



# ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ

# Металлы и сплавы

Высокой  
проводимости

Ag, Au, Cu, Al, их  
сплавы  
Низкое  $\rho$ , высокие  
прочность,  
коррозионная  
стойкость

Проводники, кабели,  
контакты, обмотки  
трансформаторов



Высокого  
сопротивления

Сплавы меди,  
Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al  
Высокие  $\rho$ ,  
прочность,  
коррозионная  
стойкость

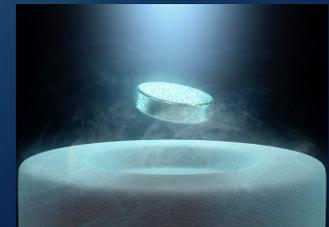
Резисторы, реостаты,  
электронагревательные  
устройства



Сверхпроводники

Сплавы ниобия:  
Nb-Zr  
Nb-Ti  
Nb<sub>3</sub>Sn  
ВТСП: R-Ba-Cu-O  
R – редкоземельные эл-т

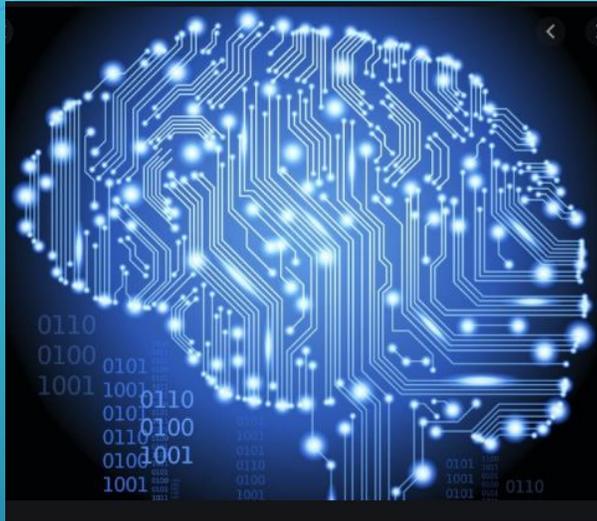
Сверхмощные магниты,  
проводники



## Проводники

Металлы высокой проводимости	Резистивные материалы	Сверхпроводники
$\rho < 5 \cdot 10^{-8}$	$\rho > 3 \cdot 10^{-7}$	$\rho \approx 10^{-18}$
Медь ( $\rho < 1,6 \cdot 10^{-8}$ ), бронзы, латуни	Манганин ( $\rho \approx 4,4 \cdot 10^{-7}$ ) 12% Mn, 3% Ni, 85% Cu $T_{\text{пред}} = 200^{\circ}\text{C}$	Сплавы: Nb-Zr Nb-Ti Nb <sub>3</sub> Sn R-Ba-Cu-O R-редкоземельный элемент
Алюминий ( $\rho < 2,56 \cdot 10^{-8}$ ), $\text{Al} + \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	Константан ( $\rho \approx 5 \cdot 10^{-7}$ ) 40% Ni, 60% Cu $T_{\text{пред}} = 450^{\circ}\text{C}$	
Стали (0,1-0,15%С) ( $\rho \approx 10 \cdot 10^{-8}$ )	Нихромы Fe-Ni-Cr ( $\rho \approx 10-15 \cdot 10^{-7}$ ) $T_{\text{пред}} = 1100^{\circ}\text{C}$	
Золото ( $\rho \approx 2,06 \cdot 10^{-8}$ )	Fe-Cr-Al ( $\rho \approx 10-15 \cdot 10^{-7}$ ) $T_{\text{пред}} = 1000^{\circ}\text{C}$	
Серебро ( $\rho \approx 1,49 \cdot 10^{-8}$ )		

# Металлические проводниковые и резистивные материалы для электроники



## Микропленки

Проводниковые - Au, Ag, Cu, Al

Резистивные – Cr, Ti, Zr, Mo, W, Nb, Re, нихром, сплавы Pt, Ru, Ir, Pd с W, Re, Ta, Mo

## Микропровода

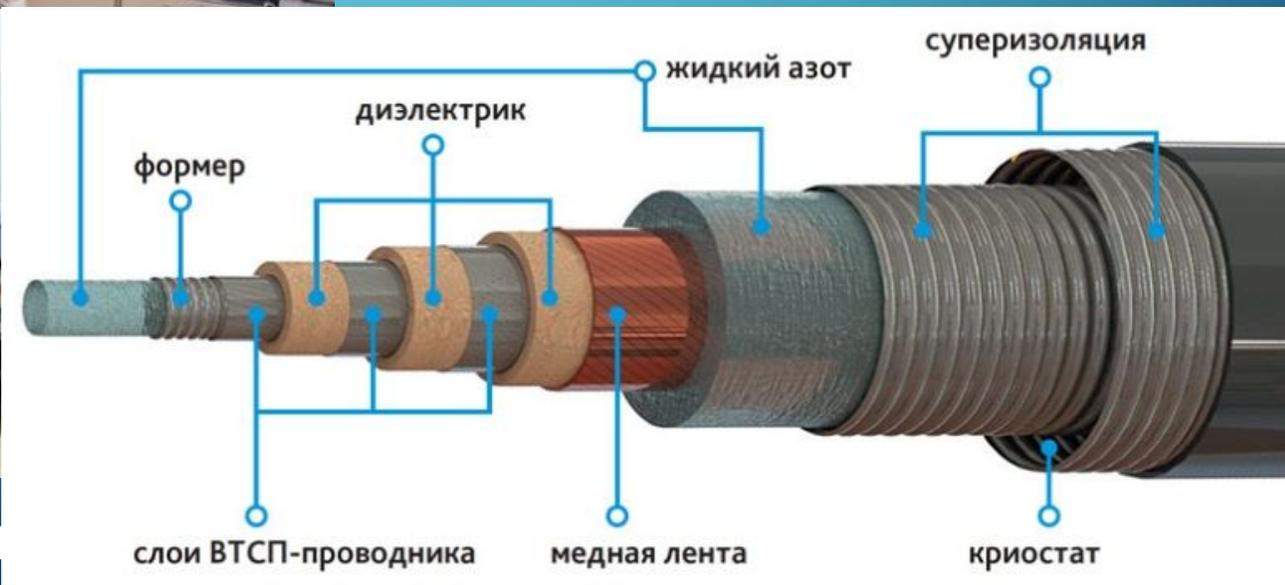
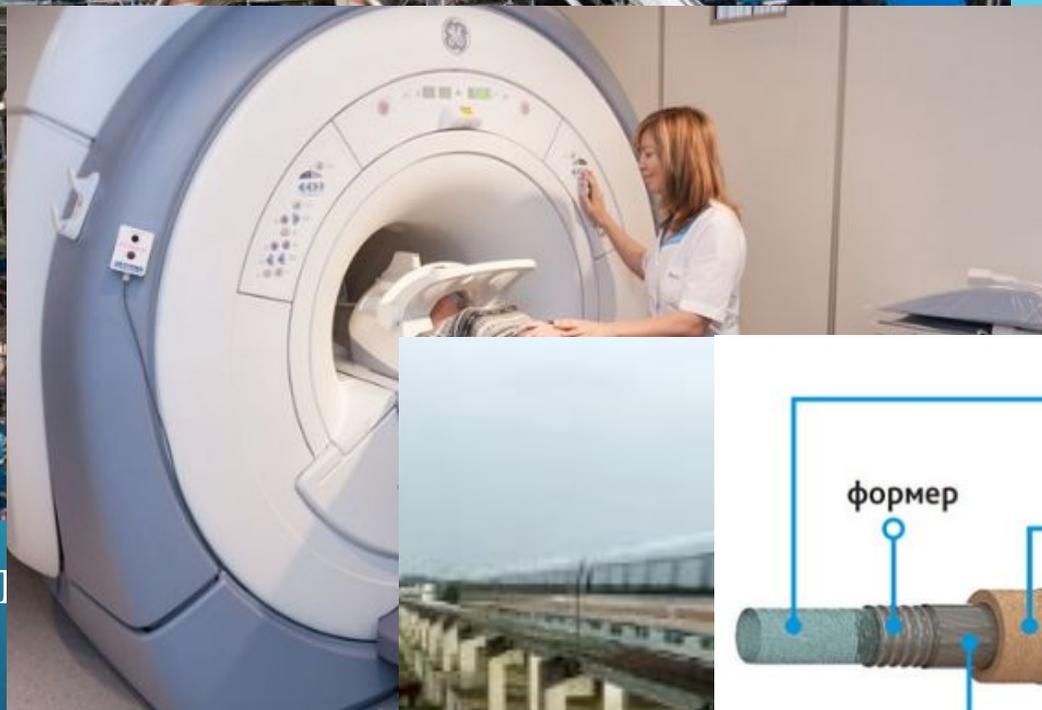
Проводниковые - Cu, Al Au.

Резисторные - Нихром, константан, манганин

Фильтерные, литые



# Сверхпроводимость - применение



Бол

Магнитная

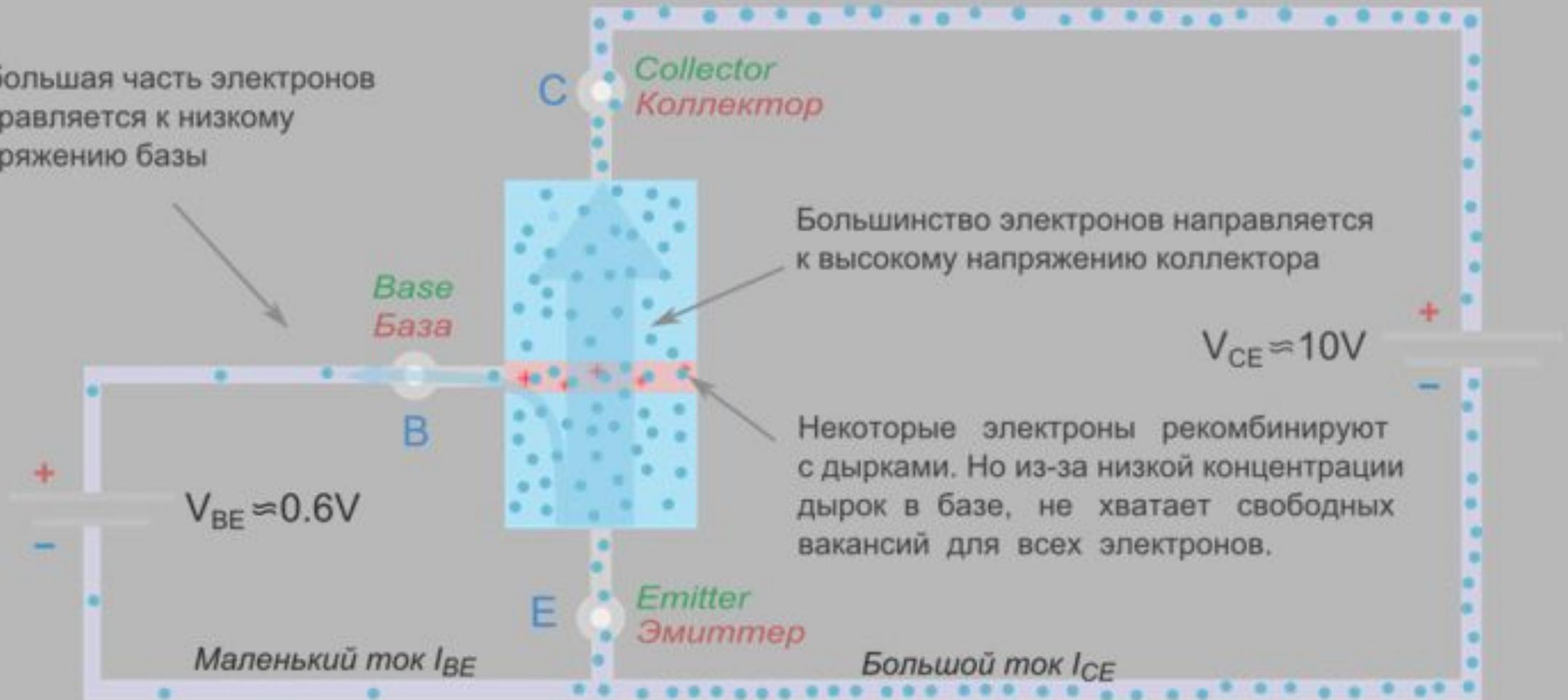
Поезда н

ВТСП-кабель ( $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )



# Принцип работы транзистора

Небольшая часть электронов направляется к низкому напряжению базы



Большинство электронов направляется к высокому напряжению коллектора

Некоторые электроны рекомбинируют с дырками. Но из-за низкой концентрации дырок в базе, не хватает свободных вакансий для всех электронов.

$$V_{BE} \approx 0.6V$$

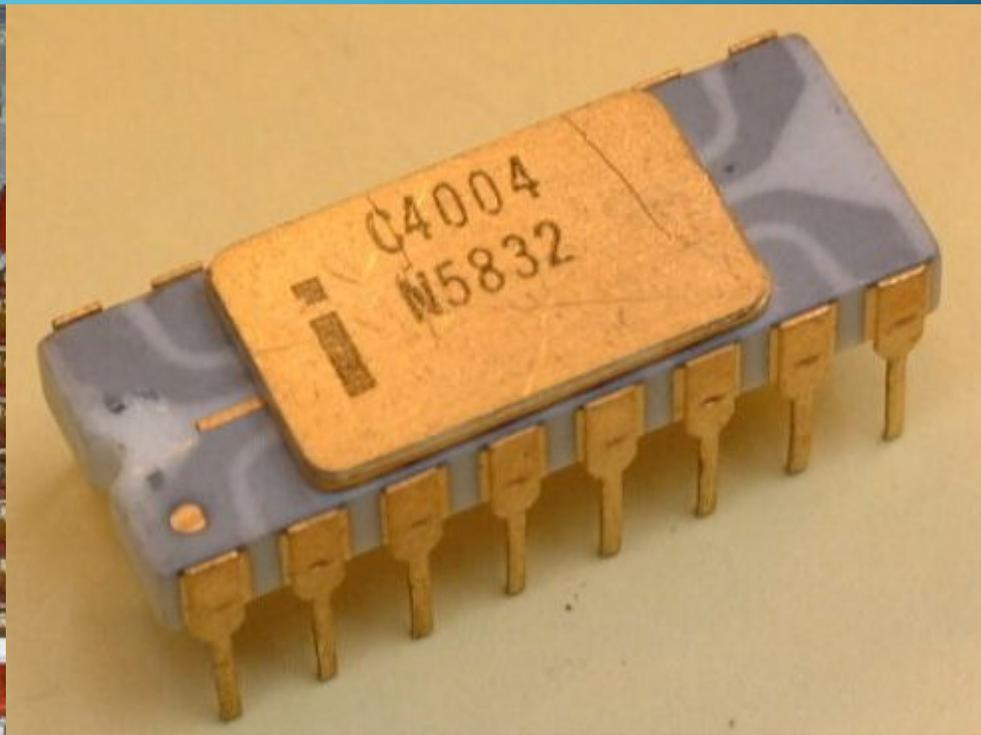
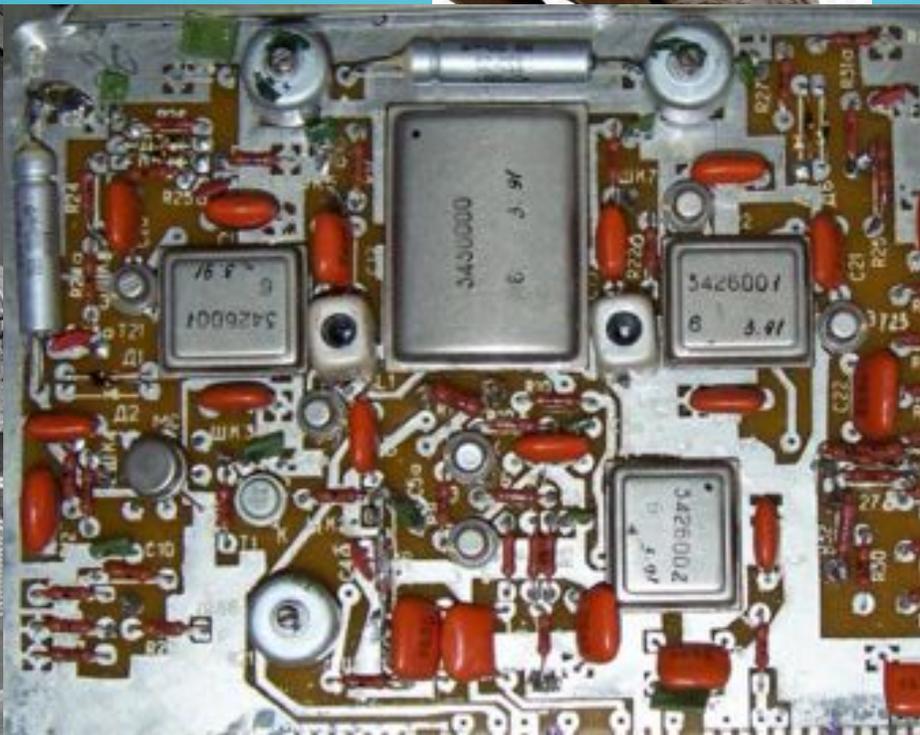
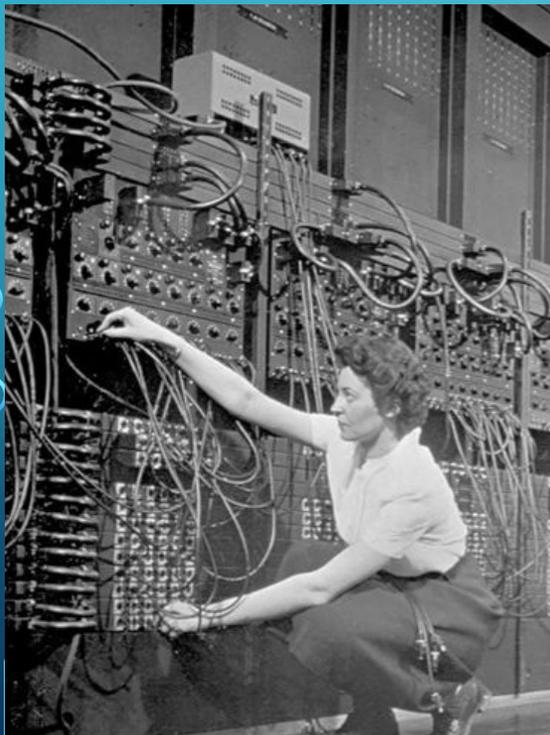
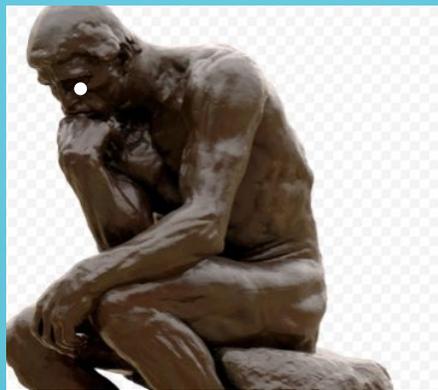
$$V_{CE} \approx 10V$$

Маленький ток  $I_{BE}$

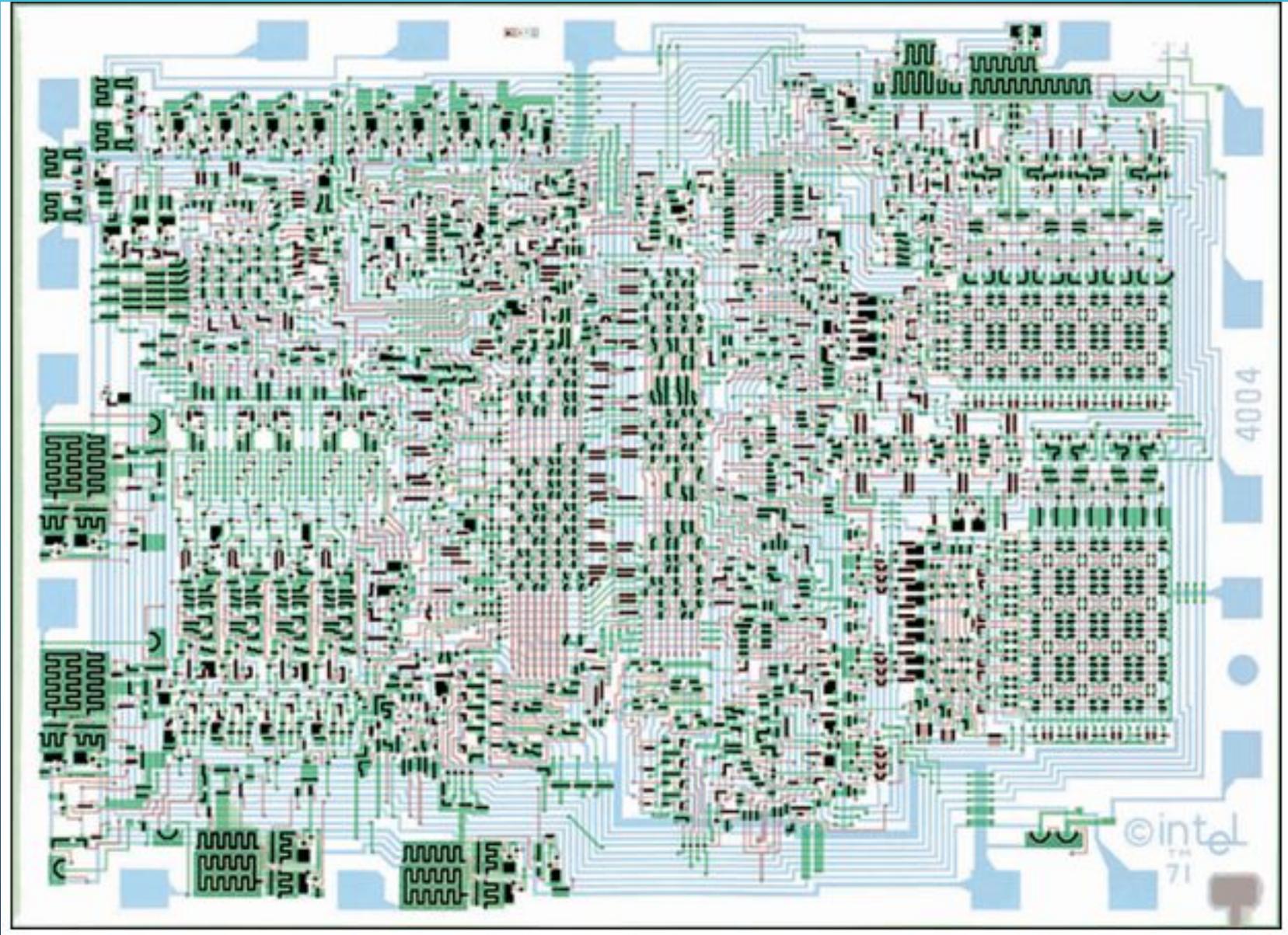
Большой ток  $I_{CE}$

# Принцип работы компьютера

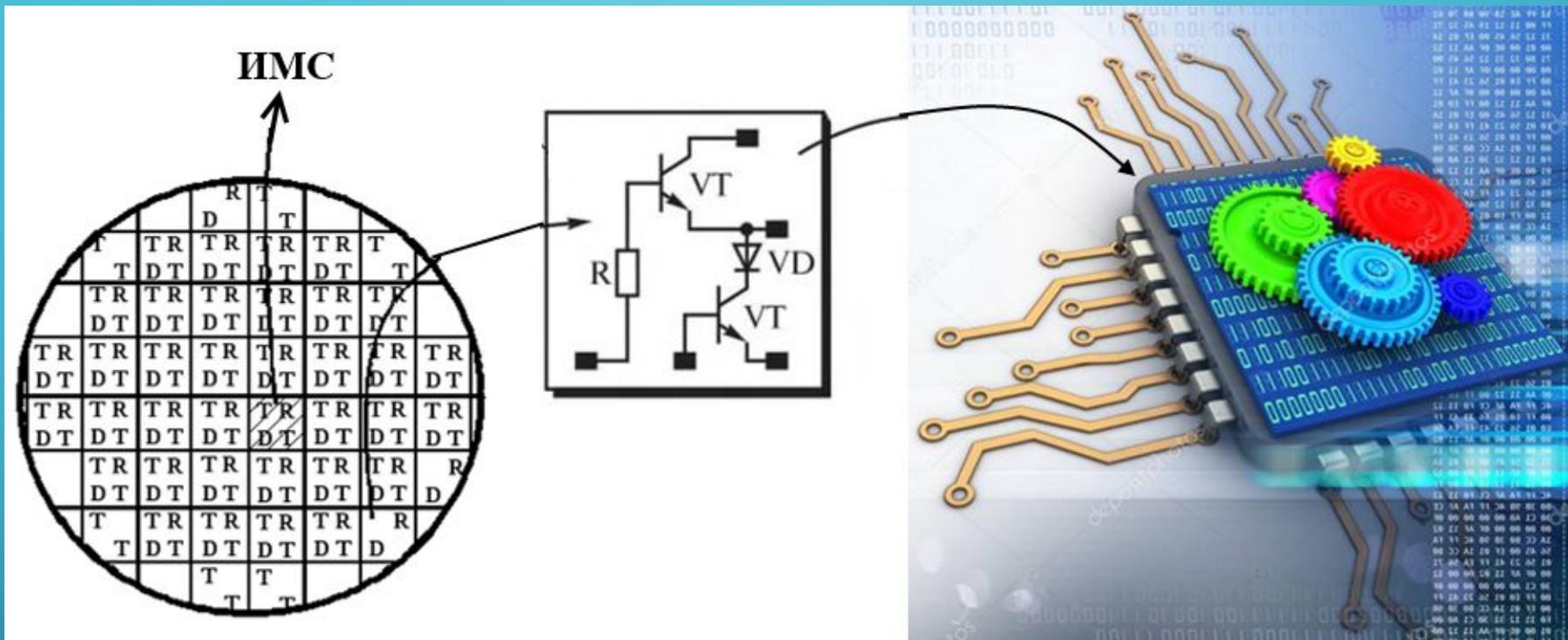
0 или 1?



# Схема процессора C4004



# Интегральная микросхема



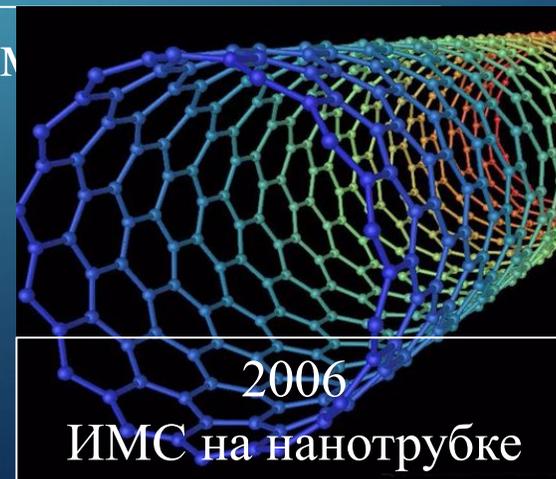
Степень интеграции ( $N$ ) – число элементов и компонентов ИМС:

Простая,  $N < 10$

Средняя,  $10 < N < 100$

Большая (БИС),  $100 < N < 1000$

Сверхбольшая (СБИС),  $N > 1000$



2006

ИМС на нанотрубке

Интегральная микросхема, (ИМС, чип) – микроэлектронное изделие, обрабатывающее электронные сигналы и имеющее высокую плотность упаковки электрически соединенных элементов, составляющих единое целое.

Полупроводниковые – кристалл кремния, на поверхности которого сформированы элементы ИМС

Пленочные – все элементы формируются из пленок разных материалов

Гибридные – пленочные и полупроводниковые компоненты

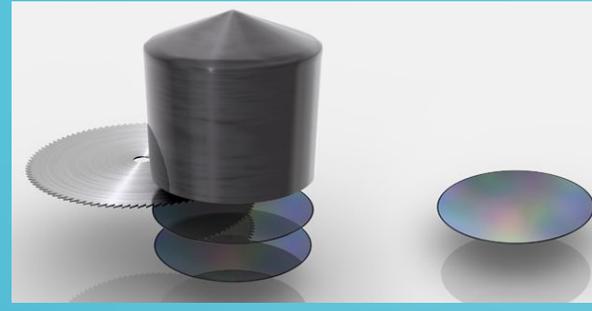
Элемент ИМС – часть, реализующая функцию простого радиоэлемента (транзистор, диод и др.), **неотделимый от ИМС**

Компонент - часть, реализующая функцию простого радиоэлемента (транзистор, диод и др.), **которая может быть отделена от ИМС**

# Схема производства ИМС



Выращивание кристалла



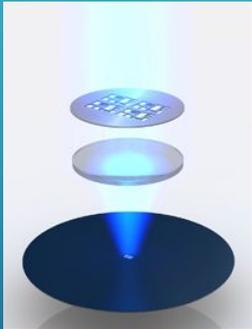
Получение пластин



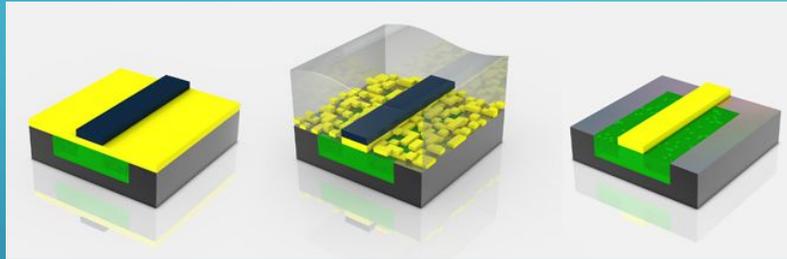
Нанесение защитного слоя



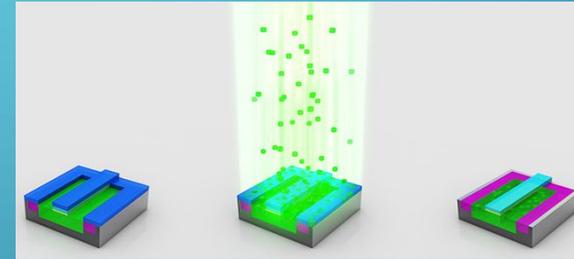
Фоторезист



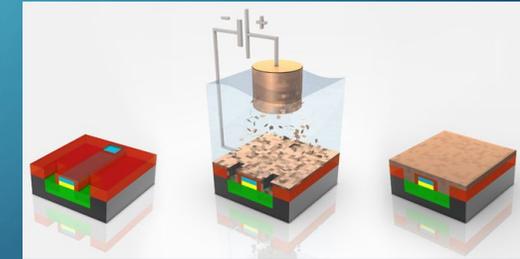
Фотолитография



Травление

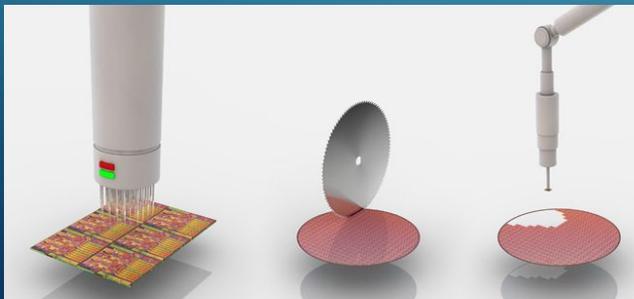


Легирование



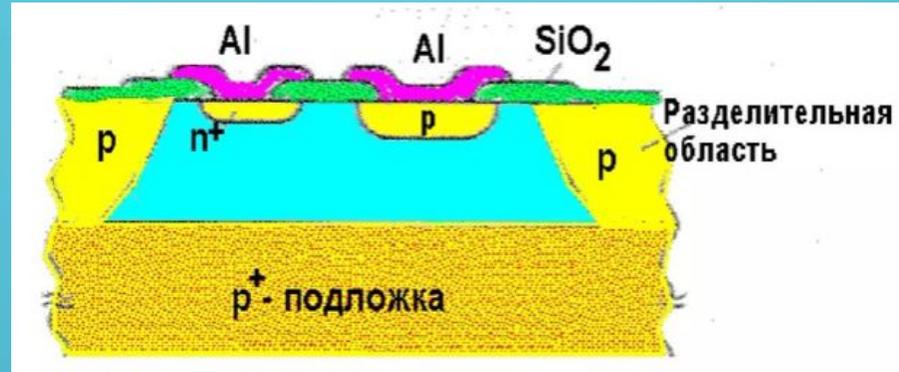
Соединение радиоэлементов

Вырезание чипов



Упаковка в подложку

# Планарная технология — изготовление элементов ИМС на полупроводниковой подложке одновременно



Получение монокристаллов

Нанесение тонких пленок -эпитаксия

Удаление определенных участков пленок - травление

Литография — формирование отверстий в маске

Легирование — дозированное введение примесей

# Процессы изготовления полупроводников



```
graph TD; A[Процессы изготовления полупроводников] --> B[Получение монокристаллов полупроводника:]; A --> C[Обработка поверхности подложки:]; A --> D[Нанесение материалов в виде пленок на подложку:]; B --> E[Введение примесей в подложку]; C --> E; E --> F[Введение примесей в пленку];
```

Получение монокристаллов полупроводника:

- Степень чистоты
- Степень совершенства кристалла

Обработка поверхности подложки:

- Профиль
- Химический состав

Введение примесей в подложку

Нанесение материалов в виде пленок на подложку:

- Степень адгезии
- Ориентация вещества в пленке

# Получение монокристаллов

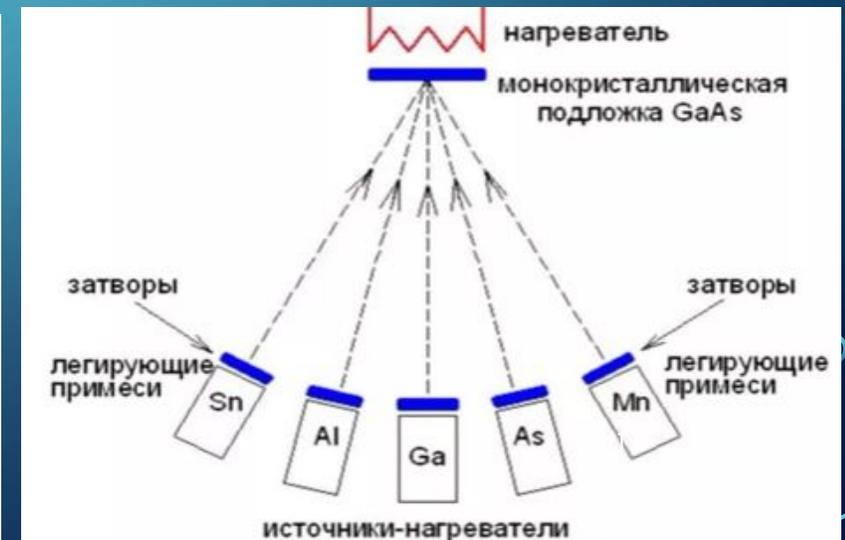
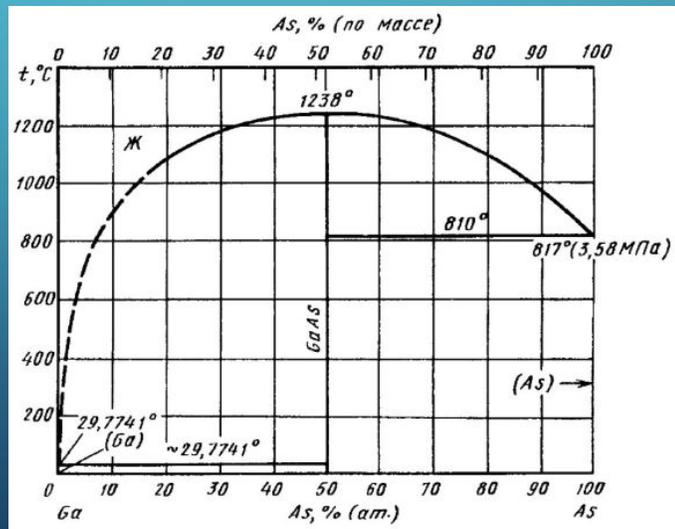
## Из расплава:

- Выращивать заданном кристаллографическом направлении
- Очищать от примесей
- Контролировать химсостав
- Вводить в кристалл примеси
- Контролировать распределение примесей по объему
- Уменьшать число дефектов

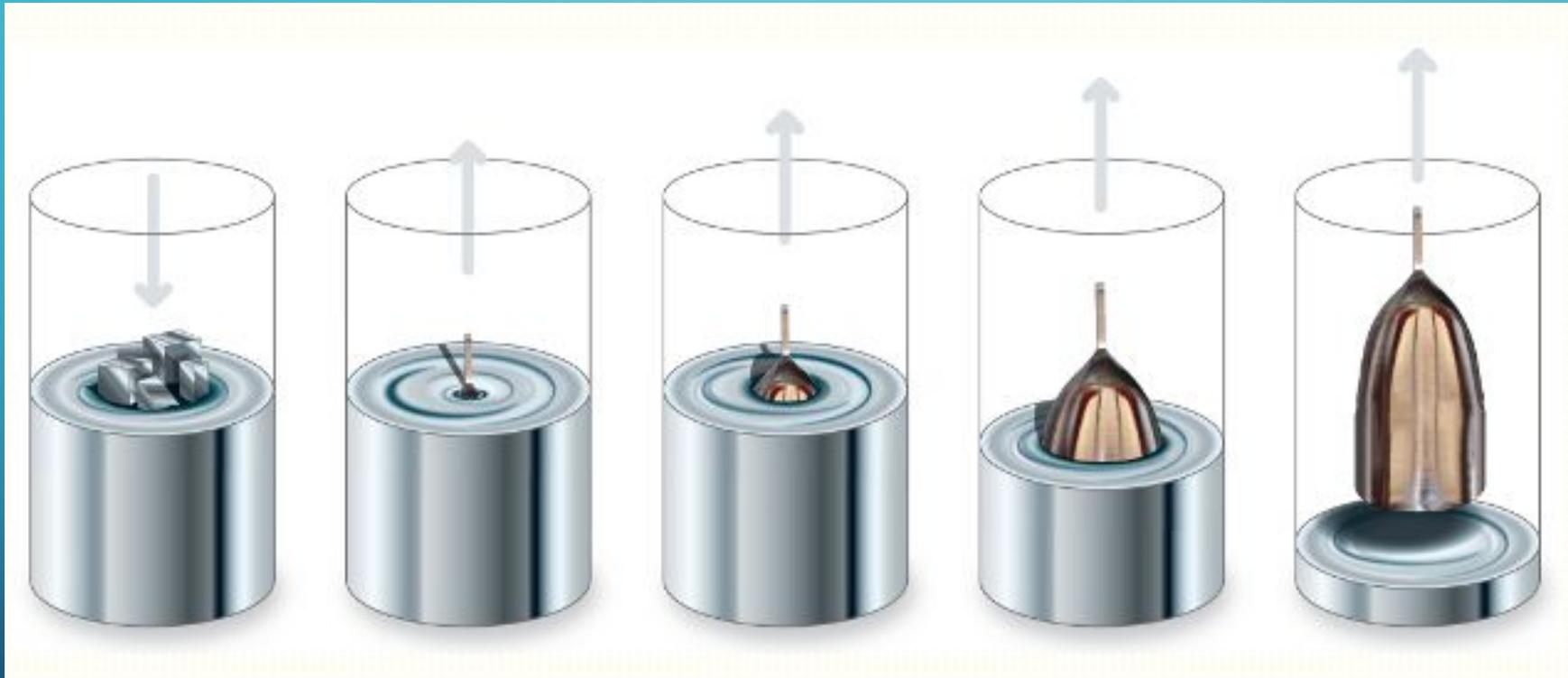
Из раствора - нужно очищать от растворителя. Получают вещества разлагающиеся при высоких температурах

Из газовой фазы – низкая скорость:

- Пленки
- Пластинчатые монокристаллы



# Метод направленной кристаллизации Ян Чохральский 1916



Плавление  
исходного  
вещества

Введение  
затравки

Начало  
выращивания  
кристалла

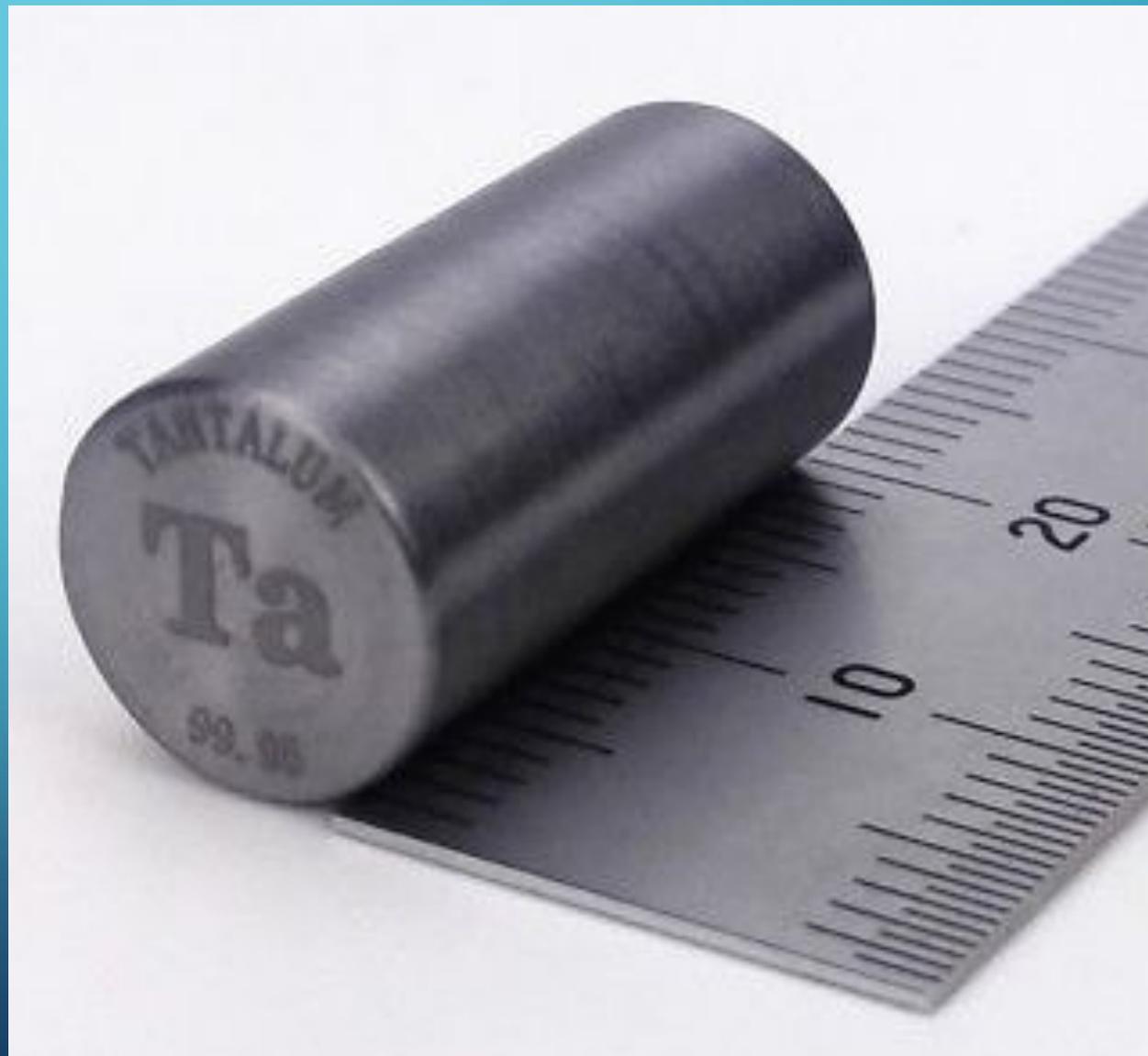
Вытягивание  
кристалла

Выращенный  
кристалл



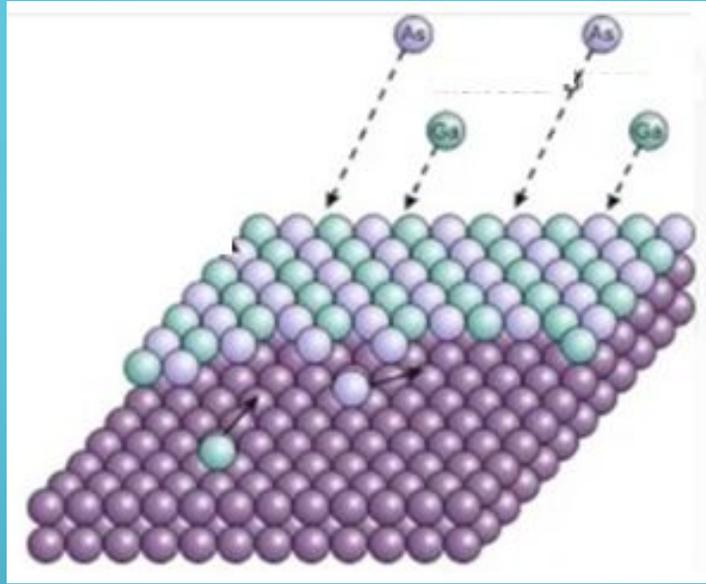
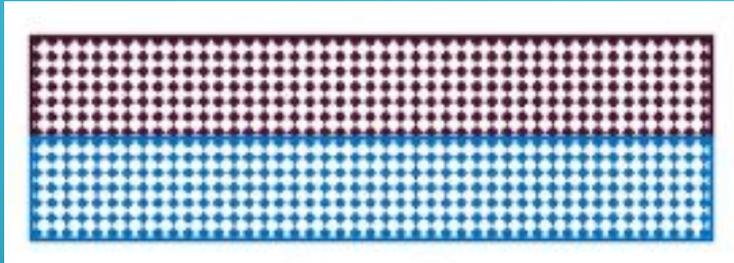
Кремний  
Высота 1-2м  
Диаметр 30 см  
Вес  $\approx$  100 кг

# Метод зонной плавки

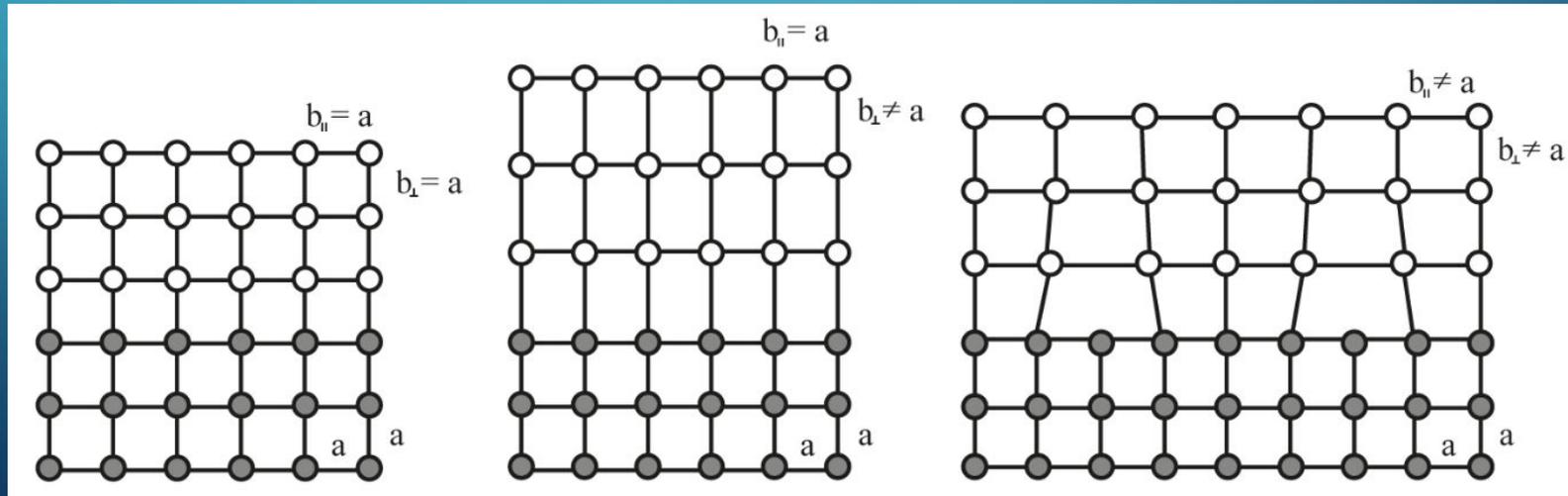


# Эпитаксия – наращивание пленочного слоя:

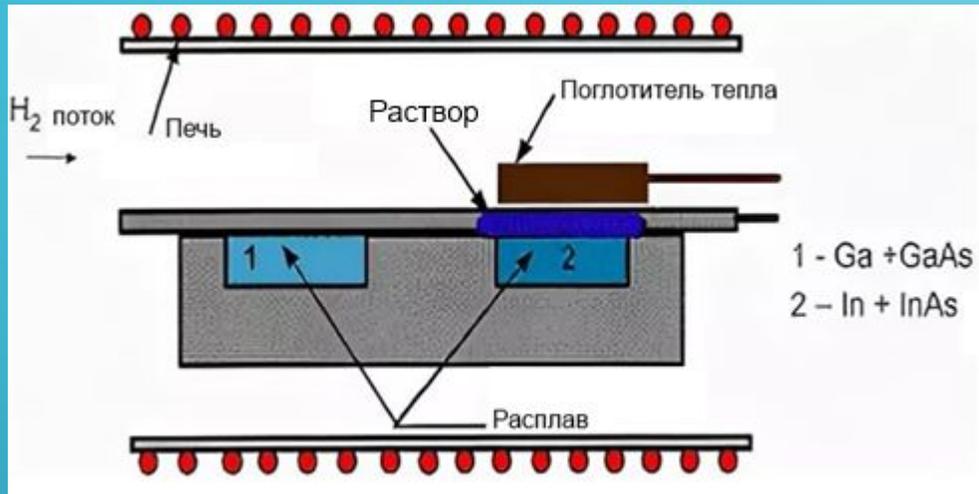
Гомоэпитаксия  
(Si+Si)



Гетероэпитаксия  
(GaAs+AlGaInP)

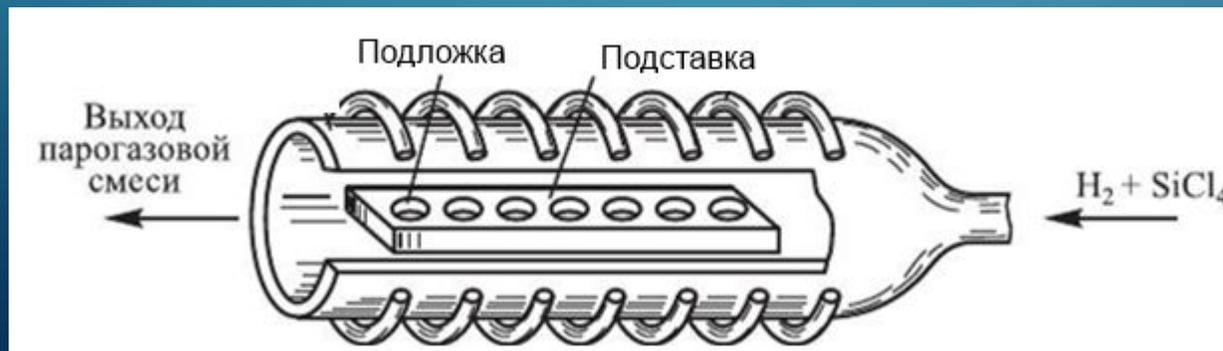


# Жидкофазная – из расплава



# Молекулярно-лучевая

# Эпитаксия



## Тонкие пленки

```
graph TD; A[Тонкие пленки] --> B[Металлические – обеспечение проводимости между элементами ИМС]; A --> C[Диэлектрические – изоляция элементов ИМС];
```

Металлические –  
обеспечение проводимости  
между элементами ИМС

Диэлектрические –  
изоляция элементов ИМС

### Требования:

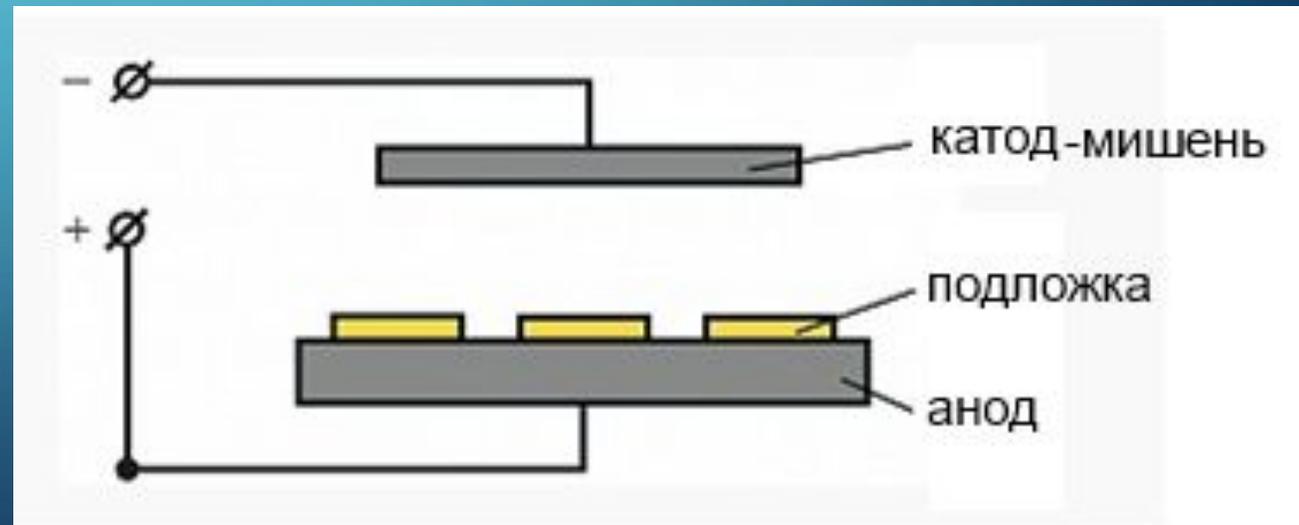
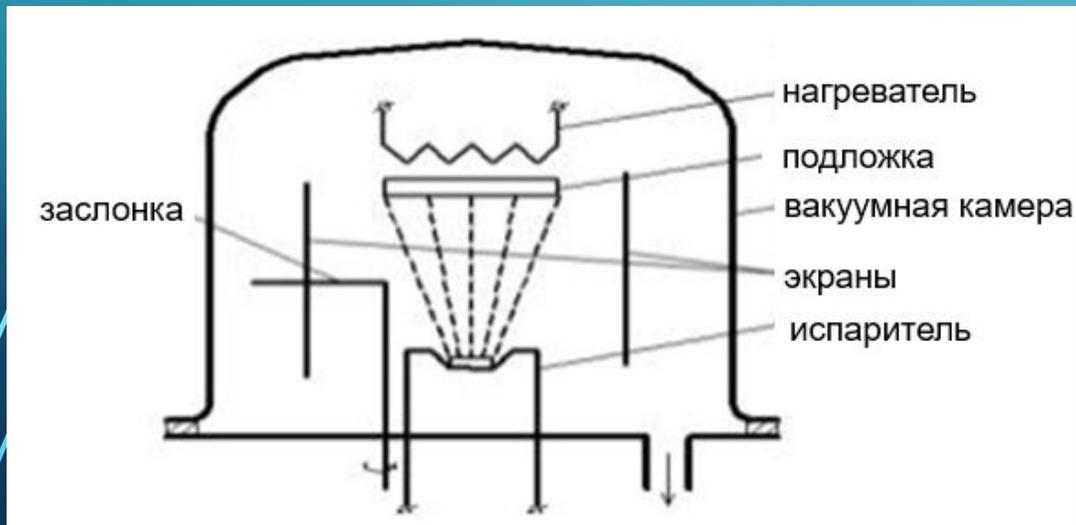
- Хорошая адгезия к подложке
- Близкий коэффициент термического расширения
- Заданные электрофизические параметры

## Способы получения тонких пленок:

- Химическое осаждение из газовой фазы и водных растворов:



- Термическое вакуумное испарение
- Ионное распыление



# Травление – удаление поверхностного слоя

## Цели травления:

- удаление с поверхности полупроводниковой подложки механически нарушенного слоя;
- снятие с полупроводниковой подложки слоя исходного материала определённой толщины;
- локальное удаление материала подложки или технологического слоя с определённых участков поверхности;
- создание определённых электрофизических свойств обрабатываемой поверхности подложки;

# Травление

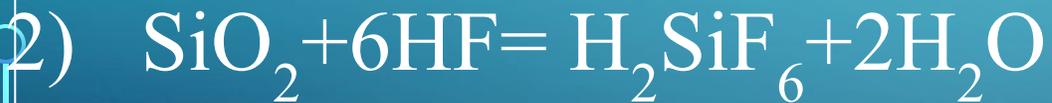
## Жидкостное травление

### Химическое

#### 1) Окисление



#### 1) Комплексообразование



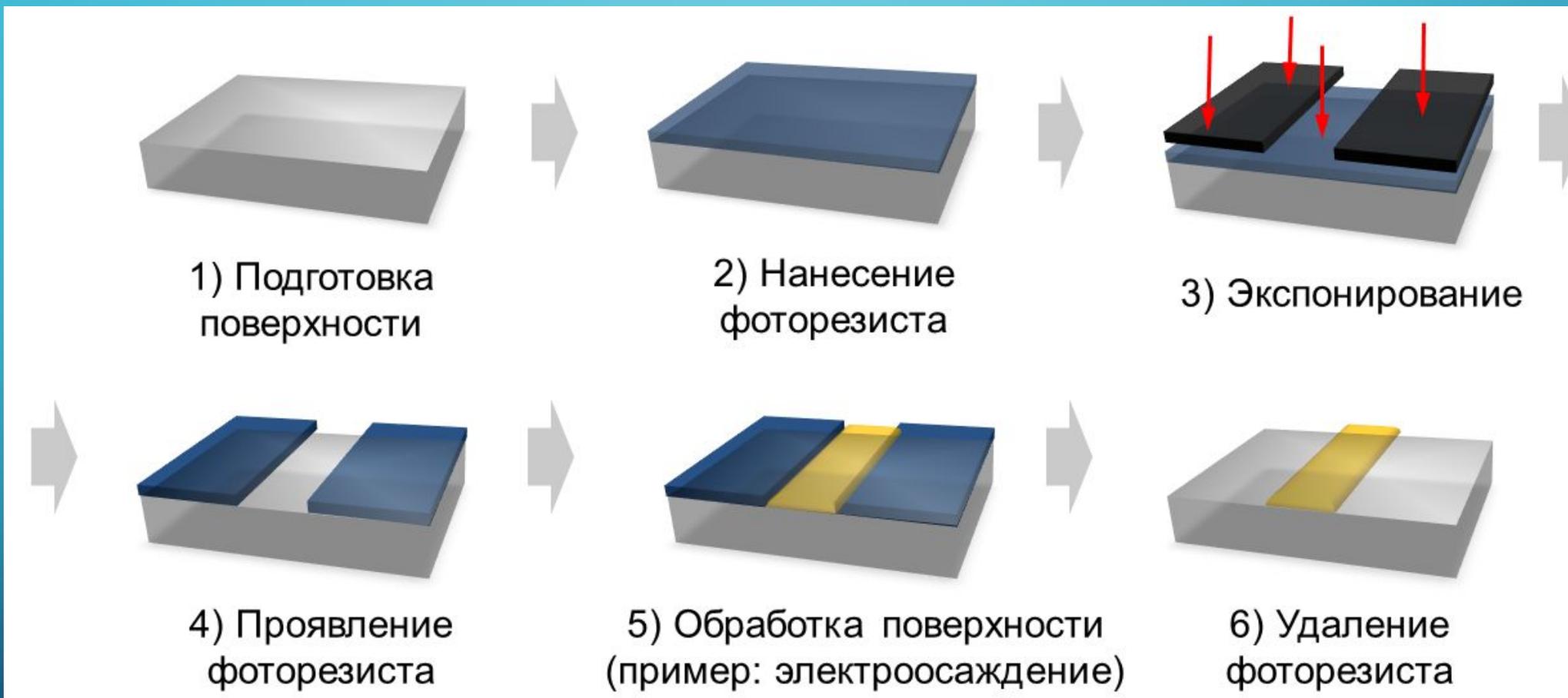
### Электрохимическое травление



## Ионно-плазменное и плазмохимическое травление

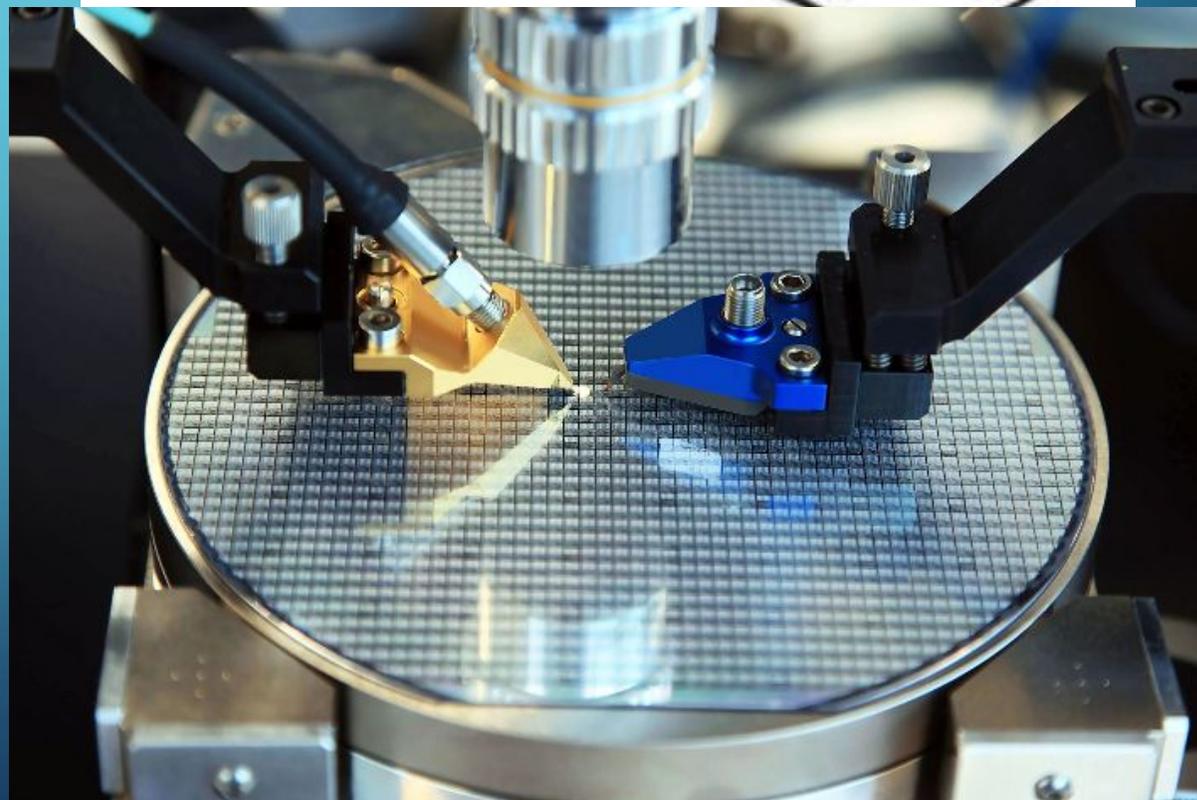
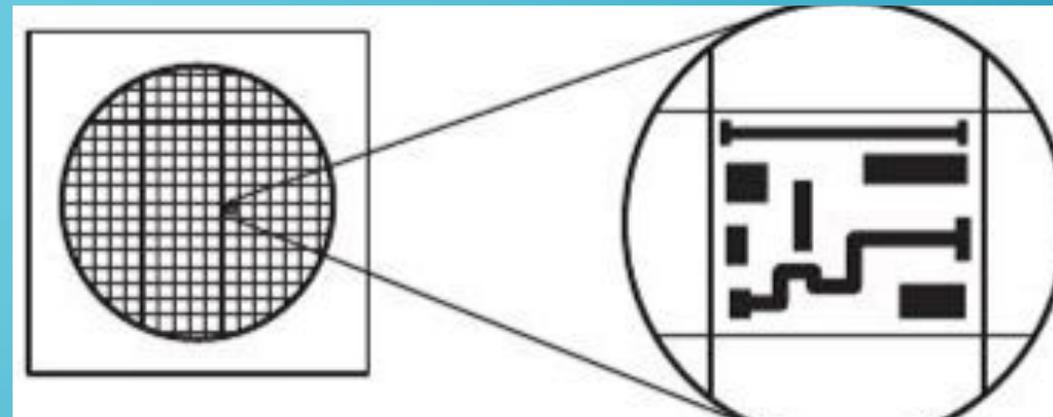
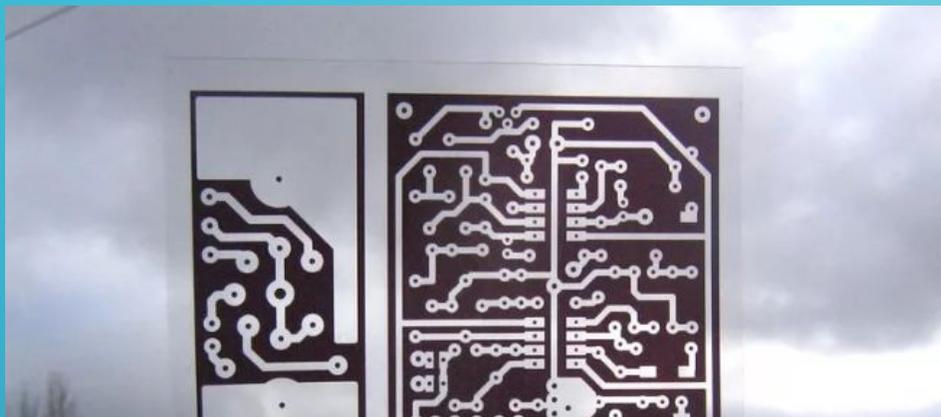


# Литография – формирование отверстий в масках



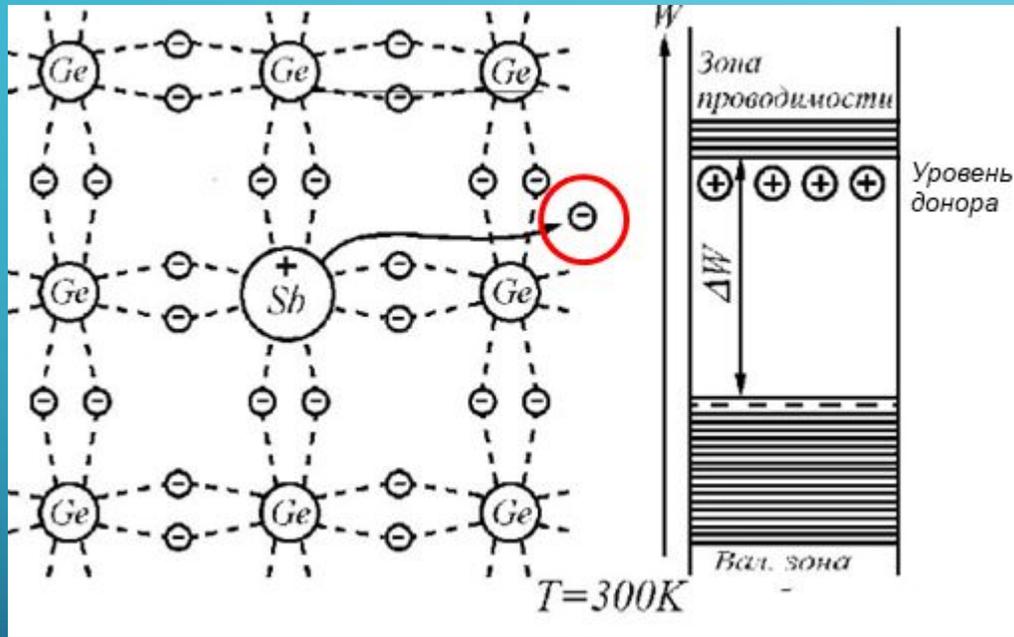
Фоторезист - вещество в котором под воздействием излучения протекают хим. реакции

# Фотолитография → Рентгенолитография → Электронолитография



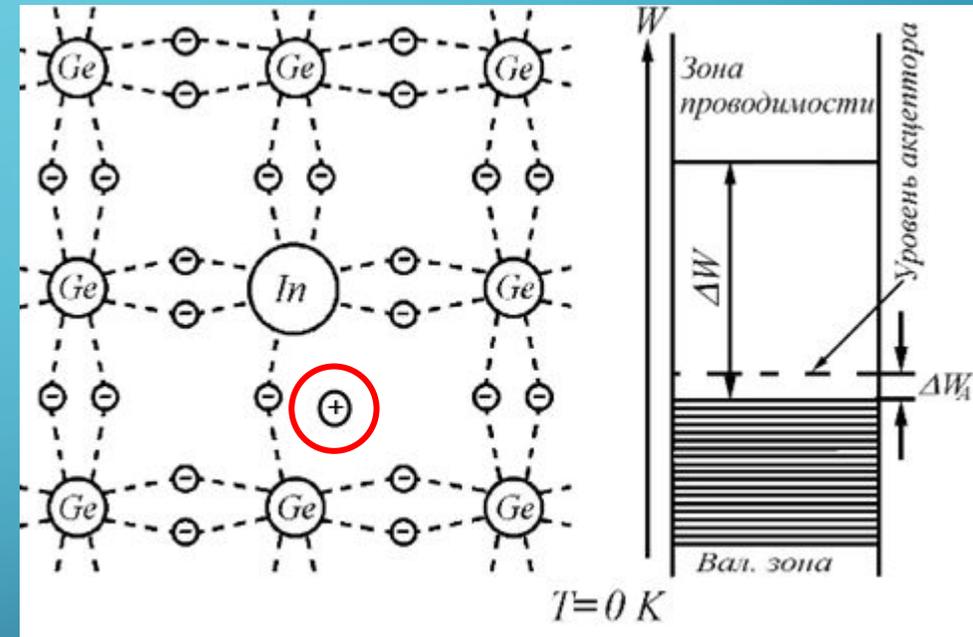
Легирование – локальное введение в подложку донорных или акцепторных примесей, для образования р-п переходов

## Примесь Sb (5e)



**n-типа**

## Примесь In (3e)

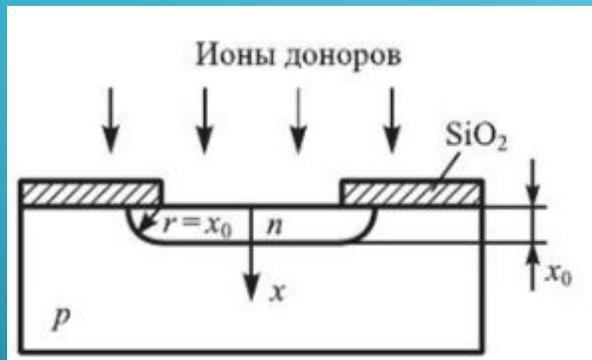


**p-типа**

Полупроводник	Донор	Акцептор
Si, Ge	V группа (B, In, Al, Ga)	III группа (P, As, Sb)
$A^{III}B^V$	VI группа (S, Se, Te, S, Se, Te)	II группа (Be, Mg, Be, Mg, Zn, Cd, Zn, Cd).

# Легирование

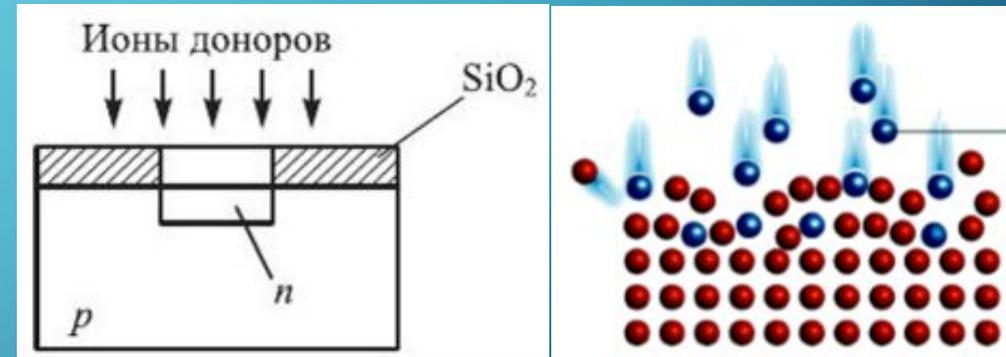
## Диффузионное легирование



## Радиационное легирование

$^{31}\text{Si} \rightarrow ^{31}\text{P}$   
Однородное распределение примеси

## Ионная имплантация



Высокая температура  
Долгое время  
Трудно получить тонкие  
слои и резкие p-n переходы

Тонкие слои  
Можно контролировать  
концентрацию и профиль  
распределения  
Образуется много дефектов  
и аморфизированные слои

Элементарные  
ПП

Соединения  
 $A^{III}B^V$

Соединения  
 $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковые (ПП)  
материалы

Соединения  
 $A^{II}B^{IV}C_2^V$

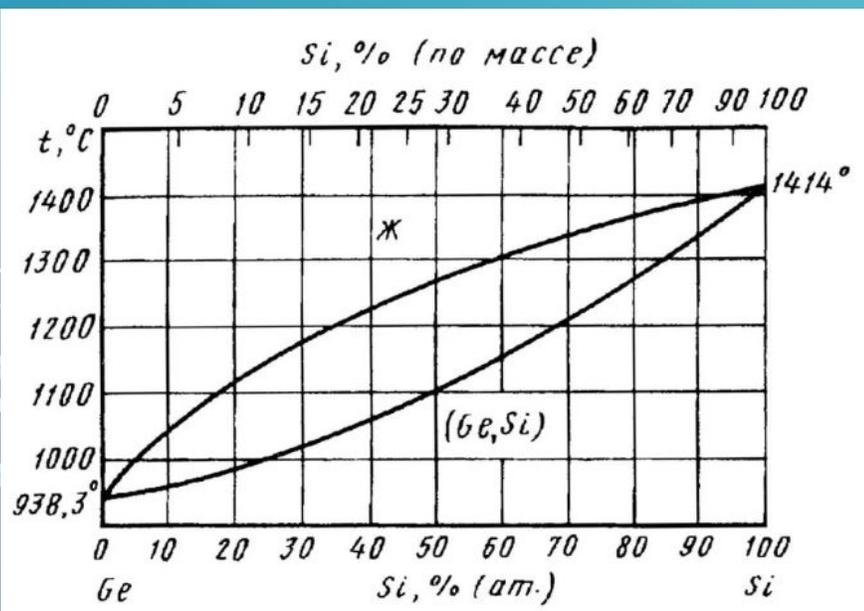
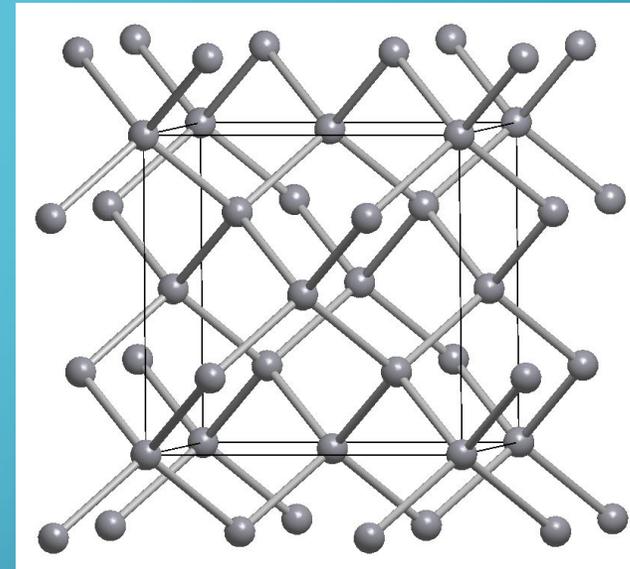
Соединения  
 $A^{IV}B^{IV}$

Аморфные  
ПП

Органические  
ПП

# Простые ПП

Si, Ge, Si-Ge (быстродействие в  
2-4 раза↑),  
C (алмаз и графит), α-Sn (серое олово),  
Se, Te



Период	Группа				
	III	IV	V	VI	VII
1					
2	B	C	N	O	F
3	Al	Si	P	S	Cl
4	Ga	Ge	As	Se	Br
5	In	Sn	Sb	Te	I
6	Tl	Pb	Bi	Po	At

## Элементарные полупроводники

	Нахождение в природе	Получение	Получение монокристаллов	Очистка	Применение
<b>Si</b>	SiO <sub>2</sub> 12% литосферы Минералы 75% литосферы	SiO <sub>2</sub> +C = Si+2CO Si+2Cl <sub>2</sub> =SiCl <sub>4</sub> SiCl <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> =Si + 4HCl	Метод Чохральского	Бестигельная зонная плавка	ИМС, фотоэлементы, транзисторы, диоды и т.д.
<b>Ge</b>	Примесь к другим минералам	GeCl <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O= GeO <sub>2</sub> + 4HCl GeO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> =Ge+H <sub>2</sub> O	Метод Чохральского	Зонная плавка	Фотоэлементы для инфракрасной техники
<b>Se</b>	Селениды MeSe, сопутствует сульфидам	2H <sub>2</sub> O+SeO <sub>2</sub> +2SO <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Se	Метод Чохральского, осаждение из газовой фазы	Вакуумная дистилляция	Фотоэлектрические приборы
<b>Te</b>	Теллуриды MeTe, сопутствует сульфидам	6Te+2Al+8NaOH=3Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> +2Na[Al(OH) <sub>4</sub> ] 2Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> =4Te+4NaOH	Метод Чохральского	Зонная плавка	Термоэлектрические материалы

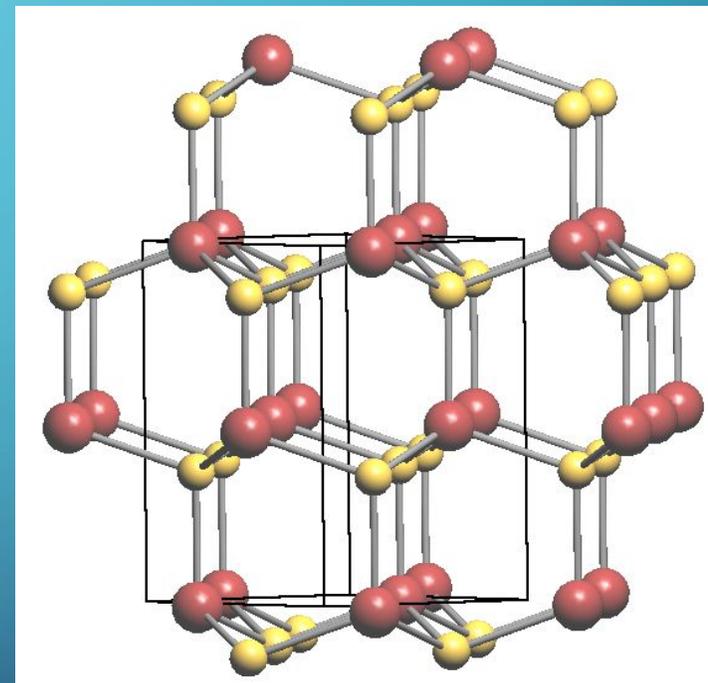
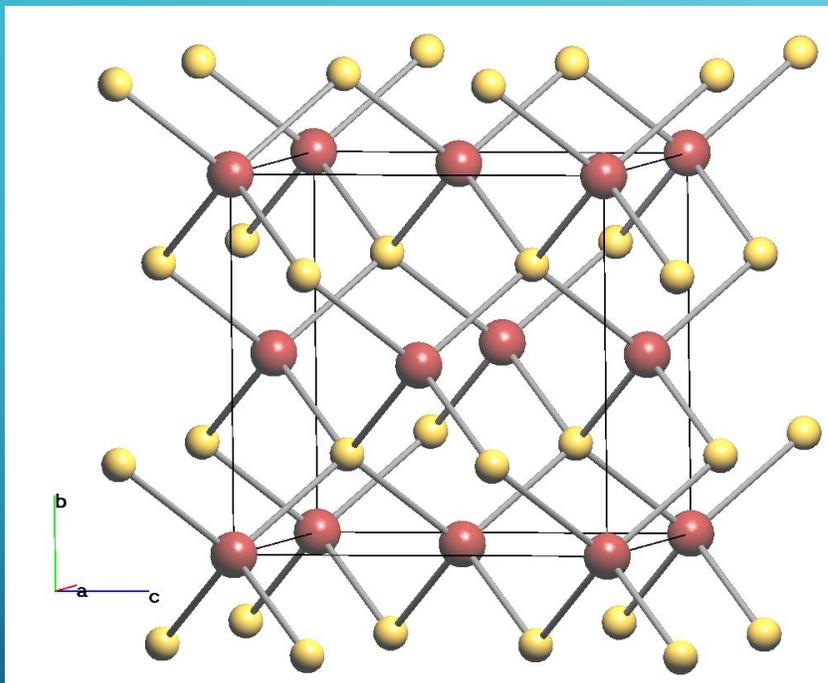
# Элементарные ПП и ПП соединения

Материал	$Z_{\text{ср}}$	Температура плавления, С	Ширина запрещенной зоны, эВ
Кремний	14	1417	1,12
Фосфид алюминия AlP	14	2550	2,45
Германий	32	937	0,66
Арсенид галлия GaAs	32	1238	1,428
Серое олово $\alpha$ -Sn*	50	—	0,08
Антимонид индия InSb	50	525	0,18

# Соединения $A^{III}B^V$

$A=B, Al, Ga, In; B=P, As, Sb$

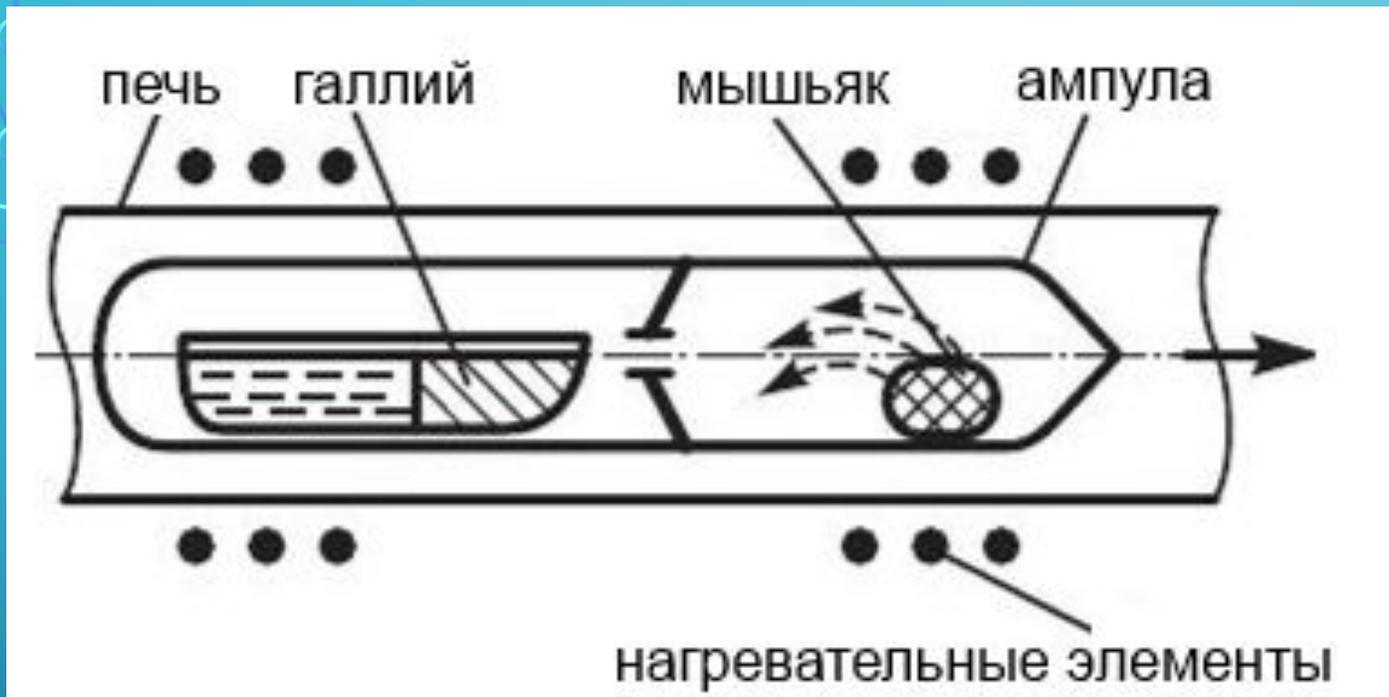
$A=B, Al, Ga, In; B=N$



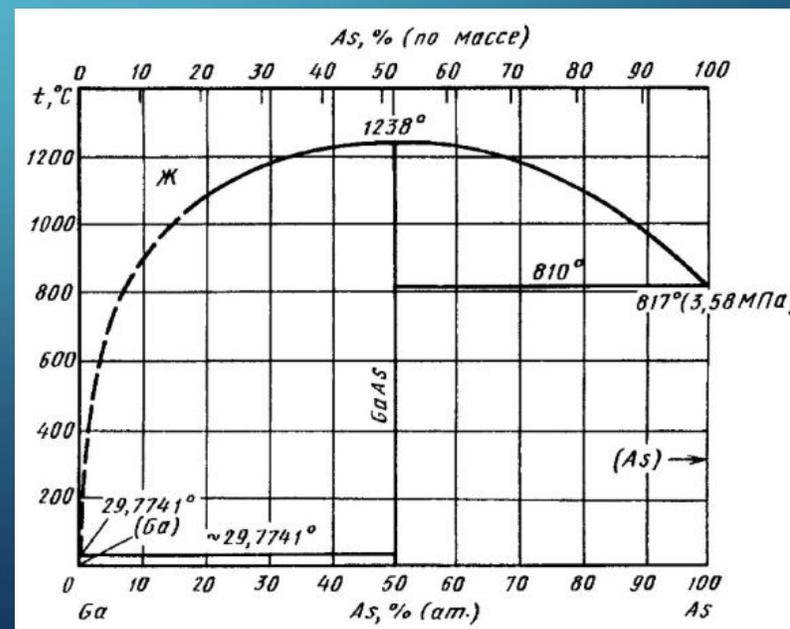
GaAs, InP, InAs, InSb, GaP

$(Ga_x Al_{1-x} As, GaAs_x P_{1-x}, Ga_x In_{1-x} P, Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y})$

# Синтез арсенида галлия



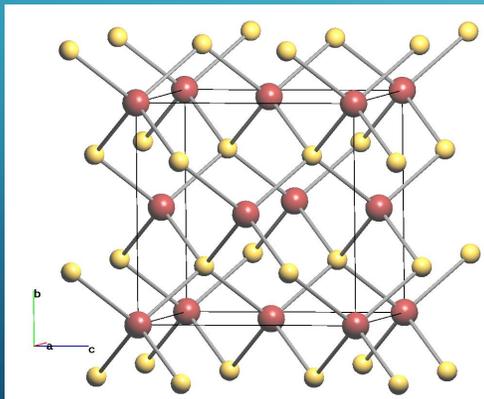
Большая подвижность e, менее восприимчив к изменению температуры, меньше шума, выдерживают большее напряжение



# Полупроводниковые соединения

$A^{II}B^{VI}$ : ZnS, CdS, ZnSe,  
CdSe, HgSe, –n- тип  
ZnTe p-тип  
CdTe, HgTe - n- и p-тип  
**Фоточувствительность,  
люминисценция**

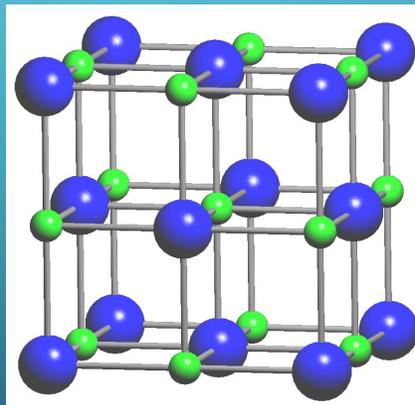
Структурный тип сфалейта



$Ga_x Al_{1-x} As, GaAs_x P_{1-x},$   
 $Ga_x In_{1-x} P, Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$

$A^{IV}B^{VI}$ : PbS, PbSe,  
PbTe, SnTe  
n- тип, избыток Pb  
p- тип, недостаток  
Pb

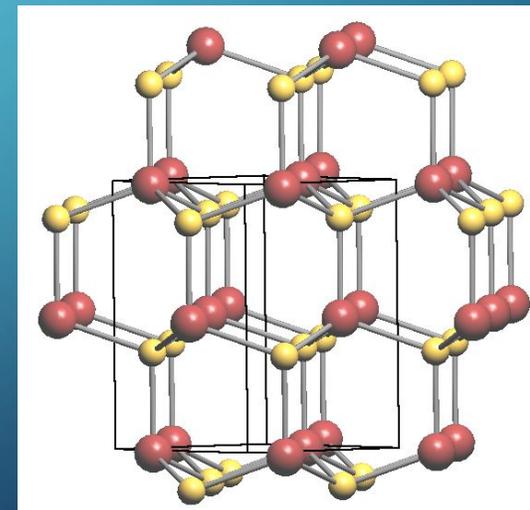
Структурный тип хлорида  
натрия



$Cd_x Hg_{1-x} Te,$   
 $Cd_x Hg_{1-x} Se, CdTe_x Se_{1-x}$

$A_2^{III}B_3^{VI}$ :  $Ga_2Se_3, Ga_2Te_3,$   
 $In_2Te_3$

Структурный тип вюрцита

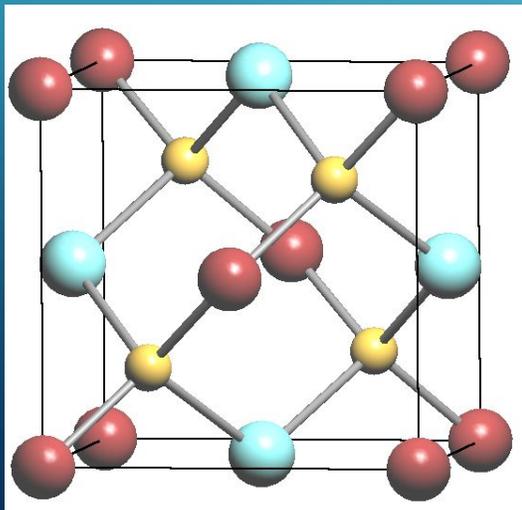


$Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Te_3$



CdSnAs<sub>2</sub>, CdGeAs<sub>2</sub>,  
ZnSnAs<sub>2</sub>  
Твердые растворы  
замещения

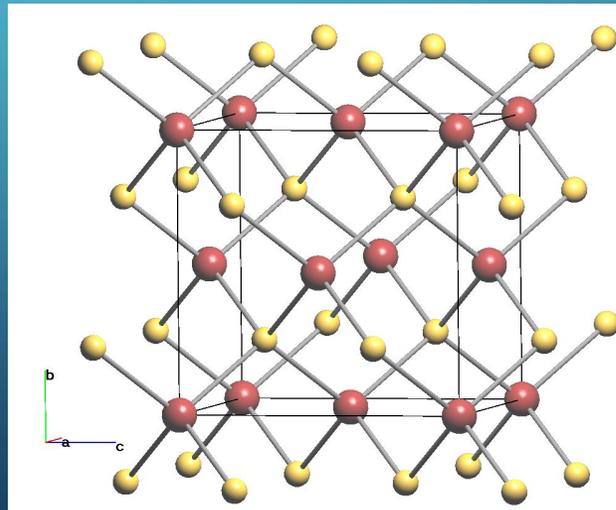
Структурный тип  
халькопирита



SiC

Высокая  
термоустойчивость,  
люминисценция

Структурный тип  
сфалейта



## Аморфные ПП

Халькогенидные -  
сплавы Tl, P, As, Sb, Bi с  
S, Se, Te:



Оксидные -



Гидридные - твердые

растворы ПП с

водородом:  $\alpha$ -Si+H,



Детекторы ИК излучения

# Органические ПП

Наличие  $\pi$ -связей

Возбуждение молекул при поглощении света

Генерация носителей тока при возбуждении

$\pi$ -электронов

Дешевое производство, пластичность,  
легкоплавкость, стойкость к радиации,

высокая светочувствительность

(светочувствительные материалы, датчики)

