов интегральной оптики. К ним относятся также менее дефицитные  $\text{LiJO}_3$  (иодат Li),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (дигидрофосфат K), а также  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  и др. Независимо от выбора материала толщина пластины резонансного пьезоэлектрика должна быть равна половине длины волны. С увеличением частоты до 500 МГц требуется пластина толщиной 6 мкм — трудно изготовить и неудобно эксплуатировать. Обычно прибегают к эпитаксиальной технологии — решение проблемы пьезорезонаторов СВЧ. Обычно в этих случаях применяются пьезополупроводники (соединения типа  $A^{II} B^{VI}$  —  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ; и типа  $A^{III} B^V$  —  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$ ), для которых разработана эпитаксиальная технология и методы создания высокоомных слоев на поверхности низкоомной подложки — базового электрода. Наиболее полно отвечают требованиям микроэлектроники фильтры, линии задержки, фазовращатели и другие преобразователи сигналов на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Конструктивно устройство на ПАВ (рис.5.4) представляет пластину пьезоэлектрика с нанесенными на одну ее поверхность контактами — встречно-штыревыми преобразователями входного электросигнала в ультразвук и обратно: в электрический выходной. Планарная конструкция, миниатюрность обеспечивают совместимость с ИС. Резонансная частота

$$f_0 = v/\lambda,$$

где  $\lambda$  — период контактной решетки;  $v$  — скорость распространения ПАВ ( $v_{\text{ПАВ}} = 900$  м/с для  $\text{TiVS}_4$ ). Верхние частоты и малые габариты имеют кварц ( $V = 3160$  м/с,  $k = 0,045$ ) и  $\text{LiNbO}_3$  ( $V = 3500 \dots 4000$  м/с,  $k = 0,22$ ), находящие промышленное применение. Для СВЧ-диапазона (ГГц и более) требуется изготовление встречно-штыревых преобразователей с шагом решетки менее мкм, что технически недостижимо. Поэтому ведется поиск новых материалов, например нит-

рид Al ( $\text{AlN}$ ,  $V = 6000$  м/с), эпитаксильные слои которого наращиваются на сапфировую подложку.



Рис.5.4. Схема преобразования на ПАВ

Спонтанная поляризация наблюдается в некоторых пьезоэлектриках, обладающих осью симметрии. Такой диэлектрик можно представить цепочкой диполей, с несовпадением «центров тяжести» положительных и отрицательных ионов (рис. 5.5).

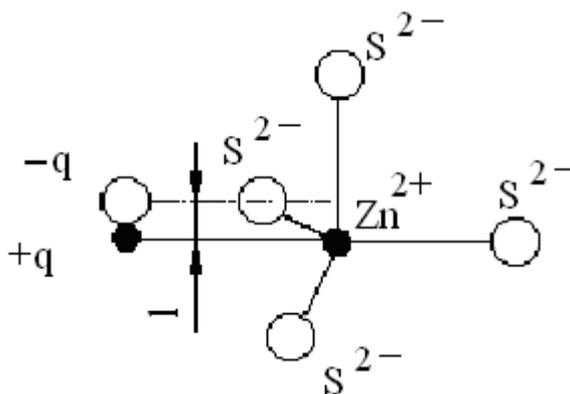


Рис.5.5. Структура вюртцита

На рисунке показан фрагмент структуры вюртцита ( $\text{ZnS}$ ), характерной для многих соединений  $A^{II} B^{VI}$ . Поскольку все тетраэдры строго ориентированы по оси ячейки, входящей в состав гексагональной призмы, кристалл и в целом — электрический диполь. Если кристалл долго находится при постоянной температуре, наличие спонтанной поляризованности внешне не проявляется, так как поле связанных зарядов нейтрализуется свободными носителями зарядов. Но при изменении температуры поляризация резко усиливается, так в кристалле триглицин-сульфата (ТГС) размером  $1 \times 1 \times 1$  см<sup>3</sup> при изменении температуры на 1К между гранями, перпендикулярными полярной оси, возникает напряжение  $\sim 10000$  В (пироэлектрический эффект). При этом  $E = 0$ ;  $\sigma = 0$ ;  $P \neq 0$ . При пироэффекте име-

ется в виду изменение температуры во времени, а не по длине кристалла. Мерой пироактивности считают коэффициент  $\gamma_{\text{пир}} = \Delta P / \Delta T$ , значения его для различных материалов  $1 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-4}$  Кл/(м<sup>2</sup>·К). Зная пироккоэффициент  $\gamma_{\text{пир}}$ , можно подсчитать заряд на гранях кристалла:  $Q = \gamma_{\text{пир}} \cdot S \cdot \Delta T$ , а с учетом того, что  $U = (Qd) / (\epsilon \epsilon_0 S)$ , можно подсчитать и напряжение. Например, в кристалле ТГС 1х1х1см<sup>3</sup> при изменении температуры на один градус возникает заряд  $3 \cdot 10^{-8}$  Кл,  $U = (3 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}) / (50 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-4}) = 6800$  В. Современные приборы на пироэффекте способны обнаружить изменение температуры  $10^{-7}$  К. Свойства наиболее распространенных пироэлектриков приведены в табл. 5.1. Все сегнетоэлектрики в соответствии с их поведением во внешнем электростатическом поле (направлено противоположно полю спонтанной поляризации) делятся на две группы.

1. Простые (линейные), для них характерно полное разрушение спонтанной поляризации после достижения противопологом определенной величины.

2. Сегнетоэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации способно измениться на противоположное, вектор поляризованности может переориентироваться под действием внешнего электрического поля.

Этот признак сегнетоэлектриков, выделяющий сегнетоэлектрики из общей группы пироэлектриков — следствие их доменной структуры. Как показано выше, спонтанная поляризация связана с возникновением очень сильных электрических полей, поэтому если кристалл поляризован целиком, взаимодействие с внешним полем связано с возникновением большой энергии, такое состояние энергетически невыгодно, как невыгодна однодоменная структура ферромагнетиков. Кристалл сегнетоэлектрика уменьшает внутреннюю энергию, разбиваясь на домены, уменьшает макроскопическую поляризацию, доменная структура маскирует пироэлектрический эффект. Доменная структура придает сегнетоэлектрикам внешнее сходство с ферромагнетиками:

1) электрический гистерезис (рис.5.6, а), причина его та же, что и магнитного; дополнительные затраты на образование границ доменов, неоднозначная зависимость  $P$  от  $E$ ;

2) высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$  до 10000);

3) зависимость величины  $\epsilon$  от напряженности  $E$  (рис.5.6, б);

4) наличие критической температуры — точки Кюри, при которой доменная структура разрушается (рис.5.6, в).

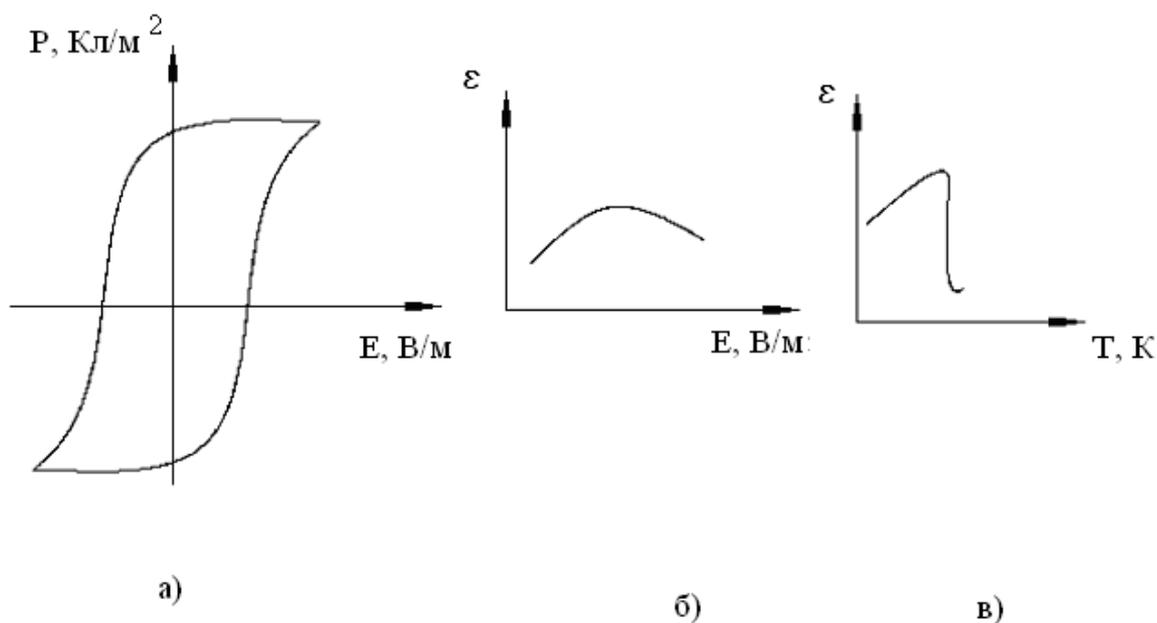


Рис.5.6. Особенности сегнетоэлектриков

По параметрам петли гистерезиса сегнетоэлектрики можно разделить на сегнетомягкие и сегнетотвердые (накопители электрической энергии по аналогии с постоянными магнитами). Однако внутренняя природа сегнетоэлектричества совершенно различна, в сегнетоэлектриках в точке Кюри осуществляется фазовый переход (при  $T < T_k$ ) из кубической (неполярной) в тетрагональную сегнетоэлектрическую модификацию (рис.5.7).

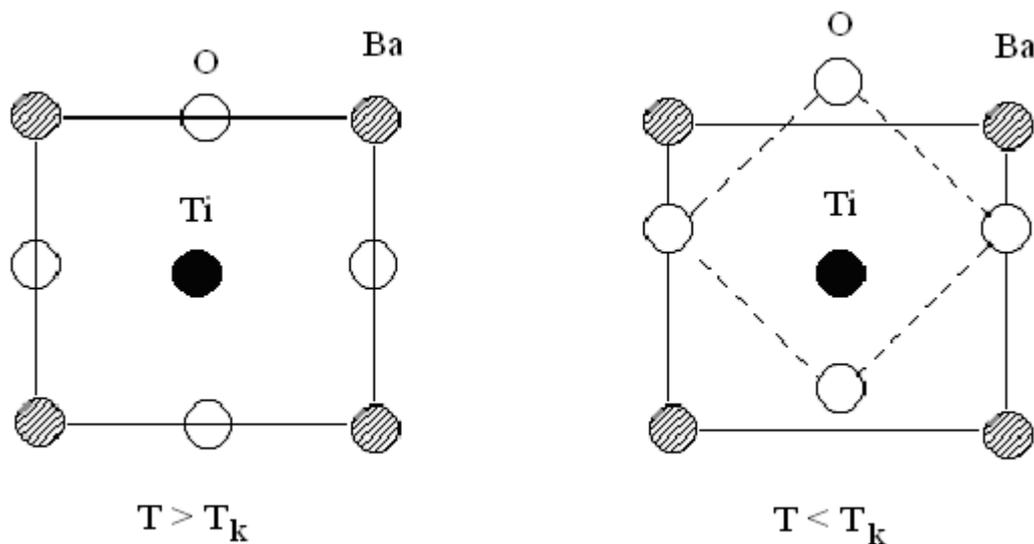


Рис.5.7. Фазовый переход в сегнетоэлектриках в точке Кюри на примере  $BaTiO_3$

Таблица 5.1

## Свойства пьезоэлектриков

Материал	Химическая формула	Температура Кюри $T_K$ , К	$\gamma \cdot 10^4$ , Кл / (м <sup>2</sup> ·К)	$\epsilon$	$\rho$ , Ом·м	Плотность, Мг/м <sup>3</sup>	Примечание
ТГС	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	322	3,0	50	$1,7 \cdot 10^8$	1,7	Воднораствор. монокристалл
Сульфат Li	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	363	1,0	12,3	$9,8 \cdot 10^8$	2,1	
Танталат Li	$\text{LiTaO}_3$	891	2,3	54	$4 \cdot 10^8$	7,5	Водонераствор. монокристалл
Ниобат Li	$\text{LiNbO}_3$	1483	0,4	30	$1 \cdot 10^9$	4,6	
Титанат Ba	$\text{BaTiO}_3$	408	1,9	135	Полупров.	6,0	
Титанат Pb	$\text{PbTiO}_3$	743	6,0	200	$5 \cdot 10^6$	7,8	

Электропроводность диэлектриков. Удельное сопротивление  $\rho$  диэлектриков не бесконечно, в них имеются значительные потери в том числе и от протекания токов. В микроэлектронике расстояния между проводниками, находящимися под напряжением, очень малы (100 мкм, а в БИС 5...10 мкм), поэтому утечки могут быть даже при очень малых напряжениях. В СВЧ-устройствах потери в диэлектрике приводят к затуханию сигналов в линии. Поскольку электронов в диэлектриках мало, основными носителями в диэлектриках (даже не ионных) являются ионы (собственные и примесные); как и для других материалов можно записать

$$\gamma_D = n_D e \mu_D, \quad (5.1)$$

где индекс  $D$  — диэлектрик обозначает проводимость, концентрацию и подвижность ионов в диэлектрике.

Ионная проводимость подобна диффузии атомов, она осуществляется в основном по вакансиям решетки. Движущая сила диффузии ионов — разность потенциалов, а не градиент концентрации, как при обычной диффузии. Между подвижностью ионов  $\mu_D$  и коэффициентом диффузии ионов  $D$  существует зависимость, подобная приводившемуся ранее соотношению Эйнштейна:

$$\mu_D = \frac{e}{kT} D. \quad (5.2)$$

При комнатной температуре величины коэффициента  $D = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  и соответствующий ему коэффициент  $\mu_D = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  очень малы. Подвижны быстро-диффундирующие ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  [ $\mu_D \approx 10^2 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ], легко проникающие через тонкие пленки даже при комнатной температуре, а также примеси  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{K}^+$  [ $\mu_D \approx 1 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ]. Подставив  $\mu_D$  из (5.2) в (5.1), получим

$$\gamma_D = n_D e^2 D / kT.$$

Из трех величин, от которых зависит проводимость диэлектрика ( $n_D$ ,  $D$  и  $T$ ), наибольшее влияние оказывает температура, ибо коэффициент  $D$  также зависит от температуры

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/kT),$$

где  $D_0$  — постоянная,  $Q$  — энергия активации диффузии.

Поэтому зависимость  $\gamma_d$  от температуры оказывается по форме такой же, как в полупроводниках:  $\gamma_d = A \exp(-Q/kT)$ , только  $Q$  не является фундаментальным параметром как  $\Delta E$  в полупроводниках, и носителями являются не электроны, а ионы. Графические экспериментальные данные изображаются в координатах Аррениуса —  $\ln \gamma$  и  $1/T$  (рис.5.8). Излом свидетельствует о смене вида носителей, либо о смене механизма диффузии. Вследствие экспоненциального роста удельной проводимости изоляционные свойства диэлектриков резко ухудшаются с ростом температуры. Для оценки предельных возможностей электроизоляции применяется параметр ТК-100, означающий температуру, при которой сопротивление  $\rho$  падает до  $100 \text{ МОм} \cdot \text{см}$  ( $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ).

Для большинства стекол ТК-100 составляет 150...200°C. Полимеров (кроме теплостойких, например кремнийорганических), сохраняющих работоспособность при этой температуре практически нет. Керамика сохраняет работоспособность до 1000...1300°C.

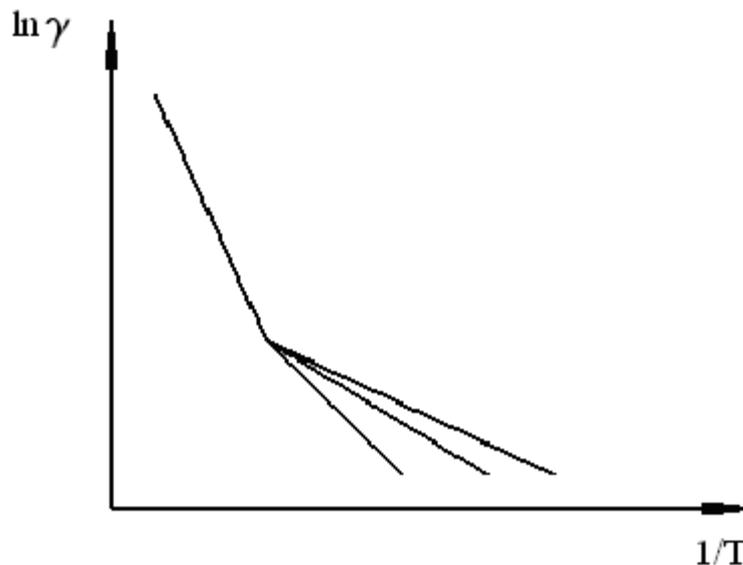


Рис.5.8. Температурная зависимость электропроводности диэлектрика

Так как ионная проводимость — это перенос вещества, то при длительном постоянном воздействии электрического поля на тонкопленочные структуры может произойти деградация и разрушение структуры. Поэтому в производстве ИС чистоте, однородности и структуре диэлектрических пленок уделяется не меньшее внимание, чем качеству полупроводника. Если на объемную электропроводность влияет в основном температура, то на поверхностную проводимость диэлектриков влияет множество факторов. “Оборванные” связи поверхности хорошо адсорбируют влагу и уже при 80% относительной влажности воздуха поверхность диэлектрика сплошь покрыта тончайшей пленкой влаги, которая может растворить газы и материал диэлектрика и стать электролитом. Для качественной оценки состояния поверхности диэлектрика используется тот же параметр  $\rho_s$  — удельное поверхностное сопротивление. Высокие значения  $\rho_s$  во влажной атмосфере имеют только гидрофобные диэлектрики, угол смачивания которых  $\theta > 90^\circ$  (табл.5.2, влажность атмосферы 96%). Измерение  $\rho_s$  производится для оценки реального состояния поверхности либо в зависимости от состояния окружающей атмосферы, либо от качества поверхности. Именно таким способом ведется контроль отмывки поверхности печатных плат после травления рисунка. Если поверхность слоистого пластика очищена недостаточно (остатки кислот, щелочей, солей),  $\rho_s$  снижается до  $10^6$  Ом, а при хорошей очистке  $\rho_s$  должна быть  $\sim 10^{14}$  Ом. Схема измерения

$\rho_s$  и  $\rho_v$  на рис.5.9, сопротивление между электродами А и В характеризует  $\rho_s$ , а между электродами А и С —  $\rho_v$ .

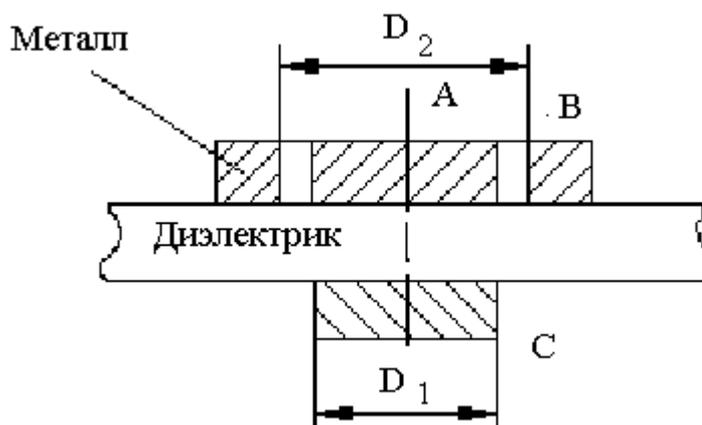


Рис.5.9. Конфигурация электродов при измерении значений  $\rho_v$  и  $\rho_s$

Таблица 5.2

Сравнительная характеристика гидрофобных и гидрофильных диэлектриков

Материал	$\theta^\circ$	$\rho_s$ , Ом/□	$\rho_v$ , Ом·м	Тип диэлектрика, характеризующий смачиваемость поверхности
Фторопласт	120	$10^{18}$	$10^{16}$	Гидрофобный
Полистирол	110	$10^{15}$	$10^{14}$	Гидрофобный
Фарфор	50	$10^{13}$	$10^{13}$	Гидрофильный
Кварц	30	$10^{10}$	$10^{13}$	Гидрофильный

Потери в диэлектриках. Потери энергии в диэлектриках обусловлены протеканием в них активных токов — сквозного (объемного и поверхностного) и тока абсорбции, и выделяющегося при этом тепла. Ток абсорбции представляет собой активную часть поляризационного тока (дипольная, миграционная поляризация) и протекает только при  $dE/dt \neq 0$ . Вследствие релаксации токовое равновесие устанавливается не сразу, как не сразу и падает до нуля после отключения питания.

С повышением частоты ток абсорбции вызывает повышенный нагрев. Количественной мерой потерь служит тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , определение  $\text{tg}\delta$  следует из векторной диаграммы (рис.5.10).

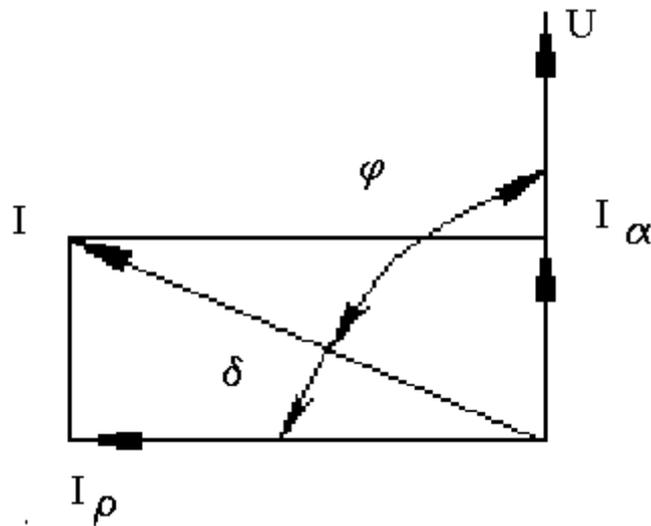


Рис.5.10. Векторные диаграммы токов и напряжений в диэлектрике

В реальном диэлектрике фазовый сдвиг  $\varphi$  между током и напряжением в двух контактах, разделенных данным диэлектриком, равен  $\pi/2 - \delta$ , где  $\delta = I_a/I_p$  — угол дополняющий до прямого фазовый сдвиг между током и напряжением в емкостной цепи. Практическое значение  $\text{tg}\delta$  состоит в том, что он определяет потери мощности:  $P_a = 2\pi fCU^2 \text{tg}\delta$ , где  $P_a$  измеряется в Вт,  $f$  — в Гц,  $C$  — в Ф,  $U$  — в В. В конденсаторе диэлектрик малой толщины находится между металлическими электродами большей площади и при ВЧ-поле нагревается; уравнение теплового баланса:  $\Delta T = P_a t / (CdV \rho_v) \sim f \text{tg}\delta$ . Потери при постоянном токе определяются мощностью тока  $P = U^2/R$ ; отличие потерь на переменном токе в том, что они зависят от  $\text{tg}\delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Соотношение вклада каждого фактора (сквозные токи, частота и связанная с ней величина  $\text{tg}\delta$ , проницаемость  $\epsilon$ ) зависит от конкретных условий, характер этих зависимостей неоднозначен и определяется преобладающим видом потерь. Для исключения перегрева конденсаторов с большими значениями  $\text{tg}\delta$  ограничивают номинальное напряжение, а также задают верхний предел частот. Если же  $\text{tg}\delta < 0,002$ , то при частотах  $f > 10^6$  Гц большую роль играют потери не в диэлектрике, а в металлических элементах конденсатора и тогда необходимо ограничивать ток. Особую роль диэлектрические потери играют в микроэлектронных устройствах СВЧ-техники. Здесь требования к диэлектрикам особенно высокие, предельное значение величины  $\text{tg}\delta$  составляет  $1 \dots 2 \cdot 10^{-4}$ , этому требованию удовлетворяет лишь несколько материалов и среди них нет ни одного, пригодного для обработки по пленочной технологии.

Электрическая прочность. Диэлектрик в электрическом поле может потерять свойства изоляционного материала, при некотором критическом значении напряженности  $E_{пр}$  образуется проводящий канал в диэлектрике.  $E_{пр} = U_{пр}/d$ , где

$U_{\text{пр}}$  — пробивное напряжение, приводящее к пробое диэлектрика толщиной  $d$ . Допустимое пробивное расчетное напряжение составляет обычно  $[E_{\text{пр}}] = 10^6$  В/м. Для сравнения напряжение грозового разряда составляет  $\sim 3 \cdot 10^6$  В/м (электрическая прочность воздуха). Электрическая прочность не является фундаментальным параметром материала, она в широких пределах изменяется в зависимости от толщины диэлектрика и условий теплоотвода, и работоспособность материала определяется тем, по какому механизму в конкретных условиях происходит пробой. Тепловой пробой обусловлен экспоненциальным ростом электропроводности диэлектрика при повышении его температуры. Пока разогрев компенсируется увеличением теплоотдачи, пробоя нет. Как и при механическом разрушении “слабое” место определяется автоматически (место сильного разогрева с повышенным сопротивлением и затрудненным теплоотводом), при повышении напряженности поля образуется проводящий “шнур”, соединяющий металлические электроды. Если даже источник тока при возрастании тока отключится, в результате термоудара в диэлектрике образуются трещины. Для составления уравнения теплового баланса можно записать:  $+q = (U^2 S) / (\rho d)$ , причем тепловыделение экспоненциально растет с ростом температуры. Теплоотвод от образца можно описать полуэмпирической формулой:

$$-q = (\lambda S) / (d \varphi),$$

где  $\varphi$  — функция теплоотвода, зависящая от материала и условий,  $K^{-1}$ .

Отсюда

$$U_{\text{пр}} = \sqrt{\rho \lambda / \varphi} \quad \text{и} \quad E_{\text{пр}} = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{\rho \lambda}{\varphi}}.$$

По выражению для  $E_{\text{пр}}$  можно сделать выводы.

1) при увеличении толщины образца вследствие ухудшения теплоотвода электрическая прочность уменьшается и по справочникам ее определить невозможно;

2) с повышением температуры из-за уменьшения сопротивления  $\rho$  электрическая прочность уменьшается. Она уменьшится также в переменном поле, так как при этом к тепловым потерям добавляются поляризационные. Тепловой пробой — инерционный, задержка до нескольких минут.

Вторым основным видом пробоя является электрический. Механизм электрического пробоя может быть туннельным либо лавинным (в высоких электрических полях). В предпробойном режиме сопротивление  $\rho$  диэлектриков снижается до уровня, характерного для полупроводников.

Особенности электрического пробоя:

1) оно не зависит от толщины образца, следовательно характерно для данного материала и может быть взято из справочников;

2) оно на один-два порядка выше, чем при тепловом и других видах пробоя ( $10 \dots 1000$  МВ/м по сравнению с  $0,1 \dots 1,0$  МВ/м);

3) происходит безинерционно, без предварительного подогрева. Различить и определить два разных вида пробоя трудно из-за инерционности теплоизмерительных приборов. Поэтому прибегают к испытаниям с использованием пилообразных импульсов напряжения различной амплитуды и скважности. Электрический пробой наступает при предельной амплитуде независимо от скважности.

В некоторых условиях наблюдаются другие виды пробоя. Поверхностный пробой зависит от влажности, наличия загрязнений поверхности, трещин, шероховатости и может перейти в дуговой (по воздуху).  $E_{пр}$  падает при этом до 0,1 МВ/м.

Электрохимический пробой связан обычно со старением при постоянном напряжении и длительной эксплуатации (электролиз, электромиграция — перенос ионов). Особенно характерен для рутиловой ( $TiO_2$ ) керамики. Ионизационный пробой характерен для неплотных видов керамики — частичные газовые разряды в воздушных включениях диэлектрика.

Электрическая прочность пленок систем МДМ и МДП в ИС и ПЗС (приборы с зарядовой связью) имеет ряд особенностей:

1) размеры внутренних неоднородностей сравнимы с толщиной, поэтому пленки применяются исключительно в аморфном, некристаллическом, однородном состоянии, пористости не должно быть (единицы на  $1\text{ см}^2$ ). Коэффициент запаса  $k$  при определении толщины пленки  $d = U_{раб}k/E$  берется меньшим —  $k \approx 3$  по сравнению с объемными диэлектриками —  $k \approx 7$ , отсюда повышенные требования к качеству пленок;

2) в пленочных структурах электрическая прочность может быть “полярной” вследствие неравного качества контактирующих с диэлектриком поверхностей. Качество одного и того же диэлектрика в структуре МДП выше, чем в структуре МДМ, так как на поверхности полупроводника более вероятны ямки, чем острия металлов. Электрическая прочность заметно ниже в районе металлических контактов (при нагреве растет зерно, огрубляется поверхность, на выступах — концентрация зарядов).

Изготовление тонких диэлектрических пленок высокого качества — наиболее трудная задача в производстве ГИС и некоторых полупроводниковых ИС. Диэлектрические материалы являются основой, которая объединяет элементы приборов и устройств и их защиту от внешних воздействий (изоляция проводников, основания монтажных плат, диэлектрические слои конденсаторов и т. д.).

Основные пассивные функции диэлектриков в ИС и ГИС приведены на рис.5.11:

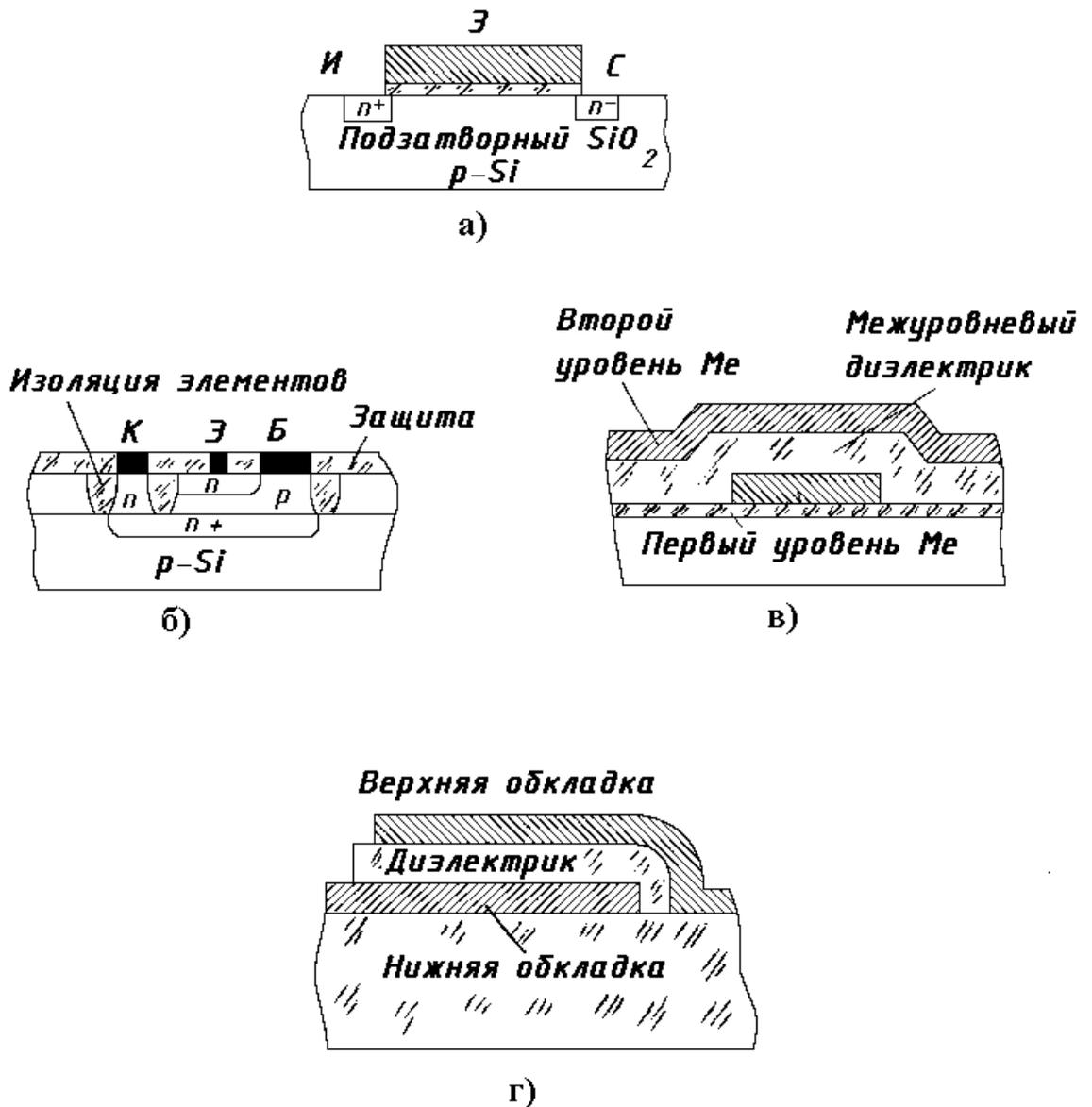


Рис.5.11. Функции диэлектриков в интегральных схемах:

а) подзатворный диэлектрик МОП-транзисторов;

б) защита p–n-переходов, межэлементная изоляция;

в) изоляция пересечений проводников;

г) подложки, диэлектрические слои конденсаторов.

С — сток, К — коллектор, Э — эмиттер, И — исток, Б — база, З — затвор

## 5.2. Пассивные диэлектрики

В электронике используются диэлектрики всех трех основных групп: стекла, керамика, полимеры. Стекла — относятся к аморфным твердым телам, для которых характерна изотропия свойств, отсутствие определенной температуры плавления. Термодинамически аморфное состояние является неустойчивым, естественное стремление веществ к кристаллической, упорядоченной структуре подавляется либо тем, что длинные молекулы неудобны для правильной упаковки (по-

лимеры), либо высокой вязкостью расплава перед застыванием (стекла). При затвердевании последних частицы не успевают проделать вдоль поверхности даже минимальное смещение, необходимое для кристаллизации, и твердое тело сохраняет неупорядоченность, свойственную расплаву. Расплавы смесей окислов на основе кварца  $\text{SiO}_2$  (жидкое стекло) имеют при температурах затвердевания вязкость  $\sim 10^6$  Па·с, в то время как вода  $\sim 10^{-3}$  Па·с, расплавленное железо  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Подсчитано, что для кристаллического затвердевания стекол необходимо обеспечить скорость кристаллизации в несколько атомных слоев в сутки (1 мкм за 3 года). Металлы же успевают закристаллизоваться при скорости охлаждения в десятки метров в секунду. Большая вязкость стеклообразующих расплавов объясняется тем, что образующие их атомы или ионы начинают объединяться в кластеры (гроздь, группа), увеличение их размеров приводит к резкому снижению скорости движения этих групп. В результате за небольшой интервал температур вязкость изменяется на 10...12 порядков, образуется типичное стекло. Аморфизация в последнее время выступает как метод, позволяющий значительно расширить возможности известных материалов, по существу позволяет создать новые материалы без использования дефицитных и редких элементов, например, высокопрочные алюминиевые (и другие) аморфные металлические сплавы. Известно, что в результате традиционной кристаллизации, получается материал со структурой, имеющей различного рода дефекты, в результате фактическая прочность составляет менее 10% от теоретической прочности идеального монокристалла. Путь приближения к теоретической прочности при этом заключается в создании аморфного бездефектного порошка, из которого методом спекания при температуре ниже температуры плавления изготавливается высокопрочная деталь. Получить аморфные металлы удается при огромных скоростях охлаждения  $\sim 10^6 \dots 10^7$  К/с. Для получения таких скоростей материал должен охлаждаться в распыленном или тонкопленочном состоянии ( $\delta < 50$  мкм). Аморфизацию многих материалов можно осуществить осаждением из газовой фазы или в вакууме из молекулярного пучка на холодную подложку (при глубоком охлаждении можно осадить аморфную медь). Процессы получения диэлектрических аморфных пленок широко используются в технологии создания микроэлектронных устройств. Силикатное стекло — старейший материал, тем не менее, наука о стекле не может ответить на многие вопросы. Установлено, что основой строения силикатных стекол является комплекс  $\text{SiO}_4^{4-}$  — тетраэдр, отдельные тетраэдры могут быть соединены в цепи так называемым “мостиковым” кислородом (рис. 5.12).

Благодаря некоторой закономерности строения силикатных колец в стекле имеется ближний порядок, влияние которого на свойства трудно поддается теоретическому изучению. Практика показала следующие преимущества стекол:

- 1) совершенная изотропия свойств, объемная однородность;
- 2) малая газопроницаемость, вакуумплотность;
- 3) низкая адсорбционная способность (легко отмывать и дегазировать);
- 4) широкий диапазон свойств в зависимости от состава;

5) высокая технологичность (независимость свойств от технологии, свариваемость, легкополучаемость тонких пленок).

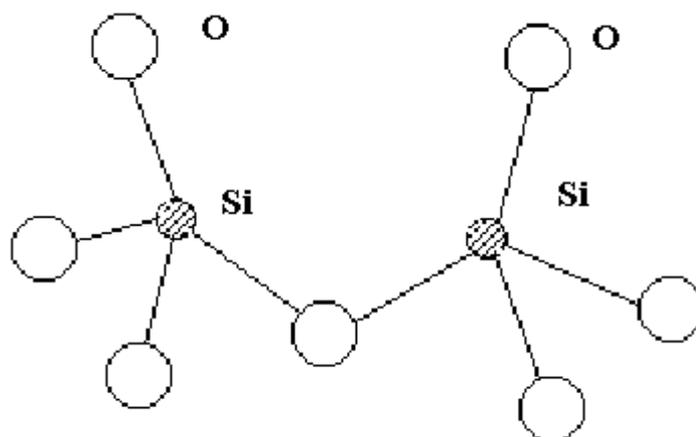


Рис.5.12.Основа строения силикатных стекол — тетраэдр  $\text{SiO}_4$

Недостатки стекол: низкая теплопроводность, хрупкость, низкая точность изготовления стеклодувными методами.

Химсостав стекол обычно сложный, содержит стеклообразующие окислы (кроме  $\text{SiO}_2$  это также  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), они способны создавать пространственную структурную сетку (основу). Кроме стеклообразующих стекла содержат так называемые модификаторы, которые, не образуя собственных каркасов, нарушают структуру стеклообразующих и этим меняют (модифицируют) свойства стекла. Окиси щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) снижают температуру варки и обработки, уменьшают вязкость и подавляют склонность стекла к кристаллизации. Для уменьшения влияния быстро диффундирующих ионов  $\text{K}^+$  и особенно  $\text{Na}^+$  (резко снижают диэлектрические свойства стекла) вводятся окислы щелочноземельных материалов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ). Третью группу компонентов составляют окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  и многие другие, не вошедшие в I и II группу. Они могут входить в каркас стеклообразователя, могут разрушать его. Влияние различных окислов очень многообразно. Например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает модуль упругости, но снижает параметр газопроницаемости, увеличивает нагрево- и химическую стойкость. Рассмотрим теплофизические свойства стекол, от которых зависят многие другие. Прежде всего это низкая теплопроводность (на 2...3 порядка меньше, чем у металлов). Вследствие высокого теплового сопротивления все стеклянные детали, даже пленки, плохо отводят тепло. В результате уже в процессе формования изделия, например листа из горячей стекломассы, вследствие опережающего охлаждения поверхностных слоев и низкой теплопроводности создается перепад температур — тем больший, чем толще стенка изделия (рис.5.13, а). По мере охлаждения

внешние слои теряют пластичность и стремятся сократиться ( $\text{ТКЛР} > 0$ ) на величину  $\Delta l = \alpha \Delta T l$  (относительное укорочение  $\lambda = \Delta l / l = \alpha \Delta T$ , где  $\alpha$  — ТКЛР стекла;  $l$  — длина образца). Это вызывает сжатие внутренних слоев и растяжение наружных. Если бы отдельные слои не были связаны между собой, то плоское сечение деформировалось бы по тому же закону (кривая  $\lambda$  на рис.5.13, б). Приняв гипотезу плоских сечений (прямая  $\Delta$  на рис.5.13, б), получим распределение внутренних напряжений по сечению. Прямая  $\Delta$  должна быть проведена так, чтобы площади фигур между  $\lambda$  и  $\Delta$  по обе стороны от  $\Delta$  были равны.

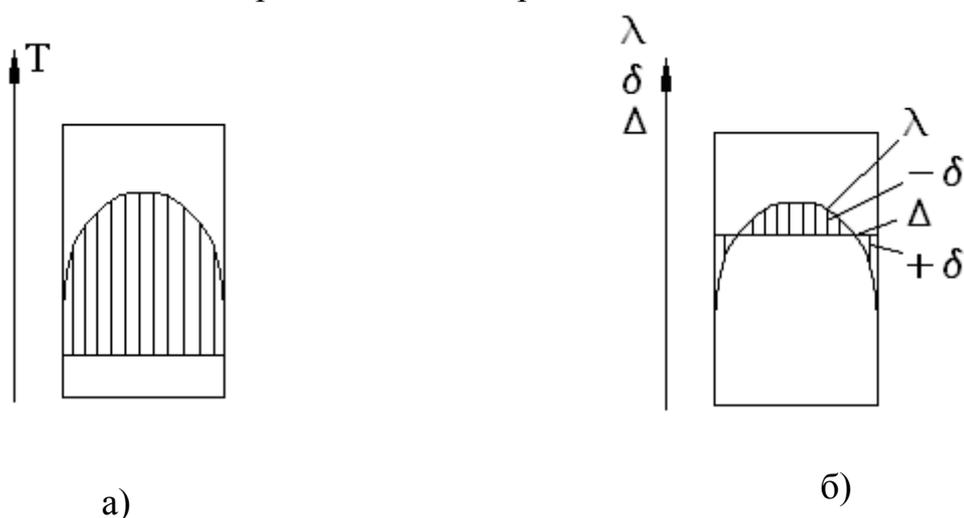


Рис.5.13. Схема образования поверхностных трещин

Из рисунка видно, что в наиболее неблагоприятных условиях находятся поверхностные слои стекла, так как напряжения в них максимальные и растягивающие — наиболее неблагоприятные для работоспособности любых деталей.

В результате поверхность стеклянных изделий покрыта сеткой микротрещин — очагов хрупкого разрушения, которому способствуют растягивающие напряжения в поверхностных слоях. Наличие больших остаточных напряжений характерно для стекла, изделия могут разрушиться самопроизвольно или под действием перепадов температуры, или небольших механических нагрузок. Для снятия напряжений применяется отжиг — длительная термообработка с медленным равномерным прогревом детали. Но и после этого прочность стекла составляет  $\sim 1\%$  (обычно доли процента) от теоретической (рассчитанной по энергии связи ионов). Но способность материала сохранять прочность при резкой смене температур зависит от величины ТКЛР. Наименьший ТКЛР у кварцевого стекла  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , оно, не разрушаясь, выдерживает смену температур "1300 К-вода". Проявляется также размерный эффект: чем тоньше лист (лента, нить), тем меньше растягивающие изгибные напряжения в наружных слоях при одной и той же кривизне изгиба. Тонкие стеклянные нити (стекловолокно) допускают изгиб (петля 5 мм в диаметре) и позволяют получить тканые изделия. От значения ТКЛР зависит также способность стекла к соединению с другими материалами. Большинство

свойств стекол аддитивны, т.е. они плавно меняются при изменении концентрации компонента. В частности, значение ТКЛР можно менять в пределах  $(5 \dots 150) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Расхождение в значениях ТКЛР стекла и соединяемого материала не должно превышать 5% и этот параметр служит основной характеристикой стекла, содержащейся в обозначении марки согласно ГОСТ, например электровакуумные стекла: С 39 — вольфрамовое (ТКЛР =  $39 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ); С 48 — молибденовое (ТКЛР =  $48 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). С 88 — платиновое (ТКЛР =  $88 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). Название — не по элементу примеси, а по сходному с элементом ТКЛР.

Для любого стекла на графике температурной зависимости вязкости различают две характерные точки:  $T_T$  (вязкость  $\eta = 10^6 \dots 10^8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), выше которой проявляются свойства жидкости и  $T_C$  (вязкость  $\eta = 10^{12} \dots 10^{14} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) — температура стеклования. Интервал температур ( $T_T - T_C$ ) — интервал размягчения, который составляет в большинстве стекол несколько сот градусов от  $T_C = 400 \dots 600^\circ\text{C}$  до  $T_T = 700 \dots 900^\circ\text{C}$ . Чем шире интервал ( $T_T - T_C$ ), тем технологичнее стекло, оно легче формуется (кроме выдувания — центробежное литьё, вытяжка, прессование, отливка). По составу, свойствам и технологии получения силикатные стекла можно разделить на три группы:

1) безщелочные стекла (отсутствуют окислы  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ), к которым относятся и кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ). Это нагревостойкие, с высокими электрическими и прочностными свойствами материалы. Кварцевое стекло получают при температуре свыше  $1700^\circ\text{C}$ , стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температуре  $1700^\circ\text{C}$  имеет высокую вязкость, это технологически трудный материал. Из кварцевого стекла изготавливаются реакторы, ампулы, лодочки, тигли и др. конструктивные элементы в технологии производства чистых веществ, благодаря прекрасным оптическим свойствам этот материал применяется для изготовления линз, призм, оптических окон, баллонов, световодов в оптических линиях связи;

2) щелочные стекла — натриевые и калиево-натриевые составляют основную массу обычных стекол, они технологичны, легко обрабатываются, имеют широкий интервал размягчения, но пониженные электрические свойства;

3) щелочные стекла с повышенным содержанием тяжелых элементов (Ba, Pb). Обладая удовлетворительной обрабатываемостью они имеют повышенные электрические свойства, приближающиеся при нормальной температуре к безщелочным стеклам.

Технические марки стекол. Электровакуумные, с ТКЛР в пределах  $(40 \dots 120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , его значение входит в маркировку. Наибольшее распространение для изготовления электровакуумных приборов имеют стекла молибденовой группы (С48...С52) по ТКЛР, точно согласованные с коваром. Изоляторные стекла (65...70%  $\text{SiO}_2$ , остальное — щелочные окислы) легко металлизуются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса. Из

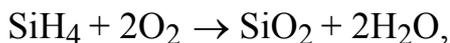
него изготавливают около половины линейных изоляторов, других электротехнических деталей; поэтому главное требование к ним — доступность сырья, низкая стоимость. Стекла широко используются для герметизации полупроводниковых приборов и безкорпусных ИС. Защитные пленки должны быть сплошными, без разрывов и пор, хорошо покрывать ступеньки топографического рельефа и иметь ТКЛР близкий к Si ( $30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). Как правило, всем этим требованиям ни один из материалов удовлетворить не может. Например, пластмасса, полимеры не обеспечивают герметичность, поэтому применяются двух- или трехслойные покрытия. Для нанесения используются методы пульверизации или седиментации (осаждения) с последующим оплавлением, толщина покрытия 1,5...3 мкм. Стекланные корпуса значительно дешевле металлических и керамических. Электрические характеристики стекол (высокое  $\rho$  и  $E_{\text{пр}}$ , низкий  $\text{tg}\delta$ , широкий диапазон  $\epsilon$ ) широко используются в производстве тонкопленочных конденсаторов (ТПК). Методом взрывного испарения в вакууме наносятся тонкие пленки на Al или Ti пластины. При этом помимо  $\text{SiO}_2$  используются окислы  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и другие. Разработаны три марки для ТПК:

1. Боросиликатное стекло (85%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $C_{\text{уд}} = 150 \text{ пФ/мм}^2$ ).
2. Алюмосиликатное (60%  $\text{SiO}_2$ , 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $C_{\text{уд}} = 300 \text{ пФ/мм}^2$ ).
3. Иттрий-боросиликатное (7%  $\text{SiO}_2$ , 14%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 70%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $C_{\text{уд}} = 500 \text{ пФ/мм}^2$ ).

Технология получения ТПК включает осаждение стекла при температуре  $\sim 150^\circ\text{C}$  с последующей термообработкой при  $150 \dots 200^\circ\text{C}$  в течение до 3 часов. Кварцевое стекло высокой чистоты. Посуда из обычного стекла оказалась совершенно непригодной для химической обработки полупроводников даже при комнатной температуре из-за выщелачивания его компонентов. В то же время нет материала, сравнимого со стеклом по технологичности, естественной чистоте поверхности, вакуумплотности, доступности. Поэтому широчайшее применение в технологии ИС нашло кварцевое стекло (99,99% и более  $\text{SiO}_2$ ), именно при обработке Si, поскольку состав кварцевого стекла не загрязняющий для кремния (реакторы, контейнеры, трубы).

Сырьё для стекла то же, что и для Si. Полупроводниковые соединения такой чистоты, как Si, Ge, получить уже не удастся (загрязнение соединений кремнием кварцевых контейнеров, реакторов). Недостаток кварца — частичная временная кристаллизация. Такой же состав ( $\text{SiO}_2$ ) имеют и защитные (пассивирующие, маскирующие) пленки. Наиболее высокими параметрами обладают пленки, полученные медленным окислением Si сухим кислородом при  $t > 1300 \text{ K}$ . Такой способ обеспечивает отсутствие загрязнений на границе раздела Si —  $\text{SiO}_2$  (МОП-транзисторы, ПЗС). Высокотемпературные методы пригодны только для обработки структур, еще не содержащих металлических элементов. Если  $\text{SiO}_2$  служит межуровневым диэлектриком, наличие нижнего уровня разводки (Al) ограничива-

ет температуру осаждения  $\text{SiO}_2$  величиной 673 К (400°C). Подходящим методом в этом случае оказался метод получения  $\text{SiO}_2$  сжиганием моносилана:



который широко используется в технологии БИС, требующих разводки на нескольких уровнях и надежной защиты. Серьезный недостаток пленок  $\text{SiO}_2$  — проницаемость для ионов  $\text{Na}^+$  — бытовая примесь (воздух, вода, реагенты обязательно содержат её), легко проникающие даже сквозь диффузионные трубы ( $\delta = 3 \dots 5$  мм). Было разработано ФСС-стекло (при синтезе  $\text{SiO}_2$  добавляется  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 3...6%). Частичная замена  $\text{SiO}_4^{4-}$  на  $\text{PO}_4^{5-}$  создает центры (геттеры), притягивающие и нейтрализующие  $\text{Na}^+$ . Сквозь ФСС-стекло  $\text{Na}^+$  не проникает десятки лет, пленка ФСС надежно защищает р–n-переход ИС и обеспечивает межуровневую изоляцию. Получают ФСС так же, как и  $\text{SiO}_2$ ; при сжигании моносилана добавляется фосфин ( $\text{PH}_3$ ). Тонкие пленки ФСС,  $\text{SiO}_2$  комбинируют также с покрытием  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и таким образом обеспечивают полную защиту р–n-переходов, алюминиевой металлизации от коррозии, вредных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{V}^-$ ,  $\text{J}^-$ , содержащихся в эпоксидных смолах и герметизирующих компаундах.

Стекловолокно. Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получить тонкие волокна (диаметром 4...7 мкм). Они обладают настолько высокой гибкостью, что могут обрабатываться способами текстильной технологии. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткнут стеклянные ткани, ленты, шланги. Преимущества стеклоизоляции перед органической — нагревостойкость, механическая прочность, малая гигроскопичность.

Стекловоды. Когерентный, монохроматический свет полупроводникового лазера устранил основную преграду для связи, осуществляемой посредством световых волн. Огромная информационная емкость когерентного источника света предоставила возможность создания новой, аналогичной электронике, технологии генерации, передачи, приема и обработки сигналов, несомых фотонами, а не электронами (фотоника). Одним из основных материалов фотоники является стекло. Для передачи световых сигналов на большие расстояния без существенного ослабления необходимы высокопрозрачные материалы. Прогресс предыдущих столетий позволил повысить прозрачность оптических стекол (крон-стекло, флинт-стекло) в  $10^4$  раз, из них изготавливаются оптические линзы, но этого оказалось недостаточно для волоконно-оптических линий связи (ВОЛС). За последние десятилетия оптические потери были уменьшены еще в  $10^4$  раз. Окно толщиной 10 км из волоконно-оптического стекла более прозрачно, чем обычное стекло в 1 см. Существует несколько методов изготовления стеклянных цилиндров (буль) высокой чистоты с контролем профиля показателей преломления ( $n$ ) по радиусу цилиндра. Все они основаны на осаждения  $\text{SiO}_2$  в виде "сажи" на кварцевой подложке (тру-

ба, оправка) из газовой среды, содержащей хлорид Si ( $\text{SiCl}_4$ ) и кислород. Реакция происходит при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . На рис.5.14 показана схема метода осаждения на внутренней поверхности кварцевой трубки. Спустя некоторое время в газовую смесь добавляют окислы бора или германия, при этом оседает легированный кварц с увеличенным значением коэффициента  $n$ . После получения слоев требуемой толщины производится очистка в печах для дегидратации ( $1200^\circ\text{C}$ ), удаление газовых пузырей (печь  $1400^\circ\text{C}$ ) и наконец схлопывание (рис.5.14, температура  $1900^\circ\text{C}$ , спекание и уплотнение). Газообразные реактивы тщательно очищаются, процесс протекает в герметичных условиях, а при очистке — в гелиевой атмосфере.

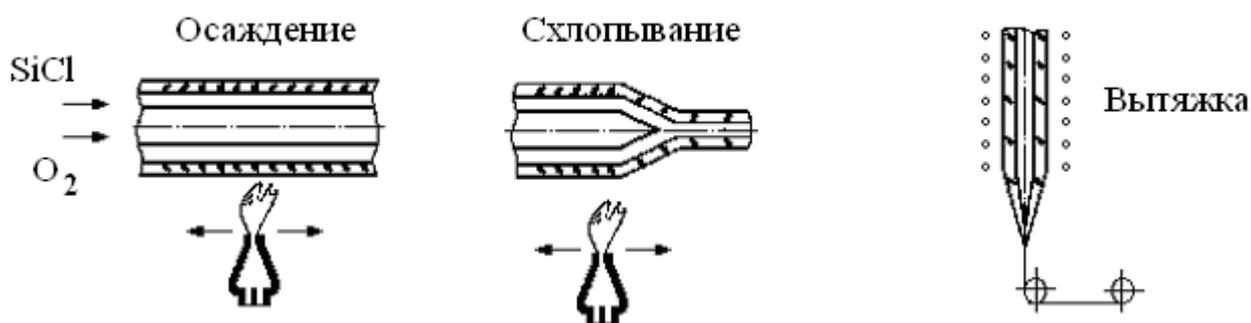


Рис.5.14. Схемы методов осаждения стекла ВОЛС

Качество очистки приближается к теоретически достижимому для стекла пределу: концентрация примесей Cu, Fe, V составляет  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , вода и гидроксил OH — в тех же пределах (одна посторонняя частица на миллиард основных). Результат достигнут не внезапным озарением или открытием, а тщательной, кропотливой работой по выявлению и устранению всех факторов, обуславливающих оптические потери. После изготовления буля её вытягивают в волокно, во время вытяжки буля нагревается ( $2200^\circ\text{C}$ ), волокно вытягивается сверху вниз (рис. 5.14) на установке высотой десятки метров. Еще в нагретом состоянии оно калибруется, проходит через экструдер с расплавом полимера и выходит из него в защитной рубашке, надежно залечивающей случайные трещинки и царапинки на поверхности и не дающей им разрастаться. Толщина такого волоконного модуля  $0,6 \dots 0,8$  мм. Допуски на размер сердцевины и степень отклонения от круглости ее составляет 1 мкм на многие километры длины. Пузырьки и дефекты поверхности не допускаются. В реальных условиях эксплуатации используются не модули и волокна, а волоконно-оптические кабели. Для этого несколько модулей вместе с упрочняющими полимерными нитями спирально обвивают вокруг утолщенной нити, а поверх — многослойная полимерная защитная оболочка. В одном кабеле может быть сотни тысяч светоизолированных волокон.

Производство кабелей ВОЛС не менее сложно, чем производство сверхчистого волокна. Кроме ослабления оптического сигнала при передаче его на сверхдальние расстояния может произойти искажение, расплывание модулированного сиг-

нала. Для уменьшения искажения сигнала волокно должно быть одномодовым. Если свет имеет возможность распространяться более, чем по одному пути (или моде) волокно называется многомодовым. Если, однако, диаметр сердцевины достаточно мал (5...15 мкм), то распространяется только один пучок: его путь проходит практически вдоль оси сердцевины, волокно называется одномодовым. Для уменьшения искажения сигнала применяется также так называемое градиентное волокно (рис. 5.15).

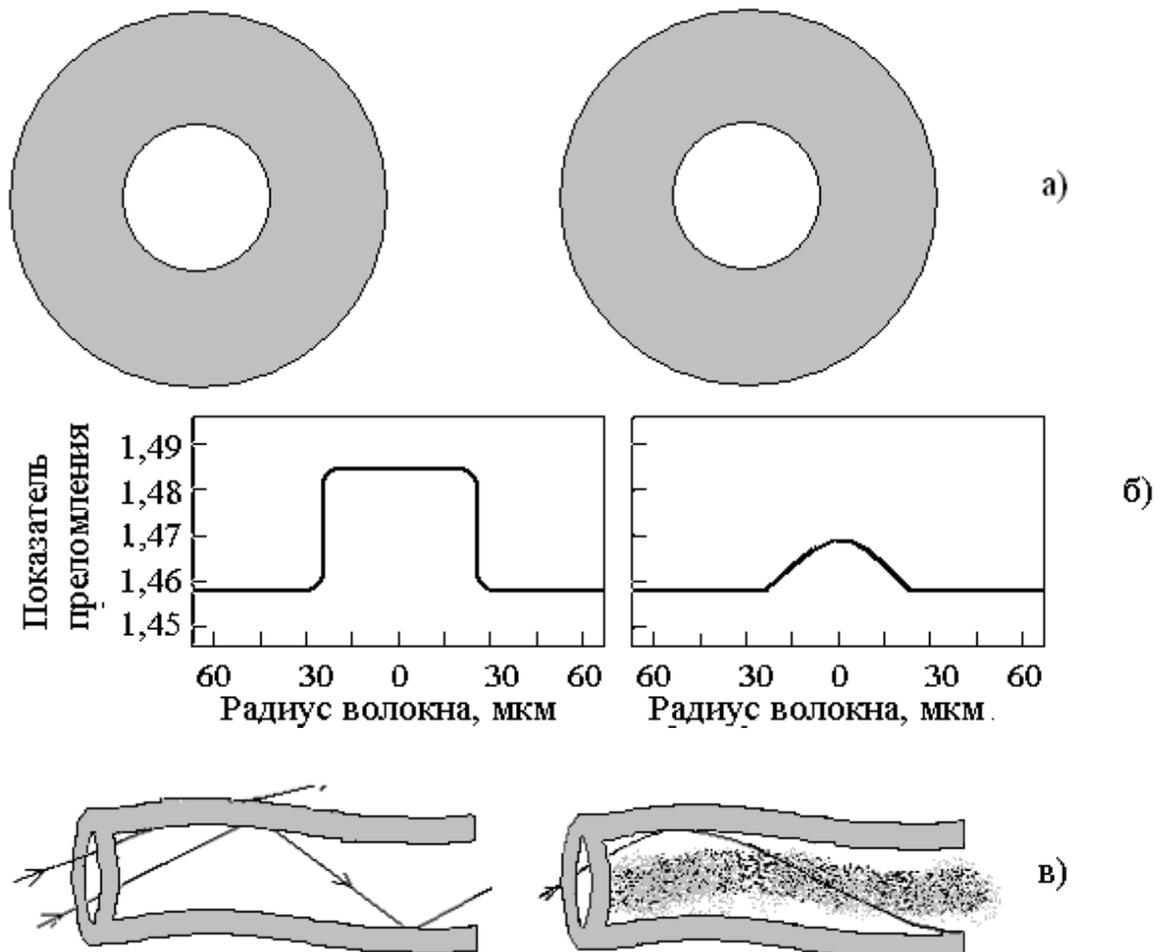


Рис.5.15.Градиентное волокно:

- а) поперечные сечения двух основных видов волокон;
- б) зависимость характера удержания света стеклянной оболочкой от профиля преломления;
- в) стеклянные оболочки

В многомодовом волокне моды, распространяющиеся под наибольшим углом к оси волокна, пробегают большие расстояния и отстают, что приводит к размыванию сигнала. Вводят в стекло присадки ( $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ) так, чтобы показатель  $n$  изменялся не ступенчато при переходе к сердцевине (левая часть рисунка), а по параболическому закону (правая часть рисунка). Благодаря этому скорость света в волокне растет с удалением светового луча от центра сердцевины и большая скорость мод, имеющих больший наклон, компенсирует большую длину их пути

(конструирование показателя преломления). В промышленно развитых странах значительная часть линий связи (много больше половины) не металлическая, а ВОЛС.

Ситаллы — стеклокристаллические материалы. Появление ситаллов — результат работ по повышению устойчивости стекол к механическим и термическим воздействиям, что привело к созданию нового стеклокристаллического материала — ситалла (мелкокристаллическая структура, размер кристаллов ~ 1 мкм, содержание — до 95% по объему). Остающаяся часть стекломассы является как бы связкой между кристаллами. Технология получения следующая:

- 1) начало производства совпадает с производством обычного стекла;
- 2) термообработка при температуре 500...700°C, образование зародышей кристаллизации за счет облучения (фотоситаллы) или катализаторов (TiO<sub>2</sub>, FeS, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, фториды, фосфаты) — термоситаллы;
- 3) развитие кристаллических фаз ( $t = 900...1100^\circ\text{C}$ ). В ситаллах увеличивается прочность (трещины в мелкокристаллической структуре не могут развиваться так интенсивно) и нагревостойкость (диапазон температур размягчения сужен). Появляется дополнительная возможность регулирования свойств, например ТКЛР, в диапазоне  $(12...120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  изменением только степени ситаллизации (доли кристаллической фазы). Важное значение имеют Li - Al ситаллы, ТКЛР которых согласуется с коваром и Si, что позволяет применять его для изготовления корпусов БИС. В табл.5.3 приведено сравнение свойств литиевого ситалла и аналогичных по величине ТКЛР стекла и стеклокерамики (80% стекла, 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). По сравнению со стеклокерамикой ситаллы не пористы, лучше обрабатываются, дешевле. Ситаллы Ст 32, Ст 38, Ст 50 (цифры отражают величину ТКЛР) в виде полированных пластин ( $\delta = 0,5...1,0 \text{ мм}$ , 60×48 мм) являются основными материалами подложек тонкопленочных ГИС, резисторов, деталей СВЧ-приборов.

Техническая керамика — материал, полученный спеканием зернистых (порошкообразных) неорганических веществ. Движущая сила спекания — уменьшение внутренней энергии дисперсной системы за счет увеличения размеров частиц, уменьшения свободной энергонасыщенной поверхности. Сложный механизм спекания включает и перемещение (диффузию) атомов, поэтому необходим нагрев для интенсификации этого перемещения в энергетически более выгодное положение. Температура зависит от природы вещества, лучше спекаются металлы ( $T_{\text{сп}} = 0,6...0,7 T_{\text{пл}}$ ), хуже — порошки ковалентных веществ (Si, Ge, C, SiC, BN) и для спекания необходимо в этом случае и давление (горячее прессование). Температура спекания тугоплавких веществ доходит до 2000°C и выше, технология спекания значительно проще, чем литье из-за того, что  $T_{\text{сп}} < T_{\text{пл}}$ , не требуется недолговечных плавильных ванн, потребляется меньше энергии. Спекание экономически выгоднее даже при небольших партиях изделий. Этим объясняется широкое применение керамики в электротехнике и электронике. Одно из главных преимуществ керамики — высокая нагревостойкость, например, циркониевая керамика

(ZrO<sub>2</sub>), сохраняет стойкость до 2700<sup>0</sup>С. Другие достоинства – неограниченный выбор сырья. Не нужно учитывать взаимную растворимость компонентов, возможность образования однородных сплавов, их жидкотекучесть, сегрегацию при затвердевании — осложняющих явлений литейного производства. Керамике свойственны рекордные величины твердости, теплопроводности (см. ч.І, рис.1.20), теплостойкости, химической стабильности. Изделия из керамики высокотехнологичны, после спекания деталь (подложка) подвергается лишь шлифовке и полировке. Любая технологическая схема керамического производства включает следующие операции:

- 1) тонкое измельчение и смешивание исходных компонентов;
- 2) пластификация массы и образование формовочного полуфабриката;
- 3) формование заготовки;
- 4) спекание изделий — наиболее ответственная операция.

Таблица 5.3

Сравнительная характеристика стекла, стеклокерамики и ситалла

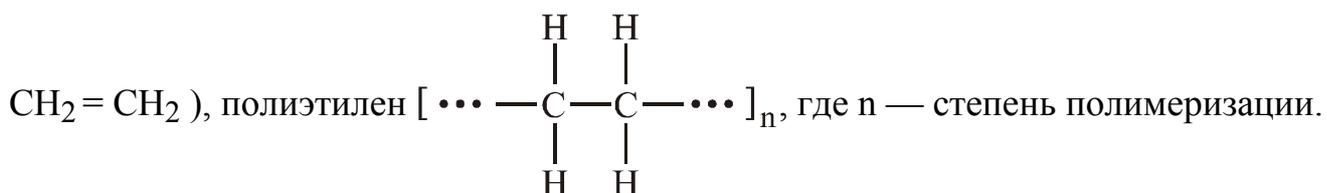
Параметр	Стекло С52	Стеклокерамика	Ситалл
$\sigma_B$ , МПа	0,3...0,5	0,4...0,6	1,1...1,2
ТКЛР $\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$	52	60	58
$tg\delta \cdot 10^4$	49	10	10
$E_{пр}$ , МВ/м	6	–	6
Температура начала деформации, К	850	850	1000
Нагревостойкость, К	450	600	700

При этом происходит испарение влаги, выжигание пластификатора, слияние частиц, фиксация формы. Спекание может происходить в окислительной, нейтральной или восстановительной атмосфере. Усадка может достигать до 20%, её трудно учесть и допуски изделий составляют до 5% от линейного размера. Керамика — материал многофазный, помимо основной фазы могут быть и поры, снижающие электрические характеристики. Исключить поры можно только повышением температуры (удорожанием техпроцесса) до близкой к  $T_{пл}$ . Различить пористую и вакуумплотную керамику можно по удельному весу или по прозрачности: при объеме пор 0,3% светопропускание полированной пластины снижается в 10 раз по сравнению с монолитом, а при 3% — в 10000 раз (размеры кристаллитов > 1 мкм). С увеличением размеров керамических изделий прочность их резко уменьшается, поэтому предельный размер керамических пластинок ГИС 60×48 мм. По техническим характеристикам диэлектрическую керамику разделяют на установочную (изоляторы, опоры, корпуса, каркасы) и конденсаторную (50% всех

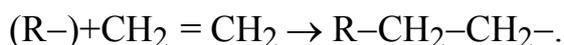
конденсаторов). По электрическим свойствам — на низко- и высокочастотную. Изоляторная керамика — низкочастотная, основную кристаллическую фазу её составляет муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Промежутки между зёрнами заполняет щелочное стекло, что обеспечивает беспористость, но и значительные диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta \approx 0,01$ ). Улучшение электрических свойств достигается введением в исходную шихту окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери (радиофарфор). Дальнейшим усовершенствованием фарфора, является ультрафарфор, относящейся к группе материалов с высоким содержанием глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — до 90% и более. Для обезвоживания глинозем нагревается ( $800 \dots 1170^\circ\text{C}$ ) и образуется кубическая  $\gamma$ -модификация, плотность  $3,7 \text{ Мг/м}^3$ ,  $\text{tg}\delta = 0,001$ . Недостаток материала — гигроскопичность. При дальнейшем нагреве до температуры  $\sim 1400^\circ\text{C}$   $\gamma$ -модификация переходит в  $\alpha$ -модификацию, более плотную ( $4 \text{ Мг/м}^2$ ) — ультрафарфор,  $\rho = 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\text{ТКЛ} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\text{tg}\delta = 0,0001$ . Добавками (борная кислота, окислы Ва) удается повысить содержание  $\alpha$ -фазы и снизить температуру превращения до  $1360^\circ\text{C}$ . Корундовая керамика с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95...99% отличается низким  $\text{tg}\delta$  при повышенных температурах (нагревостойкость  $1600^\circ\text{C}$ ) и частотах, удельная теплопроводность в 10...20 раз выше, чем у изоляторного фарфора (подложки ИС и др.). Керамика с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  больше 99,5% — поликор (поликристаллический корунд), по теплопроводности приближающийся к металлам (см. ч. I, рис. 1.20). Поликор по свойствам приближается к сапфиру, прозрачен, спекается при температуре  $1900^\circ\text{C}$ , поэтому дорог. Применяется в качестве подложек при создании гетероструктур КНС (кремний на сапфире, см. ч. I, раздел 2), ГИС и др. Широко применяется также менее дорогая керамика ВК-94-1 — вакуумплотная корундовая керамика с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 94% (добавки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ), спекание при температуре  $1527^\circ\text{C}$ , основной материал для корпусов полупроводниковых приборов, подложек ГИС. Керамика на основе окислов бериллия (брокерит) имеет теплопроводность близкую к теплопроводности  $\text{Cu}$ , нагревостойкость до  $2300^\circ\text{C}$ , механическую прочность и твёрдость инструментальной стали, плотность соответствующую  $\text{Al}$ , хорошо воспринимает изменение температур и их перепад, имеет низкий ТКЛР. Используется в качестве подложек мощных ВЧ и СВЧ ГИС, дискретных полупроводниковых приборов, корпусов и подложек ИС. Конкуренцию брокериту может составить АТК — алмазная теплопроводная керамика, изготовленная на основе синтетических алмазов, имеющая теплопроводность вдвое большую, чем брокерит. Теплоотводы из АТК применяются при изготовлении мощных генераторных лавинно-пролетных диодов и полупроводниковых СВЧ-приборов. Новые бескислородные виды керамики — нитриды В и Al, обладающие высокой нагревостойкостью (не растрескиваются при термоударах более  $2000^\circ\text{C}$ ). Они являются соединениями типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{BN}$ ) и служат для изготовления контейнеров и реакторов при обработке арсенидов и фосфидов Ga и In, выдерживают в 10 раз больше плавок, чем кварцевые, не загрязняют материалы кремнием.

Конденсаторная керамика в основе своей содержит рутил ( $\text{TiO}_2$ ) или титанаты Ba, Ca, Sr (сегнетоэлектрики). Рутиловая керамика имеет параметры:  $\epsilon = 30 \dots 240$ ;  $\text{tg}\delta = 5 \dots 7 \cdot 10^{-4}$  (частота 50 МГц),  $E_{\text{пр}} = 8 \dots 10$  МВ/м, характеризуется также отрицательным температурным коэффициентом  $\alpha_\epsilon$ . Чем больше в керамике  $\text{TiO}_2$ , тем выше  $\epsilon$  и  $\alpha_\epsilon$  (по модулю). Для рутиловой керамики характерна электронная поляризация. Сегнетоэлектрическая керамика имеет ещё более высокую величину  $\epsilon$  (1000 ... 9000). Но температурная стабильность их невелика, причина этого — низкая точка Кюри и сильное изменение  $\epsilon$  вблизи неё. Подробнее о сегнетокерамике — см. раздел 5.3.

Полимеры. Подавляющее большинство органических изоляционных материалов — полимеры — вещества, длинные молекулы которых построены из повторяющихся многократно звеньев-мономеров. По определению органические вещества — соединения углерода с другими элементами, например, мономер этилен(



Для полимеризации по цепному механизму, необходимо наличие двойной связи в мономере, при полимеризации одна из связей рвётся, частица (молекула) становится активной, со свободной связью, способной соединиться с другой подобной частицей или радикалом ( $\text{CH}_3$  — метил,  $\text{C}_6\text{H}_5$  — фенил и т. д.):



Образовавшийся комплекс очень активен, способен присоединить новую молекулу. По мере увеличения  $n$  газообразный этилен становится жидкостью ( $n = 10 \dots 20$ ) все более густой и затем при  $n \approx 1000$  и молекулярной массе  $\sim 30000$  он твердеет (молекулярная масса мономера  $\text{C}_2\text{H}_4-28$ ). Большая длина молекул препятствует их правильной упаковке и структура полимеров варьируется от аморфной до частично кристаллической. Помимо реакции полимеризации могут быть более сложные случаи образования высокомолекулярного соединения — поликонденсация: реакция, связанная с перегруппировкой атомов и выделением во время реакции воды или других низкомолекулярных веществ — она не требует ни высокой чистоты, ни давлений, именно она часто реализуется в природе. Полимеры этого типа обладают пониженными электрическими свойствами, вследствие наличия в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных продуктов (вода, спирты, кислоты), ионы которых увеличивают проводимость материала,

повышается  $\text{tg}\delta$  и гигроскопичность. К числу полимеров относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиизобутан, полиметилакрилат и др. К поликонденсатам относятся фенольноформальдегидные (первые синтетические полимеры) и полиэфирные смолы. Полимерами являются природные вещества, содержатся в древесине, шерсти, коже (целлюлоза, крахмал, лингин и др.), а также искусственные полимеры — продукты переработки природных (натуральный каучук, целлюлоид и др.). Однако резкий рост производства и потребления органических материалов произошел за счет синтетических полимеров, полученных синтезом низкомолекулярных веществ не имеющих аналогов в природе. Развитие химической технологии высокомолекулярных веществ — неотъемлемая часть современной НТР, без полимеров не может обойтись ни одна новая отрасль техники. Молекулы линейных полимеров химически инертны друг к другу и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса, они термопластичны, не имеют температуры плавления. Связи Ван-дер-Ваальса легко рвутся под действием реагентов, т. е. они не только размягчаются при нагреве, но и легко растворяются, они гибки и эластичны (термопластичные полимеры). В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку, молекулярная масса возрастает и характеризует уже некоторую область полимера (полимерное тело). Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, их расплавление происходит при высоких температурах, а чаще они не плавятся совсем, обгорают, обугливаются (термореактивные). Из вязких растворов термопластичных полимеров получают прочные пленки и волокна.

Свойства полимеров. Механические — одна из основных особенностей полимеров состоит в том, что отдельные отрезки цепей (сегменты) могут перемещаться путем поворота вокруг связи (рис. 5.16). Такое смещение, в отличие от растяжения связей при упругой деформации других твердых тел, не требует ощутимых энергозатрат и происходит при нормальной температуре. Эти виды внутреннего движения придают полимерам сходство с жидкостями, в то же время ветвление и взаимная сшивка затрудняют смещение, полимер приобретает свойства твердого тела. Для некоторых полимеров (в виде растворов, расплавов) характерно образование под действием поля (электростатического, магнитного) кристаллической структуры с параллельной упорядоченностью в пределах небольшого объема домена. Эти, так называемые жидкие кристаллы широко применяются в качестве светоиндикаторов. Полимеры характеризуются также температурой стеклования  $T_{ст}$ , ниже которой состояние полимера твердое, стекловидное, высокоупругое; выше — эластическое. Обычно температура  $T_{ст} = 130...300$  К. По значению модуля упругости  $E$  конструкционные полимеры делятся на

- 1) жесткие,  $E = 10^{10}$  Па (для сравнения  $E_{стали} = 2,1 \cdot 10^{11}$  Па);
- 2) полужесткие,  $E = 5 \cdot 10^9$  Па;
- 3) мягкие,  $E \cong 10^9$  Па;
- 4) каучуки (эластомеры),  $E = 10^6$  Па.

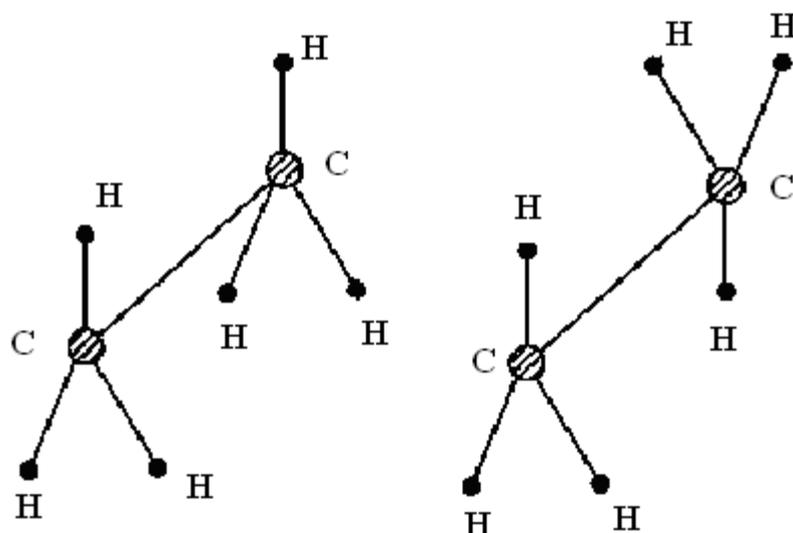


Рис.5.16. Вращение групп молекулы — смена конформаций в молекуле этана  $C_2H_6$

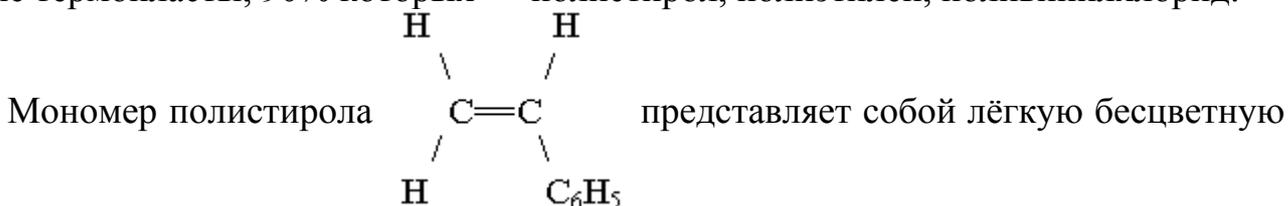
Меньшая жесткость полимера компенсируется введением в полимер волокнистых и листовых наполнителей. Особенностью полимеров является замедленная реакция на механическое нагружение, закон Гука в простейшем виде неприменим, обычные методы испытания механических свойств дают неоднозначные результаты. При расчетах инженерных конструкций преобладает эмпирический подход.

Теплофизические свойства. Коэффициент теплопроводности полимеров значительно ниже других твердых тел, поэтому они — теплоизоляторы, а ТКЛР полимеров, наоборот, очень высок ( $10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ). Несмотря на большую разность ТКЛР полимеров и изолируемых материалов целостность пленок обеспечивается во всем интервале рабочих температур вследствие высокой эластичности покрытий. Нагревостойкость органических полимеров невысока, 320...400 К. Нагрев сопровождается потерей прочности и массы, допустима убыль массы 0,1...1,0%. Постоянно происходит поиск и разработка новых, нагревостойких полимеров, стойкие при 500 К называются нагревостойкими, а при 600...700 К — высоконагревостойкими полимерами (кремнийорганические).

Химическая стойкость к реактивам также оценивается потерей массы (3...5% за 42 суток — устойчивые полимеры). Обычно полимеры более устойчивы к неорганическим реактивам. Но среди полимеров есть такие (фторопласт), химическая стойкость которых выше золота и платины. Особенность полимеров — они не являются вакуумплотными, для оценки сорбционно-диффузионных процессов в полимерах используются: коэффициент диффузии  $D$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ; коэффициент растворимости  $S$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ ; коэффициент проницаемости  $p$ ,  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{Па} \cdot \text{с})$ ,  $p = D \cdot S$ . Например, для воды в полиэтилене:  $D = 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $S = 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$  и  $p = 8 \cdot 10^{-16} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{Па} \cdot \text{с})$ . Это означает, что под давлением 1 ат ( $\sim 100 \text{ кПа}$ ) через пленку  $\delta = 1 \text{ мкм}$  будет поступать  $0,008 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  влаги. Достаточная толщина пленки и пассивирующее дейст-

вие на активные центры (дефекты, впадины микротрещин) покрываемого материала позволяют полимеру защищать металлическую поверхность, правда в ограниченных пределах. В отношении старения и химической деструкции полимеров наилучшими свойствами обладают также кремнийорганические. Полимеры являются по многим параметрам ( $\rho_v$ ,  $\rho_s$ ,  $\text{tg}\delta$ ) лучшими диэлектриками в современной технике. Величина удельных сопротивлений зависит от внешних условий и степени очистки исходных мономеров и готового полимера и составляет  $10^{10} \dots 10^{13}$  Ом·м. В целях получения материалов с заданными механическими, электрическими и теплофизическими свойствами широко применяются композиции: полимерное связующее — наполнитель, добавки. Для полимеров характерна электризация — накопление поверхностных зарядов.

Соотношение в выпуске полимеров термопластичных к термореактивным 3:1, но так как термореактивные применяются в основном с наполнителями (доля последних до 80%), то в торговых изделиях больше реактопластов. Это объясняется высокими технологическими свойствами термореактивных смол. Производство изделий основано на том, что получение полимера удается приостановить на начальной стадии ( $n = 500 \dots 1000$ ) — олигомеры, вязкий пропиточный материал. Из пропитанного олигомером наполнителя можно формировать изделия любой формы, крупных размеров. Широкое распространение получили компаунды — смеси олигомеров с отвердителями и добавками (пластификаторы, стабилизаторы, красители и т.д.), полностью готовые к употреблению и обладающие при нормальной температуре достаточной жизнестойкостью (изготавливаются на специализированных предприятиях, оборудованных смесителями и дозаторами). После формовки изделия происходит горячее или холодное отверждение. Для прессования изготавливаются пресспорошки, премиксы и препреги. Первым термопластом был целлюлоид (пленка), ее недостаток — пожароопасность (изготовлен на основе целлюлозы; по составу близок к пороху). Затем появились более совершенные пластики тоже на основе целлюлозы — этролы (название от применения — электроника, телефонная связь, радио). В настоящее время более 80% полимеров — синтетические термопласты, 90% которых — полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид.



жидкость с характерным запахом (бензольное ароматическое кольцо).

Среднее значение  $n$  доходит до 6000. Для предотвращения самопроизвольной полимеризации добавляются ингибиторы. Недостаток его — хрупкость, постепенное образование трещин, для предотвращения которых иногда добавляют синтетические каучуки. Применяется для герметизации и теплоизоляции. Основные свойства в табл. 5.4.

Основные свойства полимеров

Полимеры	$\rho$ , Ом·мм	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$ при $10^6$ Гц	Электричес- кая проч- ность, МВ/м	Нагрево- стойкость, °С
Полиэтилен	$10^{14} \dots 10^1$ 5	2,3...2,4	0,0002...0,0005	40...150*	105...130
Полистирол	$10^{14} \dots 10^1$ 6	2,5...2,6	0,0002...0,0004	20...110*	75...80
Фторопласт	$10^{14} \dots 10^1$ 6	1,9...2,2	0,0002...0,0003	40...250*	~ 300

\*Верхние пределы для пленок.

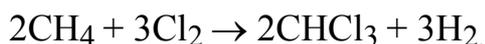
Полиэтилен — “король” пластмасс, применяется в огромных объемах (изоляция проводов и кабелей, экранирование и др). При полимеризации получают полиэтилены высокого и низкого давления, отличающиеся степенью кристалличности и механической прочностью. Так прочность изменяется от 14 до 30 МПа, а относительное удлинение от 600 до 400%. Полиэтилен стоек к действию кислот и щелочей.

Фторопласт представляет собой классический пример результата целенаправленных исследований по созданию нового материала с заданными свойствами. Поскольку большинство созданных полимеров имело углеводородную структуру, то за исходную основу был принят тоже углеводород — газ метан  $\text{CH}_4$ . Химикам было ясно, что для создания химически стойкого материала нужно соединить в полимере углерод с фтором, но сразу воздействовать на метан фтором нельзя из-за его активности: он рвет все связи реагента “оголяет” его, разрушает молекулы.

Возможный продукт  $\text{CF}_4$  бесперспективен для полимеризации. Поэтому полу-

чение тетрафторэтилена:  $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$  исходного продукта для полимера начинают с

реакции воздействия хлора на исходный продукт:



Действие плавиковой кислоты  $\text{HF}$  превращает хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ) в дифторхлорметан ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), две молекулы которого и образуют тетрафторэтилен, реакции типа конденсационных идут с выделением  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ . Полимеризация же с образованием фторопласта идет без выделения промежуточных продуктов при высоком давлении в присутствии катализатора ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Симметричность строения молекул и высокая химическая чистота обеспечивают хорошие электрические ха-

рактеристики в диапазоне частот до 10 ГГц. Большая энергия химической связи между атомами С и F обеспечивает большую нагрево- и холодостойкость, нулевую гигроскопичность. Металлические детали, длительное время находящиеся в контакте с кислотами и щелочами покрывают фторопластовой пленкой. Сплошность пленки проверяется пробоем пленки при напряжении 10 кВ, толщина пленки — выборочно, для чего изделие помещается в кислоту (стальное) или щелочь (алюминий). Металл растворяется, а пленка фторопласта контролируется. Фторопласт широко применяется в технике высоких частот, включая СВЧ (ВЧ-конденсаторы, изоляция, покрытие монтажных проводов, когда требуется высокая нагревостойкость, радиационная стойкость, нагреватели растворов кислот и щелочей и др.).

У полярных линейных полимеров сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация, поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами и повышенными диэлектрическими потерями, особенно на высоких частотах. Распространенными материалами этой группы являются поливинилхлорид (ПХВ), полиэтилентерефталат (лавсан), полиметилметакрилат (органическое стекло) и полиамидные смолы (капрон). Усредненные параметры этих материалов:  $\varepsilon = 3 \dots 6$ ;  $\rho_v = 10^{11} \dots 10^{14}$  Ом·м;  $\operatorname{tg}\delta(f = 10^6 \text{ Гц}) = 0,01 \dots 0,06$ ;  $E_{\text{пр}} = 15 \dots 50$  МВ/м. ПХВ — твердый продукт полимеризации винилхлорида  $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCl}$  состава  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ . Более сложный состав лавсана и капрона, например, цепочка капрона:



ПХВ — пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов вследствие высокой технологичности наложения изоляции, пленки из лавсана — несущая основа лент магнитной записи, высокопрочный термопластичный капрон широко применяется в производстве конструкционных деталей (корпусы, каркасы), на основе полиамидных смол изготавливаются эмаль, лаки.

Композиционные порошковые пластмассы и слоистые пластики. Изделия из композиционных порошковых пластмасс изготавливаются методом горячего прессования или литья под давлением. Состав композиции: связующее (различные смолы), наполнитель (древесная мука, отходы хлопчатобумажной промышленности, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т.д.), пластификаторы, красители. Наполнитель не только удешевляет пластмассу, но и увеличивает механическую прочность, улучшает электрические свойства (кварцевая мука, тальк). Большинство органических смол обладает низкой теплостойкостью, горючестью, старением под действием световых лучей, склонностью к обугливанню. Одним из направлений целенаправленных исследований в области получения новых материалов с заданными свойствами являются исследования по созданию кремнийорганических полимеров, смол. Хотя в природе Si в соединениях встречается часто в виде полимерных веществ, создание синтетических кремнийорганических полимеров началось только в 40-е годы. Si в таблице Менде-

леева находится в одной группе с углеродом и должен обладать похожими химическими свойствами (тоже четырехвалентен, окислы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и т.д.). Si — важнейший полупроводниковый материал (см. ч.I, раздел 2), монокристалл  $\text{SiO}_2$  — пьезоэлектрик. Si является составной частью сталей и других сплавов, т.к. повышает их прочность, коррозионную стойкость, жидкотекучесть.  $\text{SiO}_2$  используется в керамической и стекольной промышленности, но нас в данном случае интересует наличие двух двойных связей  $\text{O} = \text{Si} = \text{O}$  — предпосылки для образования полимера, образования макромолекул, цепи которых построены из атомов Si и O. Соединения называются кремнийорганическими, т.к. в состав молекул входят органические радикалы R ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и т.д.) — алкилы. В основе — силоксанная

группа  $-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}-\text{O}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}-$ . Кремний имеет на внешней орбите тоже 4 электрона, но они более удалены от положительного ядра, чем у углерода, и связь их с ядром слабее, кислород же достраивает за счет этих электронов свою наружную оболочку до 8 электронов. Это обеспечивает большую энергию связи силоксанной группы и нагревостойкость соединения. Исходные вещества для поликонденсации образуются в результате гидролиза углеводородов алифатического ряда ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,...), силанов ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,...). Предварительно силаны хлорируются подобно хлорированию метана при получении фторопласта. В результате гидролиза образуются алкилы. При полимеризации образуются цепочки



Кремнийорганические полимеры сочетают высокую теплостойкость кварца ( $200 \dots 400^\circ\text{C}$ ) и эластичность органических полимеров с высокой хладостойкостью ( $-70^\circ\text{C}$ ) и влагостойкостью. Они химически инертны, противостоят длительному воздействию солнца и озона. Продолжительность жизни изделий из них на порядок выше изделий из обычных органических полимеров, электрические характеристики при колебаниях температур практически не меняются (изоляция, смазка, герметики, заливочные компаунды и т.д.). Основные электрические характеристики силиконов:  $\rho_v = 10^{12} \dots 10^{14}$ ;  $\varepsilon = 2,6 \dots 4,0$ ;  $\text{tg}\delta = 10^{-4}$ ;  $E_{\text{пр}} = 30 \dots 80$  МВ/м. Применение композиционных пластмасс (КП) в электронике очень широкое: электроизоляция, конструкции (корпуса, панельки, щитки и т.д.). Разновидностью КП являются слоистые пластики (гетинакс, текстолит, стеклотекстолит), в частности печатные платы (ПП). ПП являются типовыми несущими конструкциями радиоэлектронной аппаратуры и представляют собой слоистую структуру, в состав которой входят диэлектрическое основание и печатные проводники (медная фольга). Основания ПП изготавливают из слоистых пластиков (композиций), состоящих из волокнистого листового наполнителя — бумаги (гетинакс), ткани

(текстолит), стеклоткани (стеклотекстолит), пропитанного полимерными связующими. Параллельное расположение слоев наполнителя обеспечивает высокие механические характеристики, а полимерное связующее — высокое удельное электрическое сопротивление, электрическую прочность и малую величину  $\text{tg}\delta$ . Наиболее дешевый материал — гетинакс, недостаток его — повышенное влагопоглощение (1,5...2,5%). Толщина 1...3 мм, пропиточный материал — фенольно-формальдегидная смола (ФФС), выдерживает кратковременный нагрев (5...7 с) до 260°C. Текстолит обладает высокими механическими характеристиками, выпускаются не только листы, но и плиты до 50 мм толщиной. Стеклотекстолиты обладают наиболее высокой механической прочностью, теплостойкостью и минимальным влагопоглощением. Они стабильны по размерам, электрические свойства не изменяются при колебаниях температур и влажности, износоустойчивы. Связующими могут быть фенолформальдегидные, эпоксидные (содержат эпоксидную

группу  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ ) или кремнийорганические смолы. Выпускаются десятки марок

стеклотекстолитов (нагревостойкие, тропикостойкие, гальваностойкие, огнестойкие и др.). Обычно марки фольгированного стеклотекстолита облицованы медной фольгой толщиной 35...50 мкм, для специальных целей толщина фольги может быть 5 мкм или выпускается стеклотекстолит с адгезионным слоем. Для этого слоистый пластик содержит мелкодисперсные частицы металлов (Ag, V), служащие центрами кристаллизации при химическом меднении.

#### Качественные свойства ПП:

1) прочность. ПП не только диэлектрическое основание, но и несущая конструкция. Особая роль при определении прочностных характеристик — размерный фактор. При увеличении толщин свыше 1,5 мм (хуже условия полимеризации при отверждении, затруднен теплоотвод) удельная прочность уменьшается. Стеклопластик больших габаритов имеет малую вибропрочность;

2) нагревостойкость ПП определяется по отсутствию вздутий, расслаивания, отклеивания фольги, которые могут происходить при пайке. Критерием является время в секундах, в течение которого не происходит таких дефектов при температуре 260°C. Минимальная нагревостойкость 5 с, у хороших марок — 20с;

3) стабильность размеров — изменение длины при смене температур, когда вся плата прогревается до 120°C (техпроцесс пайки). ТКЛР стеклотекстолита ( $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) примерно в два раза меньше, чем у Сц, при больших размерах плат возможен разрыв фольги или отслоение; возможно также коробление ПП;

4) электрическая прочность ПП анизотропна (в продольном направлении в несколько раз выше). Причина — анизотропия материала, наличие микротрещин, с увеличением толщины величина  $E_{\text{пр}}$  уменьшается, например, для плат 0,5 и 10,0 мм  $E_{\text{пр}}$  будет 30 и 10 МВ/м. При напряжении 50 В минимальное расстояние между соседними проводниками ПП 0,3мм, при напряжении 175 В — промежуток 0,8 мм; для напряжения 500 В печатный монтаж невозможен. Рассмотренные ма-

териалы непригодны для СВЧ-техники. В этом случае применяются печатные платы на термопластах, в первую очередь фторопласт, армированный стеклотканью и фольгированный с двух сторон. Он нагревостоек ( $T = 520 \text{ K}$ ),  $\text{tg}\delta = 0,0007$  при частоте  $10^{10}$  Гц, толщина листов 0,5 мм. Применяется и фольгированная по-

лиимидная пленка (содержит имидную группу  $-\text{R}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N} \\ \diagup \text{CO} \end{array} -$ , где  $\text{R}_6$  — бензольный

радикал). Полиимидная пленка выдерживает температуру  $300^\circ\text{C}$  в течение 1000 часов, а  $400^\circ\text{C}$  — до 6 часов. При температуре  $200^\circ\text{C}$   $\text{tg}\delta = 0,0006$ . Полиимид используется для многослойных плат, т.к. позволяет изготавливать переходные отверстия  $\varnothing \leq 0,1$  мм. Необходимо отметить, что фторопласт и полиимид на порядок дороже стеклотекстолита.

Эмали, лаки, компаунды. Общая черта синтетических материалов — способность образовать прочную, твердую защитную пленку на поверхности изделий. При их применении создается возможность бескорпусной герметизации элементов электроники небольших размеров. При этом оболочка непосредственно примыкает к поверхности твердотельного активного прибора и поэтому необходимо учитывать возможные физико-химические процессы, влияющие на работоспособность защищаемых элементов, особенно чувствительны к этому полупроводниковые приборы. Иногда эти материалы применяются для пропитки моточных изделий (пропиточные лаки, компаунды).

Лаки — растворы пленкообразующих веществ (смолы), которые после нанесения пленки и испарения растворителя в результате химических реакций полимеризации и поликонденсации отверждаются, образуя твердое покрытие. Лаки, требующие для образования пленки нагрева больше  $70^\circ\text{C}$  называются лаками горячей (печной) сушки, они как правило более высококачественны, это чаще всего лаки на эпоксидной основе, как отвечающие большинству требований (хорошая адгезия, стойкость к термоударам и нагреву во влажной атмосфере, надежная защита и т.д.). Качество лаковых покрытий определяется толщиной наносимого слоя, чем тоньше, тем плотнее покрытие (15...75 мкм). Покрытия свыше 100 мкм неэффективны, т.к. их отверждение сопровождается образованием пор (капилляры диаметром до 10 мкм). Наиболее эффективный лак — ПФ-525 (фторсодержащий), недостаток его — большое время сушки (1...2 часа).

Эмали — пигментированные лаки. Пигмент — тонкоразмолотый порошок (поверхность  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обычно это окислы металлов (например, сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Пигментация делает прозрачный лак непрозрачным. При наполнении металлическим порошком (Cu, Ag, Au) получают электропроводные эмали (толстопленочные ГИС, экраны). Обычно содержание порошка в эмали — 100...150 % от массы пленкообразователя. Из-за двухкомпонентного состава разрушение эмалей происходит быстрее, чем чистого лака. Необходимо также отметить пожароопасность растворителей лаков и эмалей. Поэтому технологичнее оказываются водно-эмульсионные эмали, например ВАС № 980, а также эмали с низкой концентраци-

ей растворителя (ЭП-974, концентрация растворителя 10 % по сравнению с эмалью ЭП-91–60 %).

Компаунды — смеси смол с различными добавками, не содержащие летучих компонентов (растворителей). Они отверждаются без выделения газов, что обеспечивает отсутствие пористости даже в толстых слоях, высокую химическую стойкость и электрическую прочность. В большинстве случаев полимеризующаяся составляющая — ФФС, эпоксидные и кремнийорганические смолы, сложные полимеры из этих же компонентов. Например, для герметизации заливкой применяется компаунд ЭК-23 (отверждение при 350 К 30 минут) и компаунды ЭК-23А, ЭК-39, ЭК-41(огнестойкий) на его основе. Компаунды могут быть и твердыми (степень полимеризации повышена) – порошки, таблетки, гранулы. Они наносятся (метод “окукливания”), уплотняются вибрацией и отверждаются (ЭК-43) при температуре 100°С или при комнатной температуре (ЭК-91, ЭК-93). Недостаток последних — низкая жизнестойкость. Недостаток эпоксидных компаундов — их жесткость и деформация защищаемого элемента при полимеризации. Основой эластичных компаундов являются кремнийорганические (КМ-9, ПДИ-21) компаунды. Эластичный компаунд КМ-9 является и прозрачным (защита печатных плат с возможностью визуального контроля оптоэлектронных приборов). По сравнению с силикатными защитными материалами полимеры легко повреждаются механически, твердость их мала. На основе полимеров изготавливаются и клеи и адгезивы. Как правило, клей пригодный для металлов пригоден и для неметаллов, но обратное утверждение неверно. Универсальными клеевыми материалами являются клеи на эпоксидной основе; ФФС и кремнийорганические смолы составляют основу клеев для неметаллических материалов. Особое значение в технологии изделий электроники имеют тепло- и электропроводные клеи (крепление кристаллов ИС, выводы к контактными площадкам). Высокая технологичность этого способа коммутации объясняется исключением из процесса операции пайки, неизбежно вызывающей термоудар, а также возможностью нагрева изделия при последующей обработке до температур 400°С без разрушения клеевого соединения. Вследствие невакуум-плотной природы полимеров, тонкодисперсная медь быстро окисляется, поэтому в компаундах применяются в основном благородные металлы, а также посеребренный графит. Например, клей АС-40В имеет  $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , коэффициент  $\lambda = 4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , выдерживает 10 термоциклов с перепадом от 210 до 720 К. Выбор марки клея — сложная задача: для склеивания пластмасс когда требуется эластичность, применяются клеи на кремнийорганической основе, различные материалы склеиваются двумя разными клеями (два подслоя). Оптимальная толщина клеевого соединения 0,1...0,2 мм.

### 5.3. Активные диэлектрики

Сегнетоэлектрики — это диэлектрики спонтанной поляризации в определенном интервале температур, обладают сверхвысокими значениями  $\epsilon$  (до 8000 и более) и резкой зависимостью этих значений от температуры и напряженности внешнего источника. Эти свойства используются в устройствах на основе сегне-

токерамических материалов. Типичным материалом этой группы является титанат Ва ( $\text{BaTiO}_3$ ). На основе сегнетокерамики создаются вариконды — нелинейные диэлектрические конденсаторы, емкость которых резко изменяется при изменении воздействующих на них переменных и постоянных электрических напряжений. Основной кристаллической фазой в таких материалах являются твердые растворы системы  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  или  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ . Свойства сегнетокерамики для варикондов — табл. 5.5.

Основными характеристиками варикондов являются: точка Кюри  $T_K$ ;  $\epsilon_H$  — начальная диэлектрическая проницаемость в слабом переменном электрическом поле (2...5 кВ/м); коэффициент нелинейности по переменному полю  $K_{\sim} = \epsilon_{\max}/\epsilon_H$ , где  $\epsilon_{\max}$  соответствует  $E_{\max}$ ;  $K_{\sim}$  — коэффициент реверсивной нелинейности по постоянному полю. При повышении содержания  $\text{BaTiO}_3$  температура  $T_K$  повышается. Сегнетокерамика применяется и для изготовления обычных конденсаторов. Изменением концентраций компонентов в твердом растворе можно регулировать значение  $\epsilon$ , смещать температуру  $T_K$ , изменять нелинейность поляризации и т.д. Можно получить также сглаженные температурные зависимости  $\epsilon$ . Например, в материале Т-900 (твердый раствор  $\text{SnTiO}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) величина  $\epsilon$  от температуры практически не зависит.

Свойства сегнетокерамики для варикондов

Материал	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_n$ при $20^\circ\text{C}$	$K_{\sim}$	$E_{\text{max}}$ , кВ/м	$K_{\sim}$	$\text{tg}\delta$ при $20^\circ\text{C}$
ВК-1	75	2300...2500	6...8	150...200	$\geq 2$	0,020
ВК-2	75	2000...2500	15...20	120...150	$\geq 2$	0,010
ВК-3	25	10000...2000 0	1...2	50...100	$\geq 8$	0,030
ВК-4	105	1800...2000	12...16	250...300	$\geq 2$	0,015
ВК-6	200	400...500	20...50	500...600	—	0,030

Пьезоэлектрики — кристаллические диэлектрики, не имеющие центра симметрии, с помощью которых можно преобразовать электрические сигналы в механические и наоборот. Между поверхностной плотностью заряда  $q$ , образующегося при прямом пьезоэффекте и механическими напряжениями  $\sigma$  существует прямо пропорциональная зависимость  $q = d\sigma$ , причем знаки заряда зависят от направления механических воздействий (растяжение — сжатие). Относительная деформация  $u$  находится в такой же зависимости с напряженностью электрического поля  $E$  при обратном пьезоэффекте:  $u = dE$ , а знак деформации (сжатие — растяжение) определяется направлением вектора  $E$ . Модуль  $d$  для обоих случаев одинаков. Материалы — пьезоэлектрические кристаллы и пьезокерамика, в том числе все сегнетоэлектрики. Обычная сегнетокерамика (изотропный материал) не обладает пьезосвойствами, для придания ей пьезосвойств, керамику поляризуют: выдерживают в нагретом состоянии в сильном постоянном электрическом поле. При этом керамика превращается в анизотропное тело, обладающее устойчивой остаточной поляризованностью  $P_0$ , направление которой определено поляризующим полем. Пьезокерамические материалы по назначению делят на классы.

1. Материалы для высокочувствительных пьезоэлементов в режиме слабых сигналов, когда определяющим является величина пьезомодуля  $d$ .

2. Материалы для сильных электрических полей и высоких механических напряжений. Здесь важна малая величина  $\text{tg}\delta$  и высокая механическая добротность  $Q_M$ .

3. Материалы с повышенной стабильностью резонансных частот во времени и при колебаниях температур, для них также важна добротность.

4. Материалы для высокотемпературных пьезоэлементов ( $T_K > 300^\circ\text{C}$ ). В табл. 5.6 приведены параметры промышленных пьезокерамических материалов, их подразделяют на 3 типа: А — материалы типа титаната бария (ТБ-1, ТБК-3, ТБКС), Б — материалы цирконата-титаната свинца (ЦТС), В — материалы ниобатной системы. Пьезомодуль измеряется в пКл/Н ( $1 \text{ пКл/Н} = 10^{-12} \text{ Кл/Н}$ ), если направление поляризации  $P_0$  принять за ось 3, то пьезоэффект вдоль этой оси характеризуется пьезомодулем  $d_{33}$ , а  $d_{31}$  — в перпендикулярной к этому направ-

лению плоскости. Вследствие высоких значений  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  и малых  $Q_m$  пьезокерамику нецелесообразно использовать на частотах выше 10 МГц. На ВЧ и СВЧ применяют монокристаллические пьезодатчики, в основном — кварц. Кристалл кварца — шестигранная призма, увенчанная двумя пирамидами (рис. 5.17).

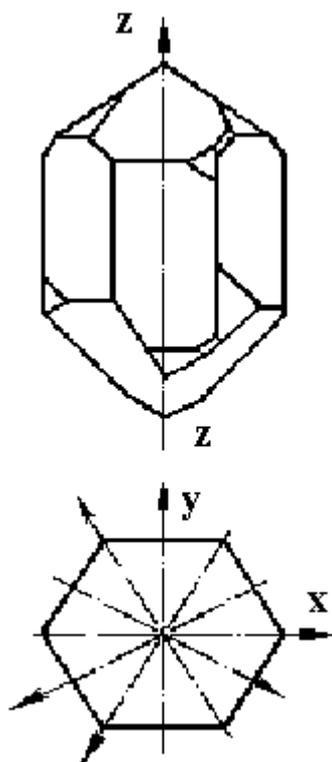


Рис.5.17.Кристалл  
правого кварца и его  
оси

Для оценки свойств кварца используют прямоугольную систему координат, при этом оптическая ось  $Z$  проходит через вершины пирамид. Три оси  $X$  проходят через вершины шестиугольника в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$  (электрические оси). Три оси  $Y$ , проходящие перпендикулярно сторонам шестиугольника, называют механическими. Синтетические кристаллы кварца отличаются очень высокой механической добротностью ( $5 \cdot 10^4 \dots 10^7$  и выше), малыми  $\text{tg}\delta$  ( $< 2 \cdot 10^{-4}$ ) и  $\epsilon$  (4,52...4,63), что обеспечивает работоспособность пьезоэлементов на высоких частотах, хотя пьезомодули кварца невелики ( $d_{11} = 2,31 \text{ пКл/Н}$ ,  $d_{14} = 0,7 \text{ пКл/Н}$ ),  $d_{11}$  — пьезомодуль вдоль оси  $X$ ,  $d_{14}$  — в плоскости, перпендикулярной оси  $X$ . Значение коэффициента  $k = 0,1$ . Кристаллы кварца представляют комбинацию пяти простых фигур — призм и ромбов, имеют сложную огранку, делятся на правые и левые.

Таблица 5.6

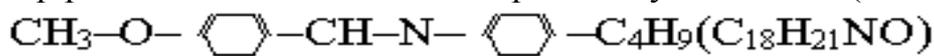
## Параметры пьезокерамических материалов.

Марка	Класс	T <sub>к</sub> , °С	ε	tgδ	Пьезомодули, пКл/Н		Коэф. механич. связи, к	Q <sub>м</sub>
					- d <sub>31</sub>	d <sub>33</sub>		
ТБ-1	I	120	1400	0,010	45...78	100...190	0,20...0,36	100...300
ТБК-3	II	105	1200	0,020	43	77	0,25	> 360
ТБКС	III	106	450	0,002	27	77	0,25	> 350
ЦТС-19	I	290	1400	0,030	119	282	0,47	70
ЦТС-21	IV	410	550	0,020	27	67	0,20	100
ЦТС-22	III	330	800	0,020	50	100	0,20	> 400
ЦТС-23	II	280	1050	0,007	100	200	0,43	> 200
ЦТС-300	III	330	1100	0,003	95	280	0,43	500
НБС-1	II	265	1600	0,020	67	167	0,28	150
НБС-3	III	270	1800	0,025	40	100	0,20	> 300
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )N bO <sub>3</sub>	IV	420	420	0,013	49	160	0,45	240

Это предоставляет возможность вырезать из одного кристалла срезы с самыми разнообразными свойствами — пьезомодулями, добротностью, частотой колебаний, температурным коэффициентом и т.д. Некоторые срезы имеют специальные названия: “срез Кюри”, X-срез. Получение синтетических монокристаллов кварца — длительный процесс. Эффективные расплавные методы для кварца неприменимы из-за высокой вязкости расплава (см. раздел 5.2) и затвердевания в аморфном состоянии. Поэтому основным способом является гидротермальный — кристаллизация  $\text{SiO}_2$  из содовых растворов при повышенных температурах 350...400°C и давлениях ( $10^7 \dots 10^8$  Па, несколько сот атмосфер) в автоклавах.

Даже в этих условиях из-за низкой растворимости  $\text{SiO}_2$  в соде процесс идет очень медленно, ~ 0,5 мм в сутки и выращивание крупного кристалла длится до полугода. Пьезоэлементы конструктивно не сложны (пластины, бруски) с нанесенными контактами, технология их состоит из небольшого числа операций: резка, шлифовка, металлизация. Кварц используется для стабилизации частоты (от 1 кГц до 200 МГц), генерации и приема ультразвука, измерения давлений, из него изготавливаются высокочастотные и стабильные резонаторы и фильтры. Стандарты частоты на кварцевых пластинах обеспечивают суточное отклонение  $\leq 10^{-12}$  % от номинала. По добротности и коэффициенту К кварц превосходит только монокристаллические ниобат и титанат Li ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTiO}_3$ ), но эти материалы дороже, они применяются в интегральной оптике (раздел микроэлектроники).

Жидкие кристаллы (ЖК) — такие вещества, которые находятся в промежуточном (мезоморфном) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллом. Они текучи как жидкость, но и анизотропны как кристаллы (оптическая анизотропия). Силы вызывающие анизотропию, очень малы — это принципиальная основа сильной зависимости от внешних факторов (электрическое поле, температура и др.). Эта зависимость открывает богатые возможности при разработке индикаторных устройств; со второй половины 80-х годов 8,5 из 10 индикаторов — жидкокристаллические. Специфика ЖК заключается в ограниченном температурном интервале  $\Delta T_{\text{жк}} = (T_{\text{жидк}} - T_{\text{кр}})$  — рабочий интервал мезофазы. ЖК-состояние образуют в основном органические соединения с удлиненной палочкообразной формой молекул, это соединения ароматического ряда (содержат бензольное кольцо), например p — метоксибензилиден — p'-n — бутиланилин (МББА):



и ЭББА ( $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ ), интервал  $\Delta T_{\text{жк}}$  которых включает и комнатную температуру.

По признаку общей симметрии ЖК подразделяются на смектические (рис. 5.18, а), нематические (рис. 5.18, б) и холестерические (рис. 5.18, в).

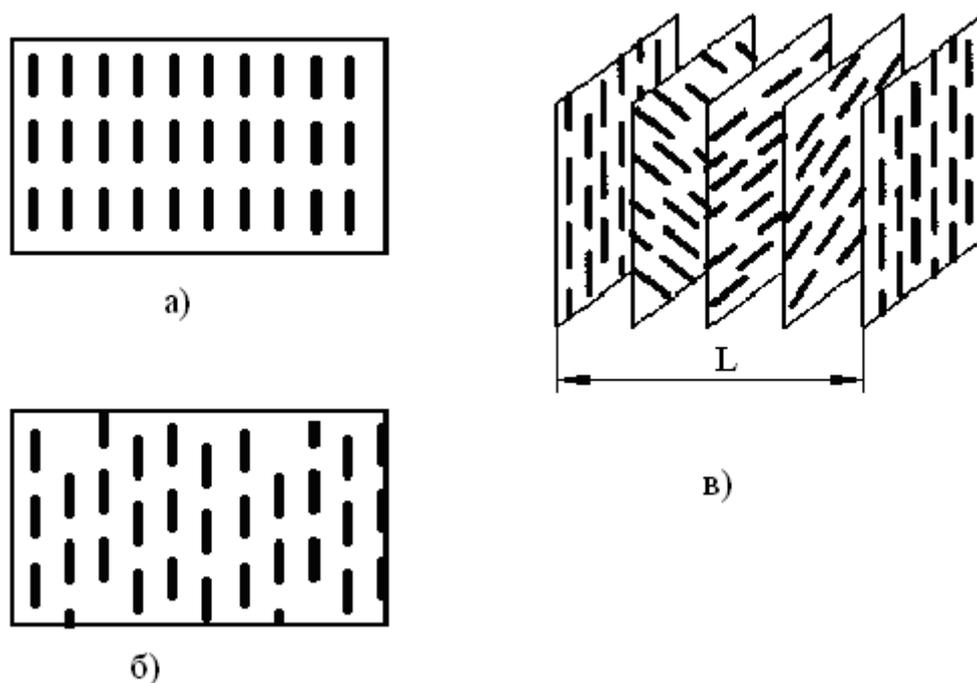


Рис.5.18. Схематическое изображение строения жидких кристаллов: а) смектические; б) нематические; в) холестерические

В нематической фазе длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления (нематического директора), однако центры тяжести молекул расположены беспорядочно вдоль этого направления.

В холестерической фазе вся структура закручена по спирали вокруг оси, перпендикулярной молекулярным осям. Для управления световым лучом и для визуального отображения информации практический интерес представляют электрооптические эффекты в нематических ЖК. Важными характеристиками нематических ЖК являются оптическая и диэлектрическая анизотропии:

$$\Delta n = n_{11} - n_1, \Delta \epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_1,$$

где  $n_{11}$  и  $n_1$  — показатели преломления для световой волны, электрический вектор которой параллелен, либо перпендикулярен направлению ориентации молекул;  $\epsilon_{11}$  и  $\epsilon_1$  — соответствующие диэлектрические проницаемости. По знаку  $\Delta \epsilon$  различают положительную (дипольные моменты направлены вдоль молекулярных осей) и отрицательную (моменты направлены поперек осей) анизотропии. В сильных электрических полях молекулы нематиков с положительной диэлектрической анизотропией принимают гомеотропную ориентацию (в направлении поля). В типичных случаях  $\Delta n = 0,3$ ; однородно ориентированные нематические структуры ведут себя подобно оптически положительным одноосным кристаллам.

При создании устройств отражения информации на ЖК наиболее широкое применение находят эффект динамического рассеяния света и полевой «твист»-эффект (раскрутка нематической фазы). Последний потребляет мощность на два порядка меньше ( $10^{-6}$  Вт/см<sup>2</sup> по сравнению с  $10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>). Это на много порядков ниже, чем в светодиодах, электромониторах и других индикаторных устройствах. Полевой «твист»-эффект проявляется в ЖК с положительной диэлектрической анизотропией. Внутренние стенки стеклянных подложек имеют следы обработки: нижняя вдоль рисунка (рис.5.19,а), а верхняя — поперек.

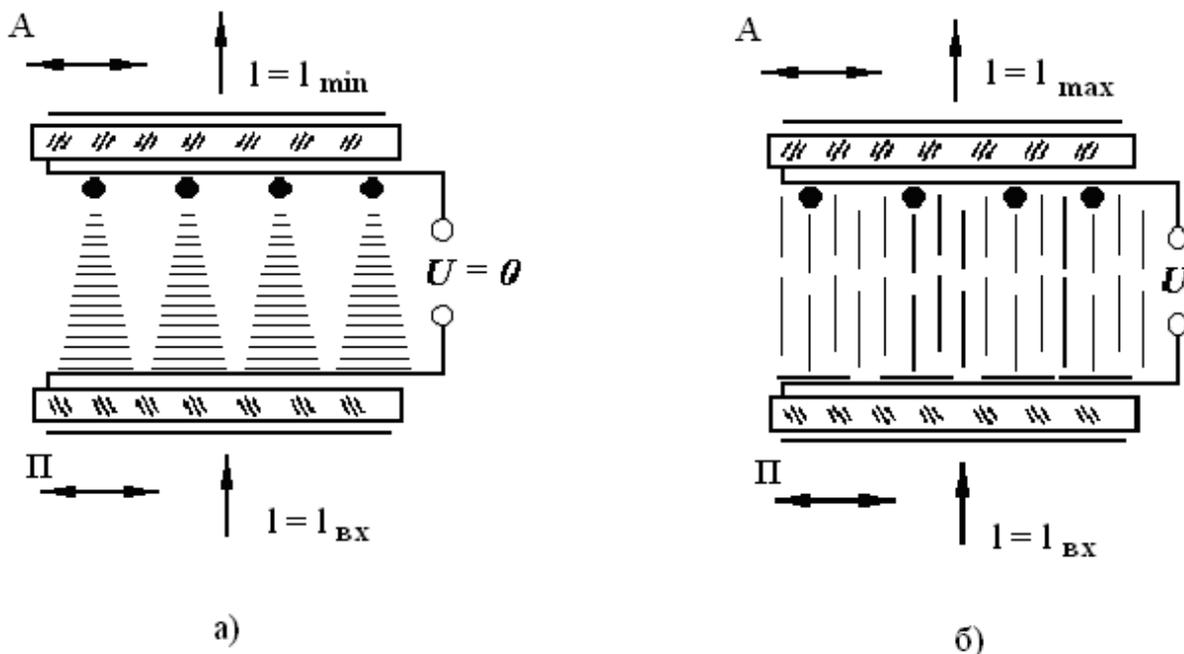


Рис.5.19.Схема «твист»-эффекта в нематических жидких кристаллах:  
а)исходное состояние ячейки ( $U = 0$ );  
б)возбужденное состояние ( $U > U_{\text{пор}}$ );  
двухнаправленные стрелки указывают направление поляризации света в поляроидных пластинах

На рисунке гомогенная винтовая структура изображена в виде клиньев как совокупность проекций удлиненных молекул на плоскость чертежа. В результате слой ЖК становится оптически активным, способным поворачивать плоскость поляризации входящего света интенсивностью  $I_{\text{вх}}$  на  $90^\circ$ . Толщина  $\delta$  слоя ЖК очень мала, порядка 5...15 мкм, от нее зависит потребляемая мощность. На внутренних стенках выполняются прозрачные электроды ( $\text{SnO}_2$ ). При наложении внешнего поля с напряжением несколько большим порогового ( $U_{\text{пор}} = 10...30$  В), за счет положительной диэлектрической анизотропии происходит раскручивание спиральной структуры и ориентация молекул по направлению поля (рис. 5.19, б),

оптическая активность текстуры исчезает. Помещая на входе и выходе ячейки поляридные пластины (поляризатор П и анализатор А) преобразуют модуляцию поляризации света в амплитудную. Изменением напряжения на электродах можно регулировать светопропускание ячейки (интенсивность I выходящего света, рис. 5.19, б). Для получения цветных изображений в ЖК вводят молекулы красителя тоже палочкообразной формы, которые ориентируются параллельно молекулам мезофазы за счет упругого взаимодействия. Индикаторы на ЖК хорошо совместимы с ИС по рабочим параметрам и конструктивному исполнению, просты в изготовлении и дешевы.

#### 5.4. Технология нанесения тонких пленок

Тонкие пленки широко используются в полупроводниковых и гибридных ИС для создания проводниковых соединений, резисторов, конденсаторов и изоляции между элементами и проводниками. Помимо требуемых электрофизических параметров от них требуется хорошая адгезия к диэлектрической подложке, к ранее нанесенной пленке, к Si или SiO<sub>2</sub> в полупроводниковой микросхеме. При недостаточной адгезии сначала наносится тонкий адгезионный подслой, обеспечивающий прочную связь материала с пленкой. Для предотвращения повреждений при колебаниях температур желательное совпадение ТКЛР пленки и материала.

Термическое вакуумное испарение. Наносимое вещество вместе с подложками помещается в вакуум-камеру. Скорость испарения и роста пленки определяется температурой, которая должна быть оптимальной: слишком низкая препятствует миграции по поверхности и ведет к неравномерности пленки, слишком высокая вызывает обратное испарение осажденной пленки. Обычно  $T_{\text{опт}}$  — такая температура, при которой давление паров вещества 1,3 Па, подложка нагревается до температуры 200...400°C, вакуум  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  Па обеспечивает чистоту пленок, время осаждения (от нескольких секунд до минут) регулируется заслонками, прекращающими доступ вещества к подложкам. Применяется в основном для чистых материалов, т.к. в сплавах и растворах компоненты имеют разные температуры испарения.

Распыление ионной бомбардировкой. Процесс производится в вакуум-камере заполненной инертным газом (Ar), в котором возбуждается газовый разряд. Возникающие положительные ионы бомбардируют распыляемый материал (мишень), выбивая из него атомы (молекулы), осаждаемые на подложках. Выбитые атомы на пути к подложке рассеиваются атомами аргона, это уменьшает скорость, но увеличивает равномерность осаждения на подложке. Время измеряется минутами иногда часами, регулируется напряжением на электродах. Этот метод позволяет получать диэлектрические пленки, соединения и сплавы, строго выдержанные по составу, лучшую восприимчивость свойств. Разновидности способов нанесения тонких пленок:

1. Катодное распыление. Распыляемый материал (проводник), является катодом (1, рис.5.20). На заземленном аноде 2 располагаются подложки 3. Давление

газа в камере 4 составляет  $1 \dots 10$  Па; на катод подается напряжение  $2 \dots 5$  кВ, возникает газовый разряд. Ионы электронно-ионной плазмы, ускоряясь, выбивают из катода электроны и атомы, последние диффундируя через газ оседают на подложках. При реактивном катодном распылении в камеру вводят в небольшом количестве газ (кислород). Например, при материале катода Ta или Si, можно получить диэлектрические пленки  $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ . Из-за низкого вакуума пленки могут быть загрязнены.

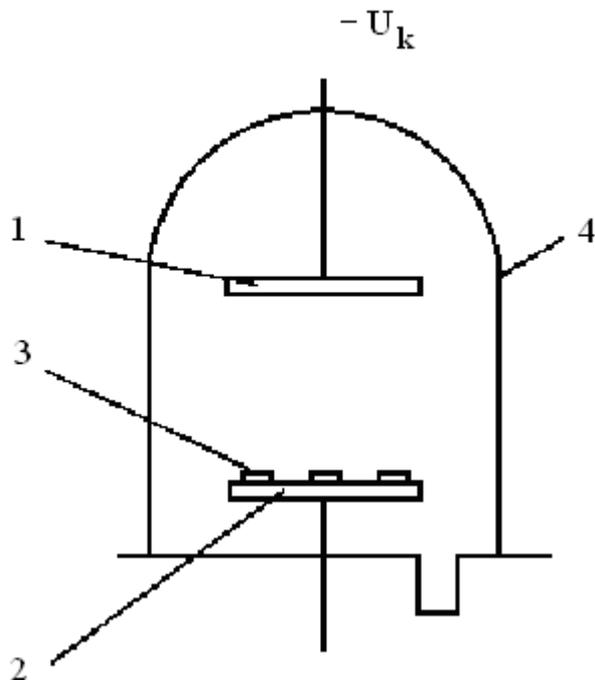


Рис.5.20.Схема катодного распыления

2. Ионно-плазменное напыление. Давление в камере  $10^{-2}$  Па, как следствие загрязнения пленок меньше. Схема установки — рис. 5.21. В нижней части вакуум-камеры 1 расположен вольфрамовый катод 2, а в верхней — анод 3 (положительное напряжение  $\sim 100$  В). На мишень 4 подается высокое ( $2 \dots 3$  кВ) отрицательное напряжение, напротив расположена подложка 5 с нагревателем 6. Для увеличения концентрации ионов создают магнитное поле (от катода к аноду) и электроны движутся к аноду не по прямой, а по спирали, образуя больше ионов для бомбардировки мишени. Степень ионизации газа при этом на  $1 \dots 2$  порядка выше. Перед началом напыления производится ионная очистка поверхности подложки и мишени (ионное травление). Очистка способствует чистоте пленок и улучшает адгезию (ионы с низкой энергией, ударяясь о поверхность, удаляют загрязнения). Способ дает возможность напыления через металлический трафарет (чего лишен способ катодного напыления) и обеспечивает равномерность слоя.

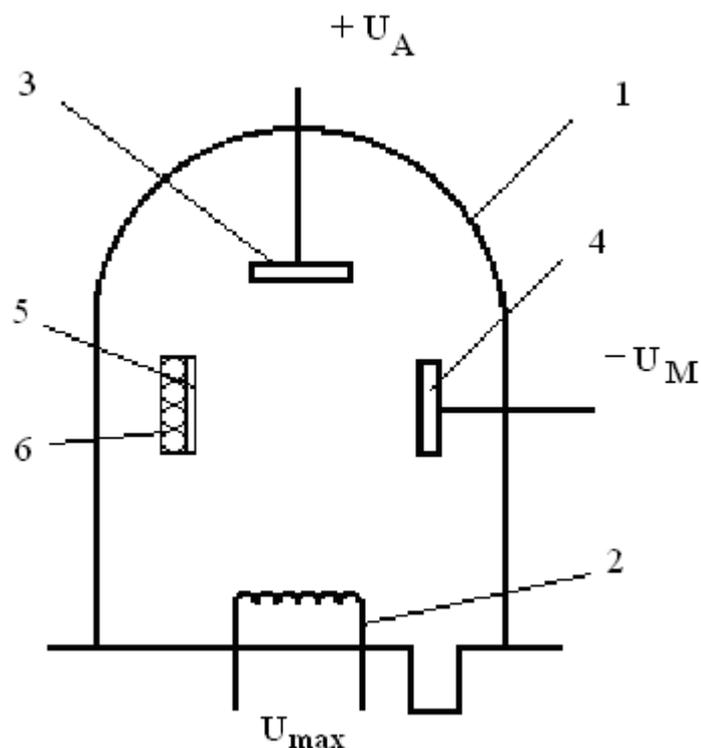


Рис.5.21.Схема ионно-плазменного напыления

3. Высокочастотное распыление. Способы 1) и 2) применимы для металлических и полупроводниковых материалов. В случае диэлектрической мишени попадающие на нее положительные ионы не могут нейтрализоваться электронами, в результате потенциал мишени повышается и процесс прекращается. Поэтому для распыления диэлектрической мишени необходимо периодически менять знак потенциала на ней. В установке рис.5.21 это достигается тем, что мишень 4 представляет собой диэлектрический слой, нанесенный на металлическую пластину, на которую помимо постоянного подают переменное ВЧ-напряжение (13,56 МГц) большой амплитуды: при отрицательном напряжении мишень бомбардируется положительными ионами и распыляется, при положительном — на мишень поступает поток электронов, нейтрализующих заряд ионов (энергии электронов малой массы не хватает для распыления). Устройства ВЧ-распыления не всегда строятся по типу трехэлектродных (катод-анод-мишень), распространены и более простые двухэлектродные установки типа представленной на рис.5.20, где на мишень 1 подают ВЧ-напряжение, вызывающее ВЧ-разряд. Для увеличения длины пути электронов и концентрации генерируемых ими ионов прикладывают магнитное поле по направлению оси разряда. В этом случае можно увеличить вакуум.

Химическое осаждение из газовой фазы. Для получения пленок поликристаллического Si и диэлектриков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в технологии полупроводниковых ИС широко используется осаждение из газовой фазы, которое происходит в результате химической реакции при повышенной температуре в эпитаксиальных или диф-

фузионных установках. Например, нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  получают в результате реакции силана  $\text{SiH}_4$  с аммиаком  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{H}_2$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ , пленки  $\text{SiO}_2$  — окислением силана  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$  при температуре  $200\dots350^\circ\text{C}$  и т.д. Достоинства метода: простота, технологическая совместимость с другими операциями создания ИС (эпитаксия, диффузия), невысокая температура, обеспечивающая отсутствие разгонки примесей в пластинах. Скорость роста — десятые доли мкм в минуту, регулируется температурой и концентрацией реагентов в газе-носителе.

Химическое осаждение из водных растворов. Основано на восстановлении металлов из растворов их солей. Электролитическое осаждение производится в электролитических ваннах, где проводящая подложка является катодом, а анод выполнен из материала осаждаемой пленки. При пропускании электрического тока на катоде осаждается металлическая пленка, толщина которой зависит от тока и времени осаждения. Скорость процесса хорошо регулируется изменением тока, пленки до 20 мкм и более (жесткие выводы бескорпусных полупроводниковых ИС и транзисторов, металлические маски-трафареты и др.). Разновидность метода — анодное окисление (анодирование). Подложка или ранее нанесенная на нее пленка — анод. Выделяющийся у анода кислород взаимодействует с материалом подложки, образуя плотно сцепленную с ней окисную пленку. Таким образом наносятся пленки окислов Ta, Al — пленки тонкопленочных конденсаторов или изолирующих слоев многослойных соединений. Предварительно пленки Ta, Al наносятся вакуумным способом. Процесс можно вести в установках катодного или ионно-плазменного распыления (см. рис. 5.20, 5.21). Анодирование в этом случае осуществляется в плазме газового разряда, содержащей ионы кислорода.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### 3. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Общие понятия, состав и структура, виды магнитных материалов.....	3
3.2. Магнитомягкие материалы (МММ).....	22
3.3. Магнитные материалы специального назначения.....	35
3.4. Магнитотвердые материалы (МТМ).....	51

### 4. ПРОВОДНИКИ

4.1. Электрические свойства и строение.....	60
4.2. Проводниковые материалы высокой проводимости.....	70
4.3. Сверхпроводниковые материалы.....	77
4.4. Металлы и сплавы различного назначения.....	81
4.5. Неметаллические проводящие материалы.....	88
4.6. Технология проводниковых соединений и контактов в полупроводниковых ИС.....	89

### 5. ДИЭЛЕКТРИКИ

5.1. Диэлектрические свойства материалов.....	91
5.2. Пассивные диэлектрики.....	106
5.3. Активные диэлектрики.....	128
5.4. Технология нанесения тонких пленок.....	135