# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

**МОДУЛЬ 1. Методы получения объемных моно- и поликристаллических материалов**
**(лекции - 10 ч., лабораторные работы - 4 ч., практические занятия – 10 ч.)**

**МОДУЛЬ 2. Процессы и методы формирования наноструктурных состояний в конструкционных материалах**
**(лекции - 10 ч., лабораторные работы - 4 ч., практические занятия – 10 ч.)**

**МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия**
**(лекции - 12 ч., лабораторные работы - 8 ч., практические занятия – 12 ч.)**

| Контролирующие мероприятия |
| --- |
| Тестирование |
| Защита лабораторных работ |
| Проверка индивидуальных заданий |
| Экзамен |

# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

**МОДУЛЬ 1. Методы получения объемных моно- и поликристаллических материалов**

Лекция 1.

Металлы, полупроводники, диэлектрики. Электронное строение. Зонная диаграмма. Физические, химические, механические и технологические свойства. Основные области применения.

**Металлы** — группа элементов, в виде простых веществ, обладающих характерными *металлическими свойствами*, такими, как высокие тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, высокая пластичность, ковкость и металлический блеск.

**К металлам относятся:**

6 элементов в группе щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

4 в группе щёлочноземельных металлов: Ca, Sr, Ba, Ra
а также вне определённых групп бериллий и магний

40 в группе переходных металлов:
— Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;
— Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd;
— La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg;
— Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn;

7 в группе лёгких металлов: Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi
7 в группе **полуметаллов**: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po
14 в группе лантаноиды + лантан (La): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
14 в группе актиноиды (физические свойства изучены не у всех элементов) + актиний (Ac): Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Металлические сплавы по свойствам имеют много общего с металлами, поэтому их нередко относят к металлам.

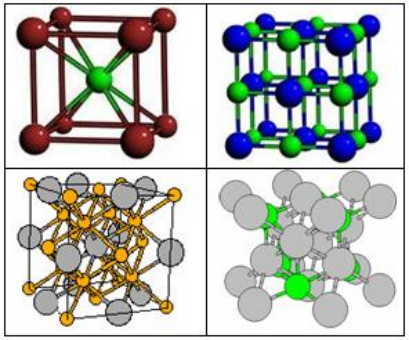
**Сплав** — макроскопически однородный металлический материал, состоящий из смеси двух или большего числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов.

Сплавы состоят из основы (одного или нескольких металлов), малых добавок специально вводимых в сплав легирующих и модифицирующих элементов, а также из неудалённых примесей (природных, технологических и случайных).

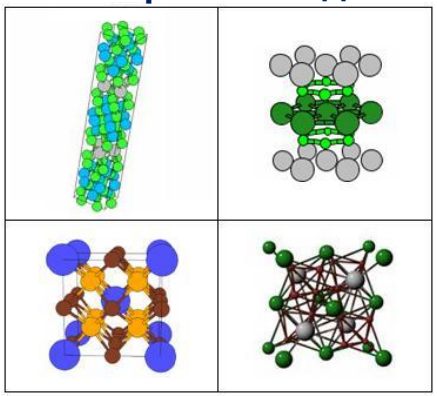
Сплавы можно классифицировать так:

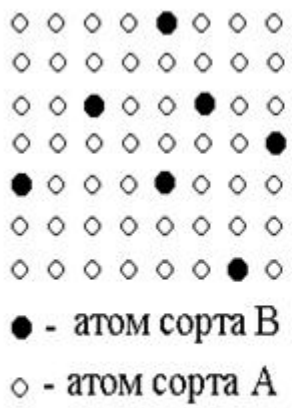
- твёрдые растворы замещения (часть атомов основного вещества **заменена** на атомы примесного элемента)
- твёрдые растворы внедрения (часть **межузельных** полостей решётки занята атомами другого элемента)
- твёрдые растворы вычитания (растворы с дефектной решеткой)
- смеси индивидуальных кристаллов металлов
- смеси кристаллов интерметалических соединений

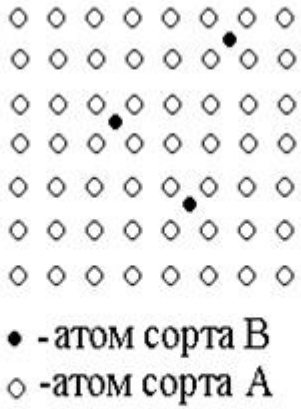
**Двухкомпонентные интерметаллиды**

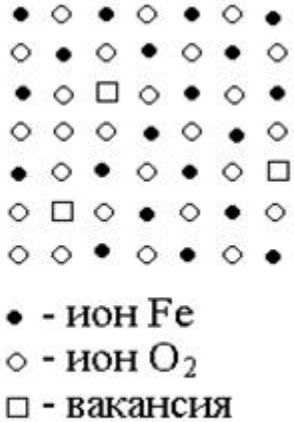


**Трехкомпонентные интерметаллиды**





**Полупроводники** делятся на элементарные (Ge, Si, Se, Te), двойные (GaAs), тройные (CdHgTe), четверные ($GaN_xAs_yP_{1-x-y}$) соединения.

Полупроводниковые соединения принято классифицировать по номерам групп периодической таблицы элементов, к которым принадлежат входящие в соединения элементы.

Напр., $A^3B^5$ или $A^{III}B^{V}$ - (GaAs, InSb и т. д.), $A^2B^6$ или $A^{II}B^{VI}$ **(ZnSe)** и др.

Полупроводниковые материалы по структуре делятся на кристаллические, твёрдые, аморфные и жидкие.

**Кристаллические полупроводниковые материалы**
Элементарные полупроводники, Соединения типа $A^{III}B^{V}$ , соединения элементов VI группы (O, S, Se, Te) с элементами I—V групп периодической системы, а также с переходными металлами и редкоземельными элементами, тройные соединения типа $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$ ,
химическое соединение карбид кремния SiC.

**Органические полупроводники** - твёрдые органические вещества, которые имеют (или приобретают под влиянием внешних воздействий) электронную или дырочную проводимости.

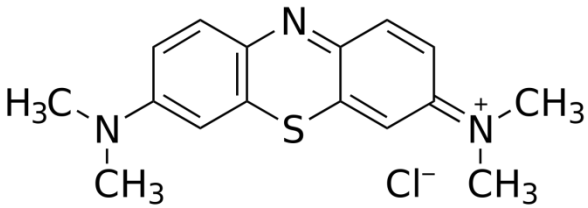
**Некристаллические полупроводниковые материалы**
Типичными представителями этой группы являются стеклообразные полупроводниковые материалы — халькогенидные и оксидные. К первым относятся сплавы Tl, P, As, Sb, Bi с S, Se, Te, характеризующиеся широким диапазоном значений удельной электрической проводимости, низкими температурами размягчения, устойчивостью к кислотам и щелочам. Типичные представители: $As_2Se_3$-$As_2Te_3$, $Tl_2Se$-$As_2Se_3$. Оксидные стеклообразные полупроводниковые материалы имеют состав типа $V_2O_5$-$P_2O_5$-$RO_x$ (R-металл I—IV гр.) и характеризуются удельной электрической проводимостью $10^{-4}$–$10^{-5}$ $Ом^{-1}см^{-1}$

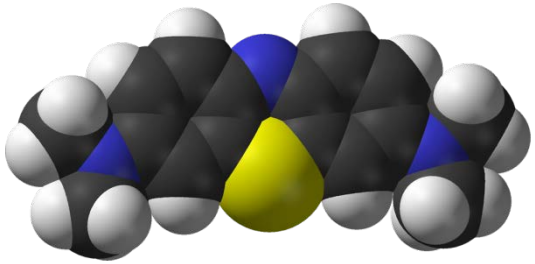
К органическим полупроводникам относятся органические красители (например, метиленовый голубой, фталоцианины), ароматические соединения (нафталин, антрацен, виолантрен и др.), полимеры с сопряжёнными связями, некоторые природные пигменты (хлорофилл, бета-каротин и др.), молекулярные комплексы с переносом заряда, а также ион-радикальные соли.

Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и плёнок.

**Метиленовый синий** (лат. *Methylenum coeruleum*) (*N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат, 3,7-бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид, метиловая синь, метиленовый голубой*). Представляют собой тёмно-зеленые кристаллы с бронзовым блеском.

Химическая формула $C_{16}H_{18}ClN_3S$



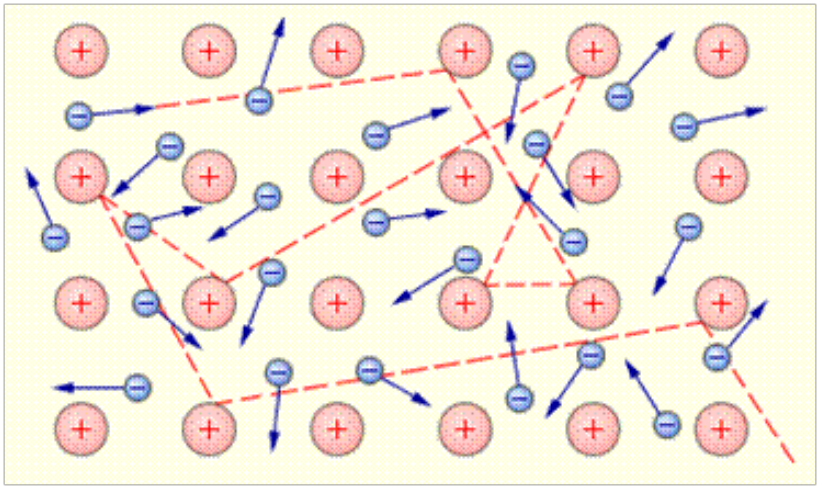
# Тип химической связи оказывает ярко выраженное влияние на структуру и физические свойства элементов и соединений

Химическая связь - это сила, удерживающая вместе два или несколько атомов, ионов, молекул или любую комбинацию из них. По своей природе она представляет собой электростатическую силу притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительно заряженными ядрами.

Таблица. Типы химической связи и их основные отличительные признаки.

| Химическая связь | Связываемые атомы | Характер элементов | Процесс в электронной оболочке | Образующиеся частицы | Кристаллическая решетка | Характер вещества | Примеры |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ионная | Атом металла и атом неметалла | Электрополо-жительный и электро-отрицательный | Переход валентных электронов | Положительные и отрицательные ионы | Ионная | Солеобраз-ный | NaCl CaO NaOH |
| Ковалентная | Атомы неметаллов (реже-атомы металлов) | Электроотрица-тельный реже электрополо-жительный | Образование общих электронных пар, заполнение молекулярных орбиталей | Молекулы | Молекулярная | Летучий или нелетучий | $Br_2$ $CO_2$ $C_6H_6$ |
| | | | | --------- | Атомная | Алмазоподоб ный | Алмаз Si SiC |
| Металличес кая | Атомы металлов | Электрополо-жительный | Отдача валентных электронов | Положительные ионы и электронный газ | Металлическая | Металлическая | Металлы и сплавы |

# Типы связей в кристаллах



## Металлическая связь.

Атомы большинства металлов на внешнем уровне имеют малое количество электронов – 1,2,3.
Эти электроны легко отрываются и атомы металлов становятся ионами.

Положительные ионы металлов располагаются в узлах ОЦК, ГЦУ и ГПУ кристаллической решётки. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся валентные электроны, отщепившиеся от атомов при образовании ионов.

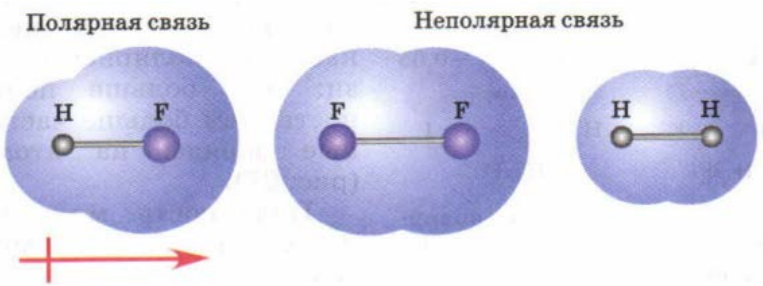
Между ионами и свободными электронами возникают электростатические взаимодействия, которые и являются причиной возникновения металлической связи

При этим оторвавшиеся электроны могут перемещаться от одного иона к другому то есть становятся свободными, и как бы связывая их в единое целое. Иными словами, все оторвавшиеся электроны являются общими, так как нельзя понять какой электрон принадлежит какому из атомов металла.

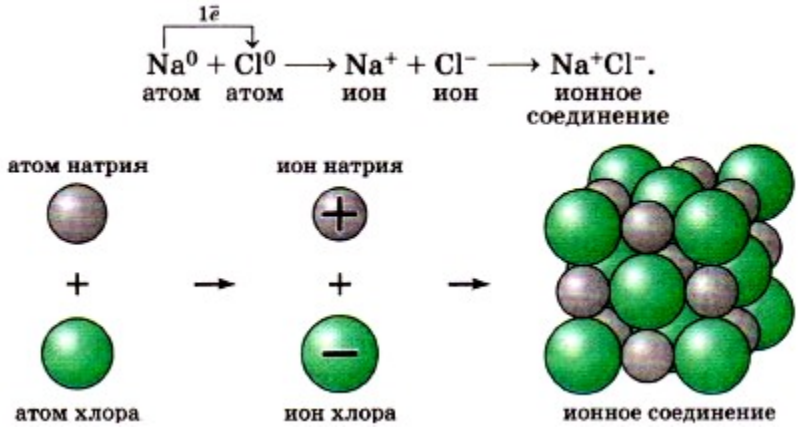
Электроны могут объединятся с катионами, тогда временно образуются атомы, от которых потом вновь отрываются электроны. Этот процесс происходит постоянно и без остановки. То есть в объеме металла атомы непрерывно превращаются в ионы и наоборот.

# Типы связей в кристаллах

Ковалентная связь. Нейтральные атомы размещены в узлах кристаллической решётки. Связь образуется направленными валентными электронными облаками.




Ионная связь. В узлах кристаллической решётки помещаются положительно и отрицательно заряженные ионы.
Силы взаимодействия между узлами являются в основном электростатическими (кулоновскими).



# Металлическая связь обуславливает основные свойства металлов

## - Электропроводность

Причина ***высокой электропроводности металлов*** заключается в слабой связи электронного газа с положительно заряженными ионами. Достаточно приложить небольшую разность электрических потенциалов к концам металлического тела, чтобы вызвать перемещение электронного газа - **электрический ток**.

Концентрация свободных электронов составляет порядка $10^{28}$ м$^{-3}$, что соответствует концентрации атомов.

Сопротивление металлов объясняется столкновениями электронов проводимости с ионами кристаллической решетки. Чем чаще происходят такие столкновения, т. е. чем меньше среднее время свободного пробега электрона между столкновениями, тем больше удельное сопротивление металла.

- **теплопроводность**

Теплопроводность металлов также вызвана высокой подвижностью свободных электронов: сталкиваясь с колеблющимися в узлах решетки ионами, электроны обмениваются с ними энергией. С повышением температуры колебания ионов при посредстве электронов передаются другим ионам, и температура всего металла быстро выравнивается.

- **пластичность**

Связи между слоями металла не очень значительны, это позволяет перемещать слои под нагрузкой (деформировать металл не разрушая его). Наилучше деформирующиеся металлы (мягкие) Au, Ag, Cu.

- **металлический блеск**

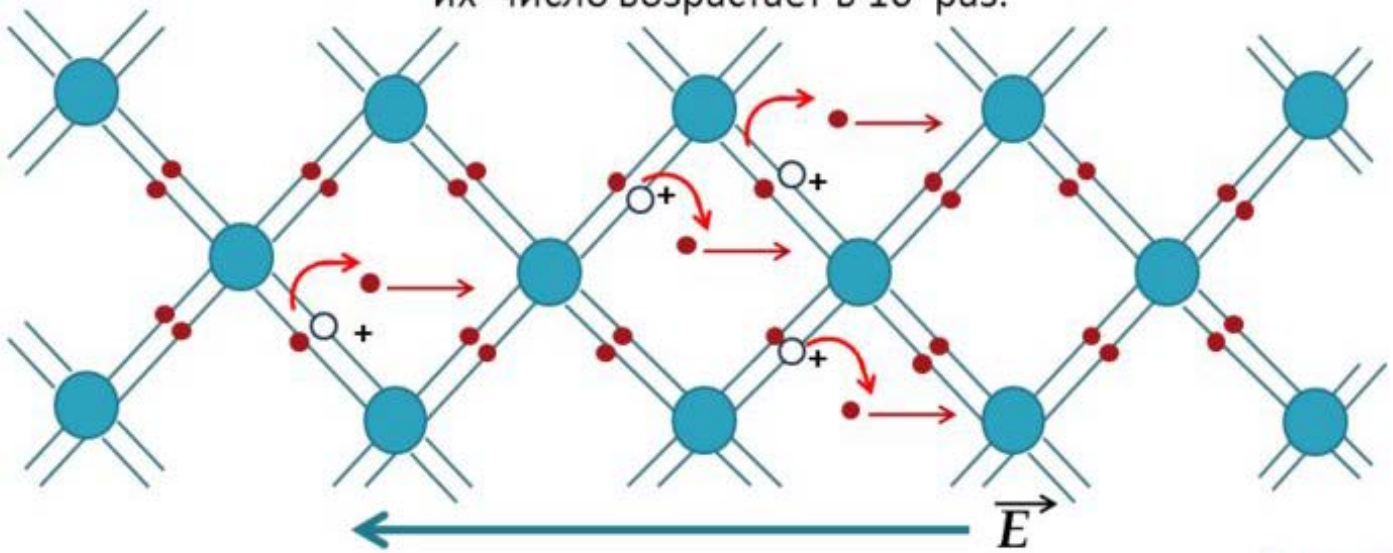
Электронный газ отражает почти все световые лучи. Именно поэтому чистые металлы сильно блестят и чаще всего имеют серый или белый цвет.
Белый и серый цвета большинства металлов говорят о том, что металлы рассеивают в равной степени все лучи видимой части спектра.

Золото и медь в большей степени поглощают лучи с короткой длиной волны (близкие к фиолетовым лучам) и отражают длинноволновые лучи, поэтому окрашены соответственно в желтый и **желто-красный** цвета.

Полупроводники – это материалы, которые по своей проводимости занимают промежуточное место между проводниками и диэлектриками, и отличаются от проводников сильной зависимостью проводимости от концентрации примесей, температуры и различных видов излучения.

Основное свойство полупроводников – увеличение электрической проводимости с ростом температуры.

При повышении температуры отдельные связи разрываются, электроны становятся «свободными», в электрическом поле они перемещаются упорядоченно, образуя ток. При увеличении температуры от 300 К до 700 К их число возрастает в $10^7$ раз.

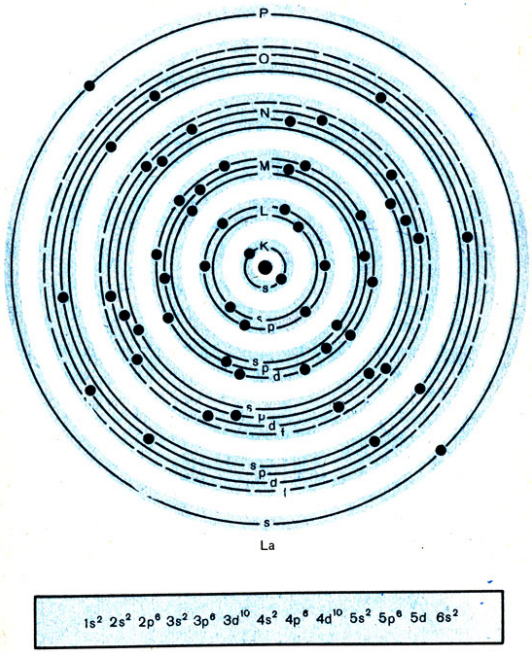



При разрыве связи образуется вакантное место , которое называют ***дыркой.***

В дырке имеется избыточный положительный заряд.

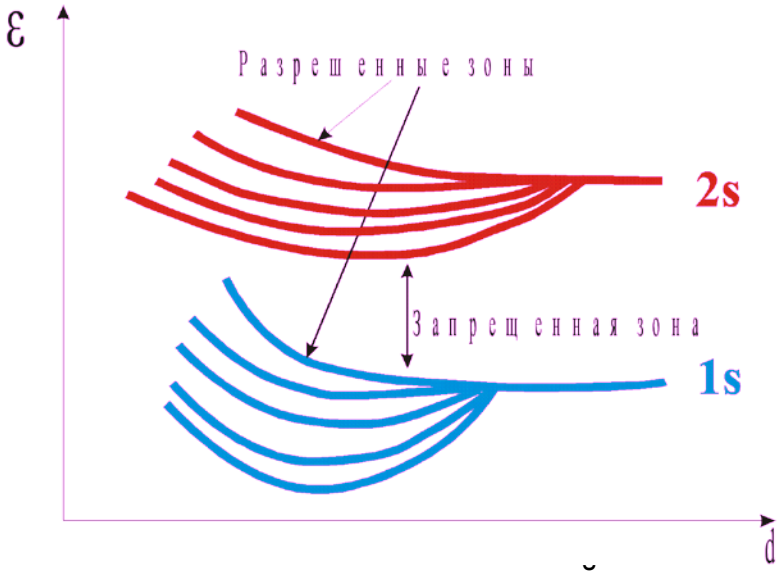
В собственных полупроводниках электронный ток равен дырочному!

# Зонная теория



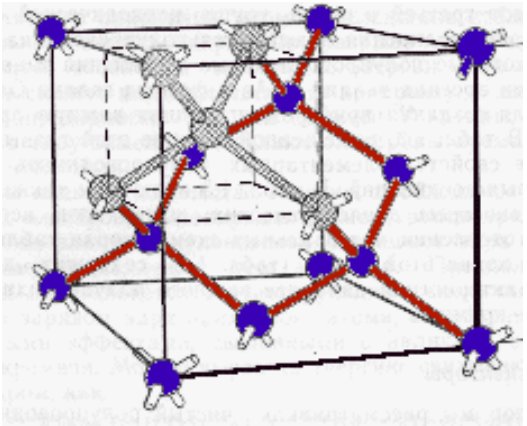

В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию — их энергетический спектр непрерывен. Электроны, принадлежащие изолированным атомам, имеют определённые дискретные значения энергии.

В случае нескольких атомов, объединённых химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном числу атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали.

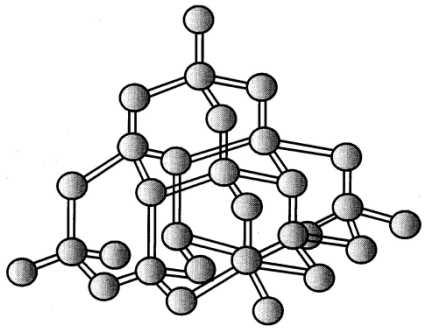


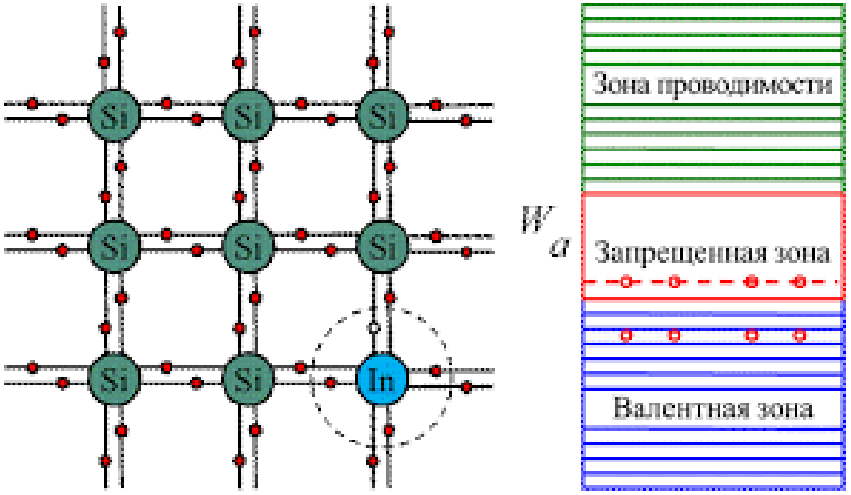

При дальнейшем увеличении системы до макроскопического кристалла (число атомов более $10^{22}$ см $^{-3}$), возникает такое же количество уровней в зонах. При этом расстояние между уровнями становится чрезвычайно малым, что позволяет считать, что энергия в разрешенной зоне изменяется непрерывно.

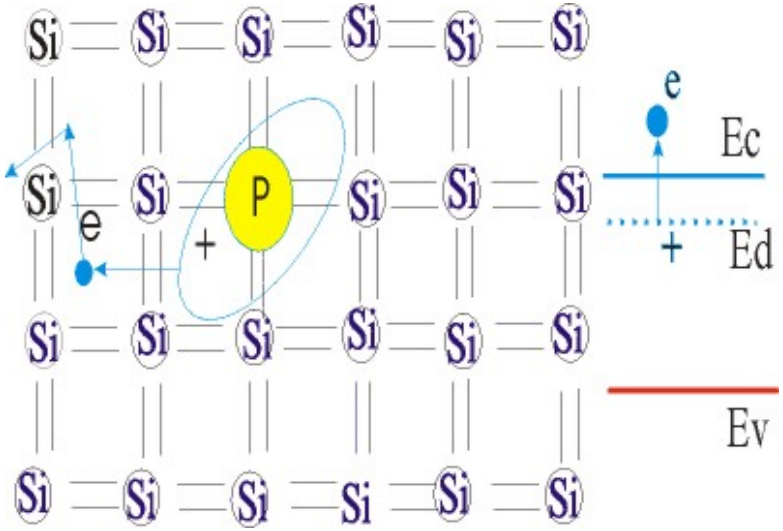
Тогда электрон, попавший в незанятую зону можно рассматривать как классический, считая, что под действием электрического поля он набирает непрерывно энергию, а не квантами, т.е. ведет себя как классическая частица.



# Примесные полупроводники

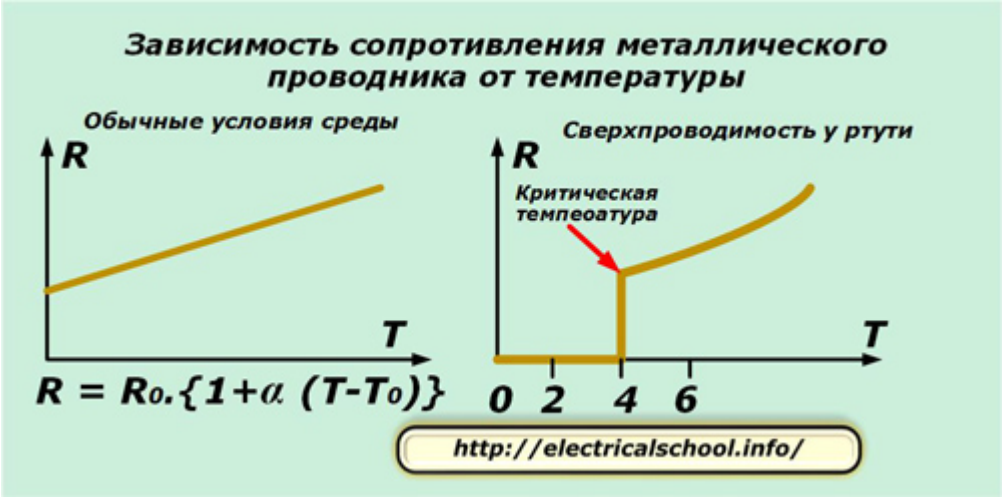





Полупроводники, содержащие акцепторные примеси, называются полупроводниками p – типа от слова positive – положительный

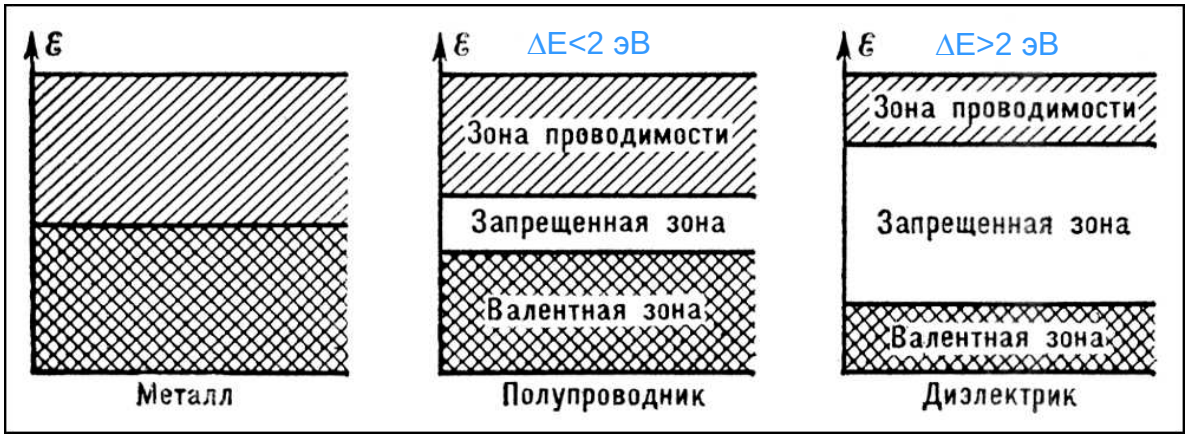
Полупроводники, содержащие донорные примеси, называются полупроводниками n – типа от слова negative – отрицательный




$tg\alpha = -\Delta E_g/2k$

*Рис. 9.* График зависимости логарифма электропроводности полупроводника от обратной температуры

$tg\alpha_n = -\Delta E_d/2k$



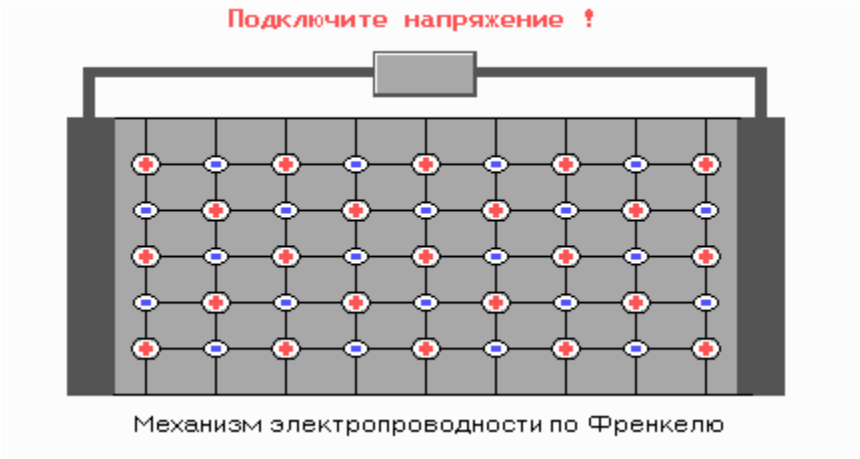

В диэлектриках электропроводность складывается из ионной и электронной электропроводностей.

Причем, для диэлектриков наиболее характерна **ионная электропроводность,** в то время как электронная электропроводность, как правило, наблюдается только в сильных электрических полях

Под действием тепловых флуктуаций ионы получают энергию, достаточную, чтобы покинуть нормальные положения в решетке и попасть в пространство между нормально закрепленными ионами (междоузлия).

**При приложении электрического поля** эти межузельные ионы перескакивают из одного межузельного положения в другое в направлении поля.
Таким образом, через диэлектрик будет протекать электрический ток.

Электронная электропроводность не сопровождается переносом вещества.
Ионная – сопровождается.
Следовательно, так можно экспериментально определить вид электропроводности.




Ток проводимости в твердых диэлектриках обусловливается направленным перемещением ионов примесей и ионов самого диэлектрика.

В диэлектриках **с атомными и молекулярными решетками** (парафин, полиэтилен и др.) ток проводимости обусловлен только ионами различных примесей.
У таких диэлектриков электропроводность весьма мала!
С течением времени ионная проводимость твердого диэлектрика понижается в связи с уменьшением количества ионов примесей, которые, дойдя до электродов, нейтрализуют свои заряды.

В **ионных** кристаллических диэлектриках (слюда и др.) ток проводимости составляют не только ионы примесей, но ионы самой кристаллической решетки. Последние могут быть сорваны электрическим полем с мест, где они были слабо закреплены (междоузлия), а также из узлов кристаллической решетки при одновременном воздействии на нее электрического поля и высокой температуры.

В **аморфных** диэлектриках (неорганические стекла) ионная электропроводность обусловлена электролизом различных окислов, входящих в состав самих стекол.

# Другие физические химические и механические свойства

К основным характеристикам проводниковых материалов относятся:

- удельное сопротивление и удельная проводимость;
- температурный коэффициент удельного электрического сопротивления; термоэлектродвижущая сила (термоэдс);
- теплопроводность;
- теплостойкость;
- предел прочности на разрыв и относительное удлинение при разрыве

Ширина запрещенной зоны хорошо коррелирует с температурой плавления. Обе эти величины возрастают с ростом энергии связи атомов в кристаллической решётке, поэтому для широкозонных полупроводниковых материалов характерны высокие температуры плавления, что создает большие трудности на пути создания чистых и структурно совершенных монокристаллов таких полупроводниковых материалов.

# Применение металлов

**Конструкционные материалы**

Металлы и их сплавы — одни из главных конструкционных материалов современной цивилизации. Это определяется, прежде всего, их высокой прочностью, однородностью и непроницаемостью для жидкостей и газов. Кроме того, меняя структуру сплавов, можно менять их свойства в очень широких пределах.

**Электротехнические материалы**

Металлы используются в качестве хороших проводников электричества (медь, алюминий), так и в качестве материалов с повышенным сопротивлением для резисторов и электронагревательных элементов (нихром и т. п.).

**Инструментальные материалы**

Металлы и их сплавы широко применяются для изготовления инструментов (их рабочей части). В основном, это инструментальные стали и твёрдые сплавы.

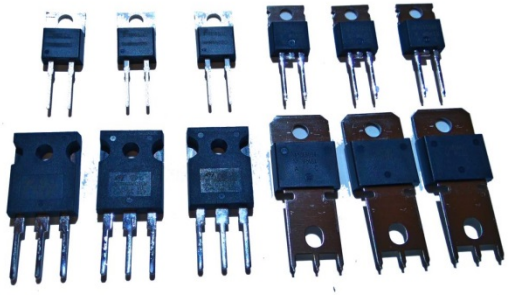
В качестве инструментальных материалов применяются также алмаз, нитрид бора, керамика.

## **Важнейшая область применения полупроводниковых материалов** — микроэлектроника

- **Интегральные схемы.** В настоящее время используется Si. Дальнейший прогресс в повышении быстродействия и в снижении потребляемой мощности связан с созданием интегральных схем на основе GaAs, InP и их твёрдых растворов с др. соединениями типа $A^{III}B^{V}$

- **«Силовые» полупроводниковые приборы** (вентили, тиристоры, мощные транзисторы). Здесь также основным материалом является Si, а дальнейшее продвижение в область более высоких рабочих температур связано с применением GaAs, SiC и др. широкозонных полупроводниковых материалов.

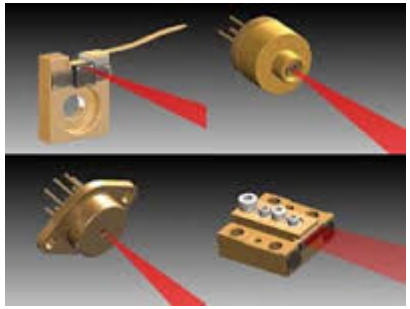
- **Солнечные батареи.** Основные материалы - Si, GaAs, гетероструктуры $Ga_xAl_{1-x}As/GaAs$, $Cu_2S/CdS$, α-Si:H, гетероструктуры α-Si:H/α-$Si_xC_{1-x}$:H.

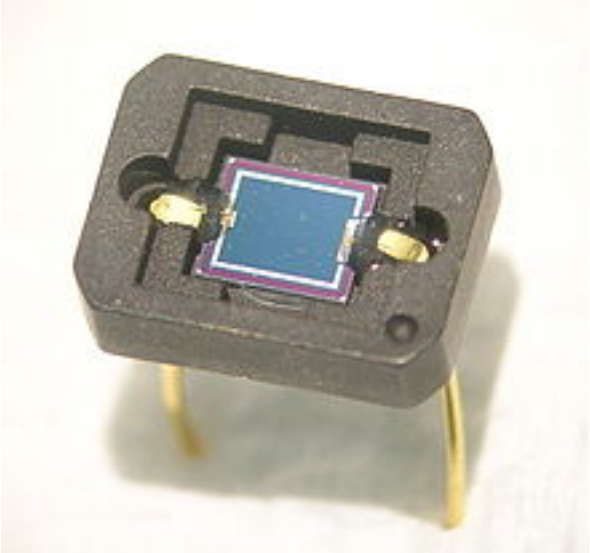


## Полупроводниковые лазеры и фотоприемники — важнейшие составляющие элементной базы волоконно-оптической линий связи.

- **Полупроводниковые лазеры и светодиоды.** Лазеры делают на основе ряда прямозонных соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{IV}$, $A^{IV}B^{VI}$ и др. Важнейшими материалами для изготовления лазеров являются гетероструктуры: $Ga_xAl_{1-x}As/GaAs$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$, $Ga_xIn_{1-x}As/InP$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xAs_{1-x}P_x$, $GaN/Al_xGa_{1-x}N$. Для изготовления светодиодов широко используют: GaAs, GaP, $GaAs_{1-x}P_x$, $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xAl_{1-x}As$, GaN и др.

- **Приемники оптического излучения** (фотоприемников) для широкого спектрального диапазона. Их изготовляют на основе Ge, Si, GaAs, GaP, InSb, InAs, $Ga_xAl_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Pb_xSn_{1-x}Te$ и ряда др. полупроводниковых материалов.



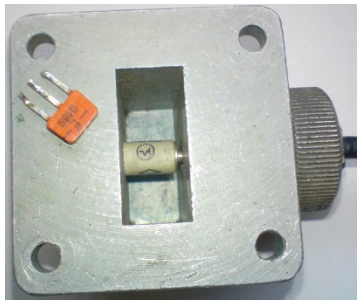


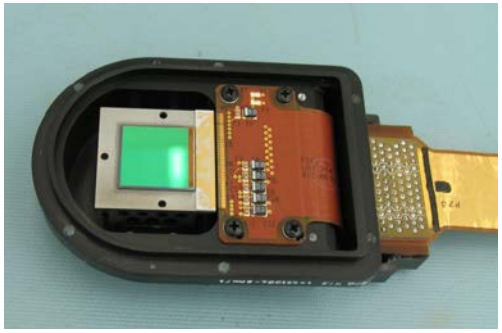
Полупроводниковые материалы используются для создания различных СВЧ приборов

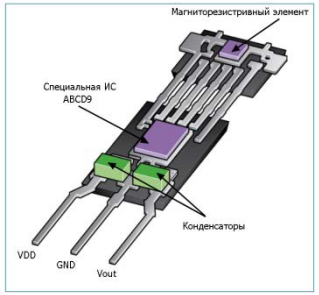
(биполярные и полевые транзисторы, лавинопролетные диоды и др.).

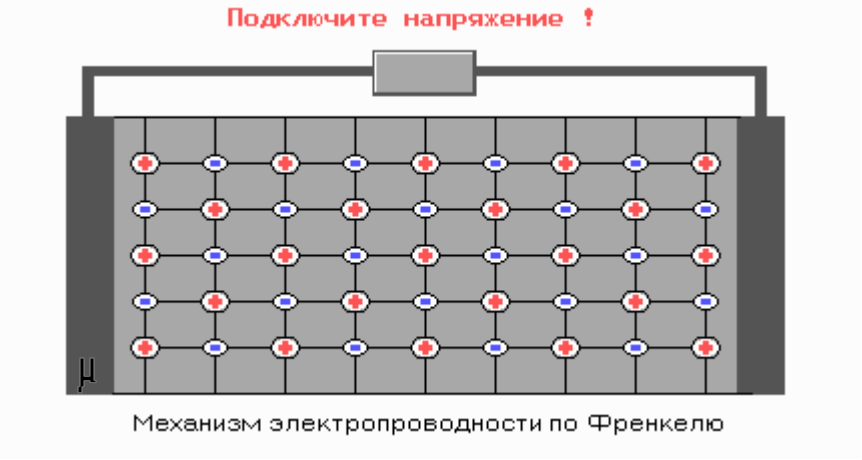
Другие важные области применения полупроводниковых материалов:

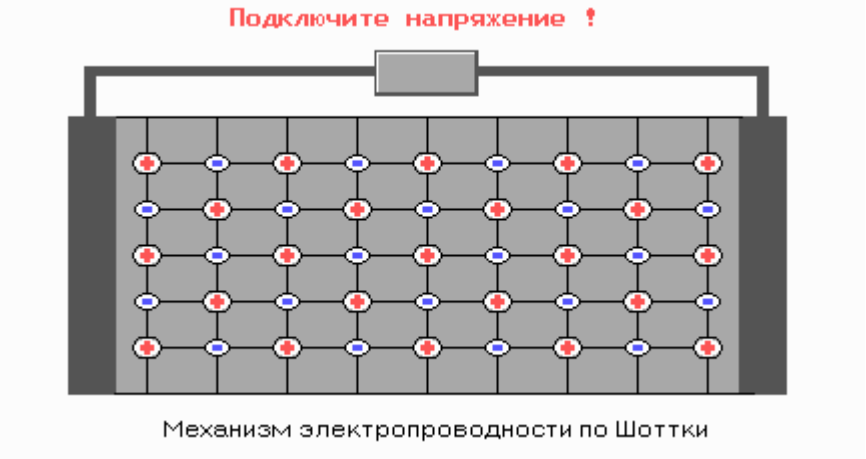
- детекторы ядерных излучений (используют особо чистые Ge, Si, GaAs, CdTe и др.),
- тензодатчики,
- высокочувствительные термометры,
- датчики магнитных полей и др.










Механизм Фрэнкеля
Если при движении по кристаллу ион встречает вакантное место, то он снова закрепляется в узле решетки. Такой процесс приводит к обмену атомов местами, то есть к **диффузии**.

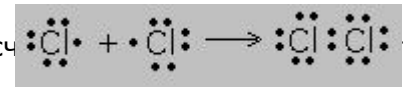
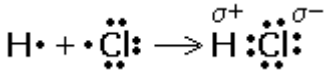
Механизм **Шоттки. Д**ефекты образуются в результате удаления равного числа анионов (-) и катионов (+) из нормальных узлов решетки и помещении их в новые узлы на внешних и внутренних поверхностях кристалла. В этом случае вакансии перемещаются по кристаллу вследствие переноса в незанятый узел ионов из соседних узлов. Посмотрите, как происходит этот процесс.

Пример. Образование молекулы хлора.

Точками обозначены электроны. При расстановке следует соблюдать правило:электроны ставятся в определённой последоват
Новая электронная пара, возникшая из двух неспаренных электронов, становится общей для двух атомов хлора. Существует

σ - связь значительно прочнее  п-связи, причём п-связь может быть только с σ-связью, За счёт этой связи образуются двойны

Полярные ковалентные связи образуются между атомами с разной электроотрицательностью.

За сч  водорода к хлору атом хлора заряжается частично отрицательно, водорода-частично положит

s-s- связь
s-p- связь
p-p- связь
p-p- связь