

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Казанский государственный
энергетический университет

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Практикум ч. 1
для студентов направления подготовки 11.03.04
«Электроника и наноэлектроника»

Казань 2024

УДК 621.3.01

ББК

Женжурист И.А.

Технология материалов и элементов электронной техники:
Практика ч.1 / Сост.: Женжурист И.А. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т,
2024.– 60 с.

Приведены необходимые сведения о структуре и свойствах материалов электронной техники, даны методические рекомендации по выполнению практических работ, связанных с изучением структуры и свойств материалов электронной техники.

Практикум ч. 1 содержит пять практических работ и предназначен для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата 11.03.04 “Электроника и наноэлектроника”. Методические указания направлены на выработку умения использовать физико-химические закономерности материалов электронной техники в профессиональной деятельности, применять методы расчета основных параметров материалов и анализа результатов исследований, составления отчета по выполненной работе.

Продолжительность каждой практической работы - 2 часа.

УДК 621.3.01

ББК

© Женжурист И.А. 2024

© Казанский государственный энергетический университет, 2024



Введение

«Технология материалов и элементов электронной техники» относится к общепрофессиональному циклу и на неё опираются практически все следующие за ней дисциплины в учебных планах «Технология новых материалов», «Композитные материалы», «Технология подготовки производства материалов электроники», «Нanomатериалы и нанотехнологии».

Полученные в результате обучения знания необходимы студентам при подготовке, выполнении и защите выпускной квалификационной работы и при решении научно-исследовательских, проектно-конструкторских, производственно-технологических, организационно-управленческих задач в будущей профессиональной деятельности.

В структуру дисциплины в соответствии с учебным планом входят как теоретические (лекционные), так и прикладные (практические) занятия.

Цель практических занятий – освоение информации, полученной на лекциях и выработка определенных умений, связанных с изучением электрических и магнитных свойств различных материалов; выполнении практических расчетов в области определения параметров, характеризующих свойства электротехнических материалов.

Практические занятия бывают двух типов: в виде семинара по соответствующей теме или расчётно-графической работы. Для данных дисциплин согласно рабочим программам целесообразнее проводить практические занятия в виде расчётно-графических работ, на которых рассматривается решение задач, по темам, позволяющим исследовать электропроводящие и магнитные свойства материалов.

Общие требования к оформлению отчетов

Отчет по работе должен состоять из следующих разделов:

1. Цель работы.
2. Теоретические положения.

Раздел должен содержать необходимые определения, их объяснение и формулы расчета приведенных характеристик или параметров.

3. Практическая часть.

В данном разделе следует приводить полное решение задач своего варианта, который либо соответствует номеру студента в списке группы либо последней цифре в шифре зачетной книжки в зависимости от количества вариантов. Полученные результаты необходимо обязательно свести в таблицу или график.

4. Ответы на приведённые в конце описания работы контрольные вопросы.

Практическая работа 1

Основы кристаллографии - типы кристаллической структуры материалов. Расчет плотности поликристаллических материалов рентгенографическим методом, качественный рентгенофазовый анализ

Цель занятия: знакомство с основами кристаллографии, расчетом основных параметров кристаллических структур

Теоретическая часть работы

Кристаллография - это наука, изучающая кристаллы, название которой происходит от двух греческих слов: «кристаллос» - это лед и «графо» - пишу. В начале своего развития кристаллография являлась частью минералогии, затем она выделилась в отдельную дисциплину.

Как самостоятельная наука «кристаллография» впервые была изложена французским минералогом Жаном Батистом Луи Роме-де-Лилем в 1772 году в сочинении «Опыт кристаллографии». Отцом современной кристаллофизики считается академик А.В. Шубников (1887-1970). Он ввел понятие о симметрии математических величин и тем самым по-новому подошел к формированию основных законов, устанавливающих связь симметрии кристаллов и явлений.

Быстрое развитие техники обусловило возникновение потребности в большом количестве различных кристаллов: для обработки сверхтвердых материалов требуется алмаз, для изготовления полупроводников - сверхчистый германий, для лазерных установок - рубин, в микроэлектронике нужны тонкие высокочистые кристаллы.

Современная кристаллография - это самостоятельная наука, занимающая почетное место среди других родственных наук.

Кристаллами называют твердые тела, образованные в виде геометрически правильных многогранников.

Элементами ограничения кристаллов являются:

- грани (плоскости);
- ребра (линии пересечения граней);
- вершины (точки пересечения ребер).

подавляющее большинство твердых веществ являются кристаллическими. Металлы и сплавы, горные породы, слагающие земную кору, состоят из отдельных кристаллов. Основные свойства кристаллического вещества определяются его строением. Размеры кристаллов весьма разнообразны - от микроскопически мелких до очень крупных и даже гигантских. Геометрически правильная форма кристалла обусловлена его внутренним строением.

Элементарные частицы (молекулы, атомы, ионы) любого кристаллического вещества закономерно располагаются в пространстве. Во всех кристаллических структурах можно выделить множество одинаковых атомов, расположенных наподобие узлов *пространственной решётки*.

По характеру своего внешнего огранения кристаллы разделяются на две группы:

- простые формы и
- сложные (комбинационные) формы.

Простыми формами называются такие многогранники, которые состоят из одинаковых граней, имеющих симметричное расположение. Примерами простых форм служат октаэдр, тетраэдр, куб.

Сложные (комбинационные) формы или *комбинации простых форм* представляют собой комбинацию в одном кристалле нескольких простых форм. В природе подавляющее большинство кристаллов представляет комбинацию простых форм.

Основные свойства кристаллических веществ

Внутреннее строение кристаллов обуславливает ряд характерных свойств в кристаллических веществах. Важнейшими из них являются: однородность, анизотропность, способность самоограняться (способность к росту в виде правильных многогранников), определенные физические константы, связанные с разрушением кристаллической решетки (например, определенные постоянные температуры плавления).

Однородность означает, что свойства кристалла (цвет, удельный вес, твердость, теплопроводность, электропроводность и др.) одинаковы во всех его точках. Следует иметь в виду, что в кристалле могут встречаться атомы разных элементов по свойствам, отличающихся друг от друга. Поэтому в кристаллографии принято считать, что кристалл можно считать однородным, если для его любой точки, взятой внутри кристалла, имеется совершенно аналогичная по свойствам точка, отстоящая от первой на расстоянии не превышающим 50 А.

Следует отметить, что реальные кристаллические вещества очень часто содержат постоянные примеси и включения, искажающие их кристаллические решетки, поэтому абсолютной однородности в реальных кристаллах часто не бывает.

Анизотропность кристаллов проявляется в неравнозначности физических свойств в различных направлениях. У веществ, характеризующихся изотропностью, физические свойства по всем направлениям проявляются одинаково. Аморфные тела, как правило, изотропны; большинство же кристаллических веществ отличаются анизотропностью.

В некоторых кристаллических веществах те или иные свойства проявляются изотропно. Так при исследовании механических свойств (например, прочности и твердости) анизотропность, как правило, обнаруживается во всех кристаллах, тогда как физические свойства (электрические, оптические, тепловые) могут иметь некоторые особенности, хотя в общем анизотропность наблюдается. Например, кристаллы кубической сингонии оптически изотропны, т.е. свет в них распространяется по разным направлениям с одной и той же скоростью.

Способность к самоорганизации заключается в способности кристаллических веществ образовывать правильные многогранники, т.е. это свойство кристаллов образовывать грани при свободном росте в соответствующей среде. Так, например, если изменить форму кристалла каменной соли (NaCl) и поместить его в пересыщенный раствор, то через некоторое время данный кристалл примет форму куба.

Необходимо отметить, что способность самоограняться характерна только для кристаллических веществ.

Постоянная точка плавления характерна для кристаллических веществ. Температура, при которой начинается плавление, называется температурой плавления.

Если изобразить кривую нагревания аморфного и кристаллического тел, то для аморфного вещества тел данная кривая нагревания имеет плавный характер, для кристаллического - ломаный характер, где горизонтальный участок соответствует температуре плавления.

Исследования кристаллических веществ показывают, что элементарные частицы (молекулы, атомы, ионы) любого кристаллического вещества закономерно располагаются в пространстве в виде кристаллической решетки (рис.1, 2).

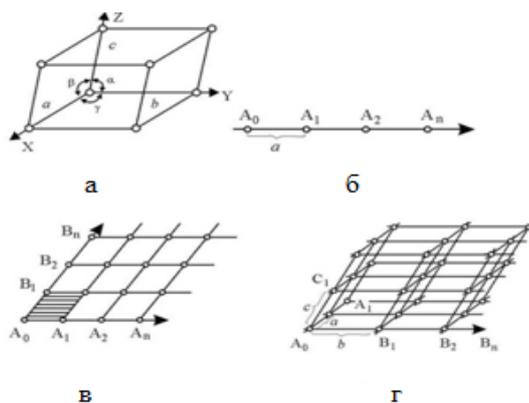


Рис.1. Схема кристаллической решетки

а) элементарная ячейка; б) ряд пространственной решетки (узлы A_0 - A_n); в) плоская сетка; г) пространственная решетка

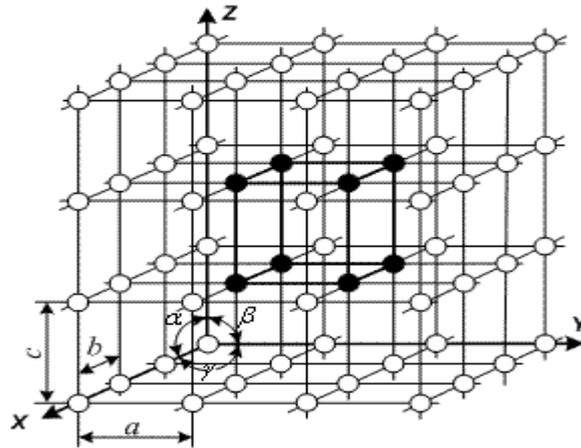


Рис. 2 . Кристаллическая решетка

Характеристики основных кристаллических систем приведены в табл.1.

Таблица 1.

Характеристика кристаллической системы

Система	Ребра	Углы
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Используется представление об элементарных ячейках, многократное повторение которых дает пространственную решетку кристалла. Их существует всего 14 различных типов. Они называются решетками Браве (рис. 3) и чрезвычайно полезны при изучении кристаллов.

Подавляющее число технически важных металлов образуют одну из высокосимметричных сложных решеток с плотной упаковкой ядер: кубическую I объемно-центрированную (ОЦК) кубическую гранецентрированную F (ГЦК) (рис. 3).

ОЦК решетку имеют металлы: Rb, K, Na, Li, Tl, Zr, Ta, Fe α , Mo, W, V, Ba и др.

В ГЦК решетке ядра расположены в углах куба и в центре каждой грани. Этот тип решетки имеют: Ca, Ce, Sr α , Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe γ , Si и др.

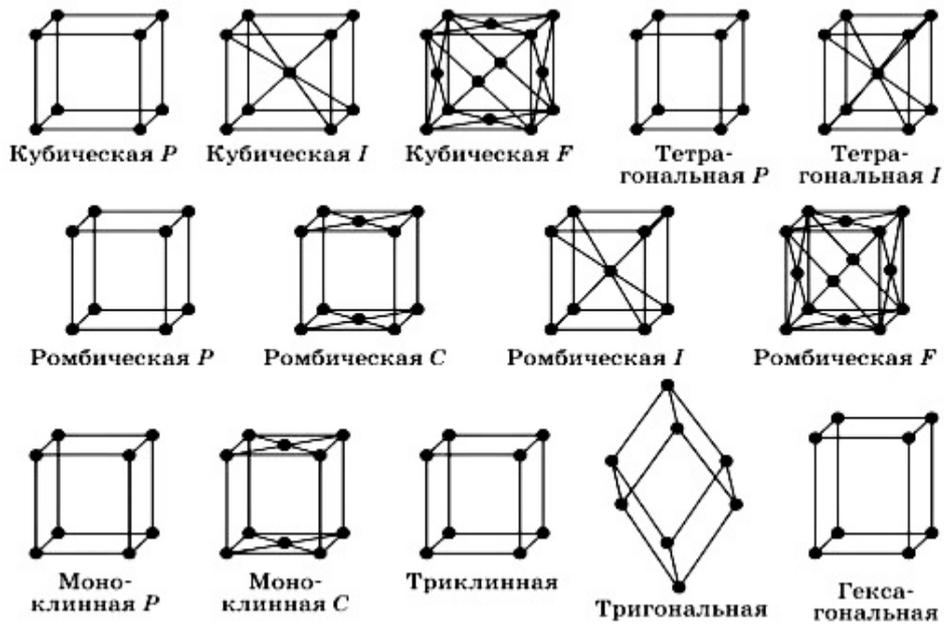


Рис. 3. Типы решеток Браве

В природе наиболее распространенными классами минералов являются силикаты и алюмосиликаты (рис.4).

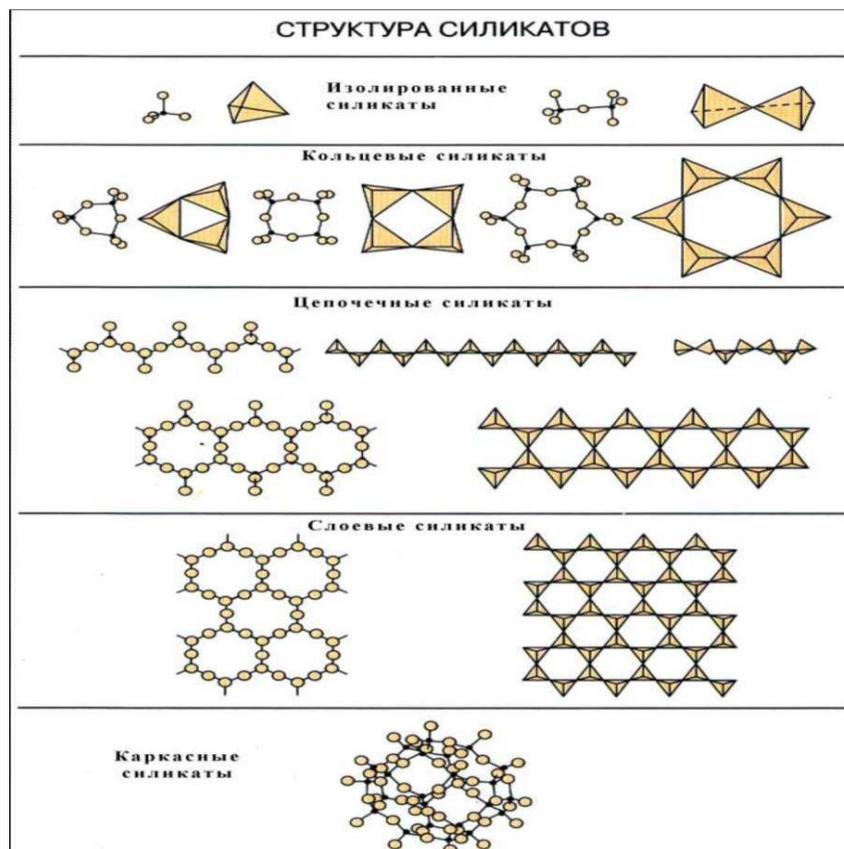


Рис. 4. Структура силикатов

Анализ кристаллической структуры наиболее просто осуществляется путем рассеяния рентгеновских лучей, квантов, электронов, протонов и нейтронов. При прохождении излучения через периодическую структуру кристалла происходит дифракция фронта волны.

Расчет плотности поликристаллических материалов рентгенографическим методом

Плотность – одно из наиболее важных свойств материалов, характеризующее соотношение между массой и объемом и в значительной мере определяющее их потребительские свойства, а также экономические показатели производства и реализации товарной продукции. Она является мерой количества вещества (массы) в единице объема: $d=m/V$, кг/м³.

Плотность, определенная для однородных веществ, может рассматриваться как **теоретическая**. Плотностью, близкой к теоретической, обладают, как правило, металлы, жидкости, некоторые полимеры и др. Для неоднородных веществ используют понятие «**средняя плотность**».

Объемная плотность – величина $d_{\text{ср}}$, определяемая отношением массы неоднородного вещества ко всему занимаемому им объему, включая имеющиеся в нем поры и пустоты V_e , кг/м³: $d_{\text{ср}}=m/V_e$.

Для инженерных расчетов используются «относительная плотность» и «насыпная плотность».

Относительная плотность – отношение плотности вещества d к плотности эталонного вещества $d_{\text{эт}}$ при определенных внешних условиях: $d_{\text{от}}=d/d_{\text{эт}}$.

Плотность твердых и жидких материалов обычно сравнивают с плотностью воды при температуре 4 °С (1000 кг/м³).

Насыпная плотность d_n – масса единицы объема свободно насыпанных дисперсных материалов (например, цемент, песок, минеральная вата и др.).

Методы определения объемной, относительной и насыпной плотности твердых материалов условно можно разделить на две основные группы: объемно-весовые и основанные на использовании физических констант. Теоретическую плотность кристаллических веществ нередко и притом наиболее точно определяют с помощью рентгенографического метода (рассчитанная таким образом плотность носит название **рентгенографической**).

Рентгенографический метод определения плотности обладает рядом преимуществ: не требует специальных приборов, устройств и приспособлений для определения массы и размеров образца, не зависит от

других физических свойств вещества (достаточно микронавески порошкового образца массой не более 1 г).

Параметры, сингония и объем элементарной ячейки

Сингония кристаллов – классификационный признак симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризующийся соотношениями между ее параметрами.

В природе твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. В аморфных веществах атомы (молекулы) расположены беспорядочно, произвольно. Для кристаллических веществ характерно упорядоченное взаимное расположение атомов, ионов и молекул. К кристаллическим веществам относятся металлы и их сплавы в твердом состоянии.

Строение кристаллического вещества графически изображается в виде кристаллической решетки, которая состоит из элементарных ячеек. Элементарные ячейки по признаку симметрии делятся на семь сингоний, каждая из которых характеризуется определенным соотношением между длинами ребер и углами между ними: кубическую, гексагональную, тетрагональную, тригональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. 5). Кубическая решетка является простейшей кристаллической решеткой твердого тела.

Длины ребер в элементарной ячейке кристалла относятся к **параметрам кристаллической решетки**. В частности, кубическую решетку определяет один параметр – длина ребра куба.

Кристаллическая решетка в целом характеризуется параметрами – длиной ребер a , b , c ; углами между осями координат α , β , γ ; координационным числом, коэффициентом компактности η и числом формульных единиц Z (рис. 5).

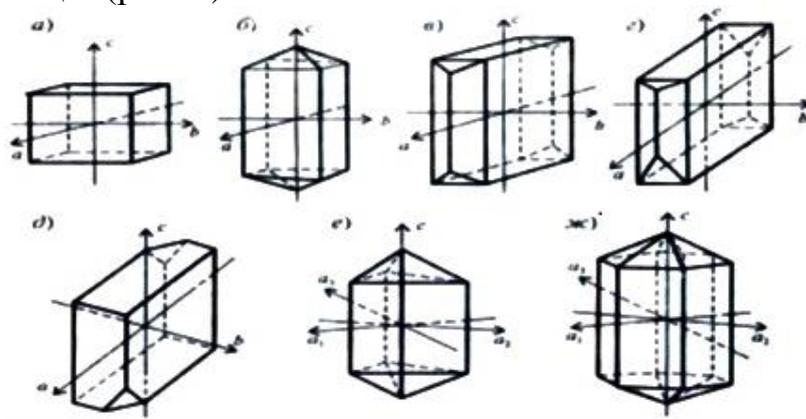


Рис. 5. Кристаллографические сингонии:

a – кубическая; b – тетрагональная; v – ромбическая; $г$ – моноклинная; $д$ – триклинная; $е$ – тригональная; $ж$ – гексагональная

Координационное число – число ближайших равноудаленных соседних ядер, окружающих каждый атомный остов в кристалле. **Коэффициент компактности решетки** η – отношение объема, занятого атомными остовами, ко всему объему решетки. **Число формульных единиц** Z – количество ядер, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Объем элементарной ячейки кристаллического вещества определяется исходя из сингонии ее кристаллической ячейки и формально-геометрических соображений (таблица 1).

Рентгеноструктурный и фазовый анализ. Анализ дифрактограмм

Рентгенографический анализ основан на методах исследования, в которых используется рентгеновское излучение. Рентгеновские методы анализа широко применяются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов. Этот вид анализа широко применяют для исследования минералогического состава сырья и готовой продукции, изучения фазовых превращений в материалах на разных стадиях их переработки в конечный продукт и в процессе эксплуатации, а также для определения параметров структуры кристаллических решеток. Метод рентгенографического анализа, используемый для изучения параметров элементарной ячейки вещества, называют *рентгеноструктурным*.

Метод, предназначенный для исследования фазовых превращений и минералогического состава объектов, называют *рентгенофазовым*.

Методы рентгенофазового анализа (РФА) получили наибольшее распространение в практике исследования минеральных строительных материалов.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

- получить спектр-дифрактограмму материала (рис. 6);
- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- исследовать фазовые переходы;
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем. Для получения рентгеновского излучения в рентгеновских трубках используют

столкновение электронов, ускоренных под действием высокого напряжения с металлическим антикатодом (анодом).

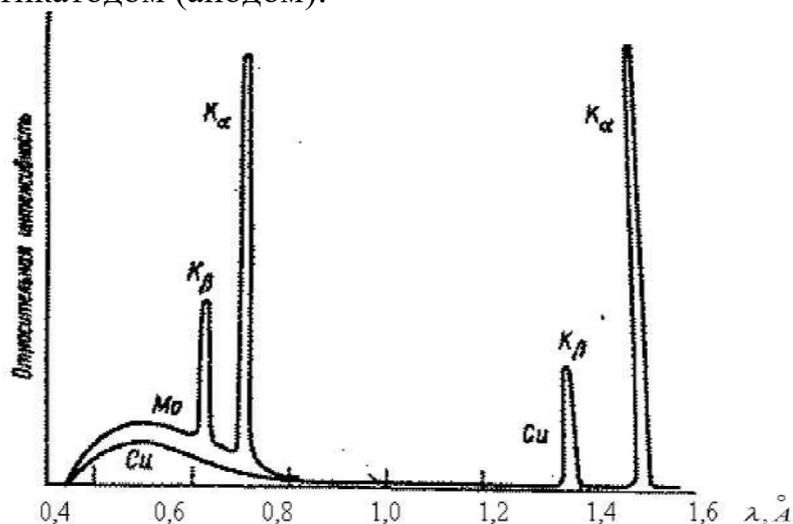


Рис. 6. Сплошной характеристический спектры рентгеновского излучения

Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуры кристаллов.

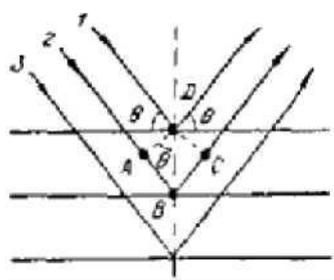


Рис. 7. Схема «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей

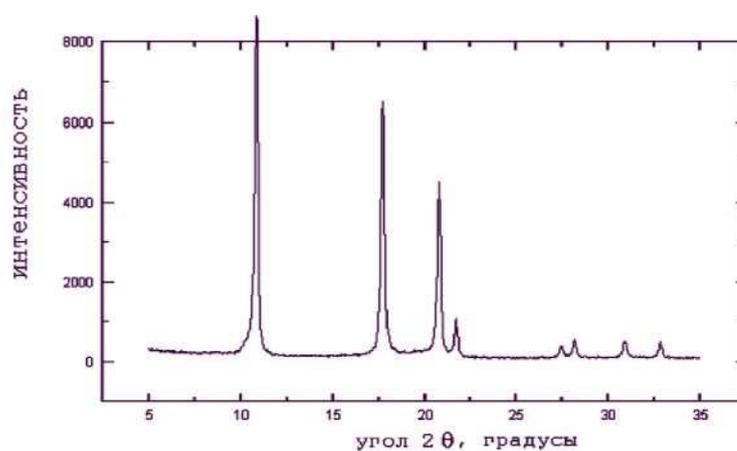


Рис. 8. Фрагмент рентгенограммы поликристаллического образца

Обработка рентгенограммы

Типичный вид рентгеновской дифрактограммы (рис. 8) представляет собой набор пиков различной интенсивности при разных значениях угла отражения θ (2θ). Обработка рентгеновских дифрактограмм сводится к определению положения пика, т.е. 2θ , и его интенсивности. По значениям 2θ и известной длине волны λ рентгеновского излучения проводят расчеты межплоскостных расстояний по формуле Вульфа-Брегга (величин n - порядок отражения, принимается в этом случае равной 1) или чаще по соответствующим таблицам, в которых по соответствующим таблицам, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Интенсивность пика определяется его высотой или площадью.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением пиков и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них.

Задача качественного рентгенофазового анализа - определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью.

Примеры дифрактограмм

В качестве непластичных соединений отмечается присутствие кварца, полевого шпата, в основном в виде ортоклаза и незначительное количество гематита (рис. 9).

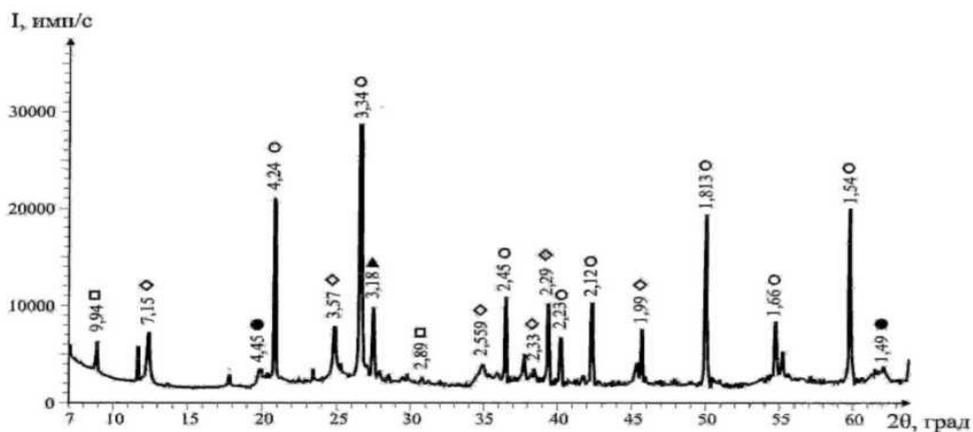


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма глины: О - кварц; А - ортоклаз; О - каолинит; Л - монтмориллонит; □ - гидромусковит

Расчет рентгенографической плотности кристаллических веществ

При определении плотности по данным рентгенографического анализа используется связь значений d вещества (металл, минерал) с атомными массами составляющих его элементов и объемом, занимаемым ими.

Для определения рентгенографической плотности необходимо знать объем элементарной ячейки V_0 , число атомов Z в ней и их массу (грамм-атом известен). Тогда масса ядер в элементарной ячейке равна $(A/N_0)Z$, где A/N_0 – масса одного атомного остова, г; N_0 – число Авогадро, ед.

Таким образом,

$$d = (AZ/N_0) \cdot 1/V_0, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Так как параметры элементарной ячейки измеряются в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), то при переводе значений объема элементарной ячейки из \AA^3 в кубические сантиметры в знаменателе формулы (1) появляется $V_0 \cdot 10^{-24}$, где V_0 – объем, \AA^3 . Тогда уравнение (1) можно упростить: 41

$$d = 1,6602 \cdot (AZV_0) \quad (2)$$

Для химических соединений вместо A подставляют $\sum A_i$, т.е. грамм-формульный вес. Атомная молекулярная масса веществ A_v рассчитывается по справочным данным (таблица 2).

Объем элементарной ячейки для известных кристаллических веществ определяется по справочным данным об их параметрах и сингонии. Для расчета плотности веществ с неизвестными параметрами элементарной ячейки необходимо снять его рентгенограмму и вычислить эти параметры.

Значение рассчитанной таким образом рентгенографической плотности кристаллического материала характеризует идеализированную кристаллическую решетку с реальными параметрами. Справочные значения плотности кристаллических веществ, как правило, будут отличаться от рентгенографической в меньшую или большую сторону. Эта разница может быть вызвана наличием в реальных кристаллах примесей, дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений.

Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя вариант индивидуального задания в соответствии с таблицей 2.

2. Рассчитать плотность вещества (число формульных единиц определить, исходя из сведений о кристаллической структуре заданного материала и геометрических представлений).

Таблица 2

Параметры кристаллических решеток

№ /п	Материал	Сингония	Кристаллич. решетка	Параметр решетки	Вес, г	V_0
1	Au	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,078$	197,2	a^3
2	Cu	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 3,615$	63,57	a^3
3	Pt	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 3,924$	195,05	a^3
4	Ag	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,086$	107,88	a^3
5	Al	Кубическая	ГЦК	$a_0 = 4,041$	26,97	a^3
6	Fe	Кубическая	ОЦК	$a_0 = 2,86$	55,85	a^3
7	Ni	Кубическая	ОЦК	$a_0 = 3,499$	58,69	a^3
8	Mg	Гексагональная	ГПУ	$a_0 = 3,103$ $c_0 = 5,200$	24,305	$0,866 a_0 c_0$
9	Графит-С	Гексагональная	Гексагональные сетки атомов углерода, расположенные слоями	$a_0 = 2,46$ $c_0 = 6,80$	12,01	$0,866 a_0 c_0$
10	Пирит FeS ₂	Кубическая	ГЦК (ионы серы располагаются парами)	$a_0 = 5,41$	119,98 4	a^3
11	Галит NaCl	Кубическая	две ГЦК решетки как бы вставлены	$a_0 = 4,640$	58,44	a^3

Примеры решения задач

Пример 1. Известно, что устойчивой является лишь такая кристаллическая решетка, в которой меньший по размеру катион окружен более крупными анионами (постулат Мангуса). Для этих систем отношение радиусов ионов противоположного знака (координационное число) $K = r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$, при которых возможно образование устойчивых структур с координационными числами 4, 6, 8 и 12.

Решение примера 1

От плотности упаковки атомов зависят основные свойства кристаллов.

Если координационное число равно четырем, то анионы располагаются по вершинам правильного тетраэдра, а катион - в его центре (рис.10).

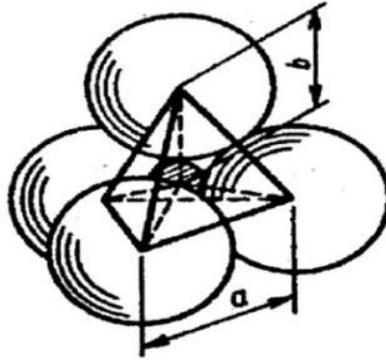


Рис. 10. Рисунок тетраэдра

Для тетраэдра схема расположения представлена на рис. 11.

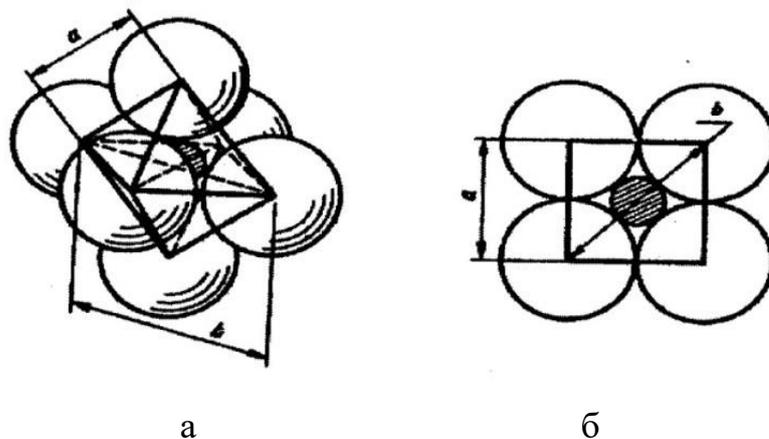


Рис.11. Схема тетраэдра

Длина отрезка b , соединяющего вершину с центром тетраэдра, связана с длиной, a ребра соотношением $b = a \sqrt{6}/4$. В предельном случае для данной координации $r_A + r_K = b$, $r_A + r_A = a$. Отсюда имеем: $R_K = b - r_A = 2r_A \sqrt{6}/4 - r_A = 0,225 r_A$.

При отношении ионных радиусов $r_K / r_A < 0,225$ структура с координационным числом 4 становится неустойчивой, так как отталкивание анионов друг от друга сильнее их кулоновского притяжения к положительно заряженному иону.

Если координационное число равно шести (рис. 11,а) или восьми (рис. 12,а), то предельные отношения радиусов ионов можно найти из рис. 11, б и 12, б. При октаэдрическом окружении катиона (рис. 11, б) $b = 2 (r_A + r_K) = a \sqrt{2} = \sqrt{2} (r_A + r_A)$, откуда $r_K = r_A (\sqrt{2} - 1) = 0,414 r_A$.

Если координационное число равно восьми, то анионы располагаются по вершинам куба (рис. 12) и выполняются соотношения: $b = 2 (r_A + r_K) = a \sqrt{3} = \sqrt{3} (r_A + r_A)$, откуда следует, что $r_K = r_A (\sqrt{3} - 1) = 0,732 r_A$.

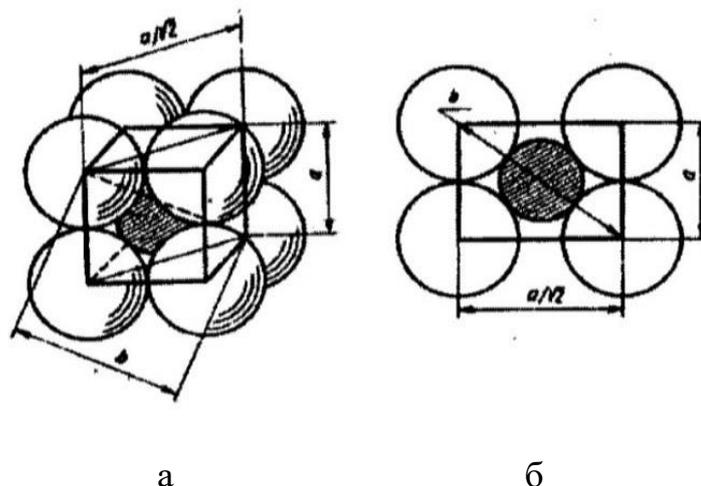


Рис. 12. Схемы куба

Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона. Пределы изменения отношения радиусов ионов для структур с различным координационным числом приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Пределы изменения отношения радиусов ионов

Координационное число	4	6	8	12
$K = r_K/r_A$	$0,225 \leq K \leq 0,414$	$0,414 \leq K \leq 0,732$	$0,732 \leq K \leq 1,0$	1,0

Пример 2. Сколько атомов располагается на плоскости гранцентрированной кубической решетки (ГЦК)?

Решение примера 2.

Из рис.13 следует, что плоскость содержит 2 атома на площади грани элементарной ячейки, так как узловые атомы принадлежат другим элементарным ячейкам.

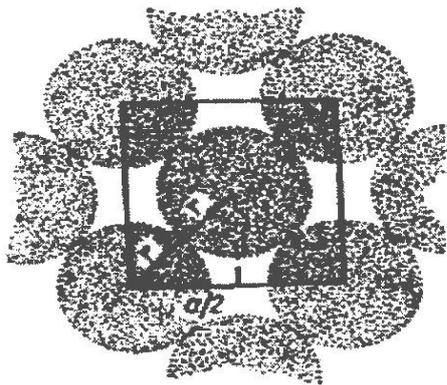


Рис. 13. Поверхностная плотность г.ц.к. решетки.

Пример 3. Рассчитать плотность магния, имея все необходимые параметры.

Решение примера 3.

Решение: для вычисления плотности используем формулу (2). Для этого сначала посчитаем объем кристаллической решетки по известным формулам в зависимости от ее сингонии. Для гексагональной решетки получаем, что $V_0 = 0,866a^2c = 0,866 \cdot (3,103)^2 \cdot 5,2 = 43,36$.

И далее, подставляя все необходимые параметры в формулу (2), рассчитываем плотность металла $d = 1,6602 \cdot 24,305 \cdot 6 / 43,36 = 5,58$ г/см³.

Ответ: $d = 5,58$ г/см³.

Задачи

1. Нарисуйте поверхностные плоскости простой, объемно-центрированной, гранецентрированной кубической решеток.
2. Определить, сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой, объемно-центрированной, гранецентрированной кубической решетке.
3. Приведите примеры полиморфных превращений для элементарных веществ и химических соединений.
4. Вычислите относительное изменение объема материала при переходе железа из гранецентрированной в объемноцентрированную кубическую решетку, если межатомные расстояния в этих структурах соответственно равны 0,254 и 0,248 нм.
5. Расстояние между ближайшими атомными остовами в кристаллической решетке вольфрама равно 0,2737 нм. Известно, что вольфрам имеет структуру объемно-центрированного куба. Найдите плотность материала.

6. В чем состоят различия между монокристаллами, поликристаллическими и аморфными веществами?

7. Рассчитать плотность кристаллической решетки для выданного преподавателем атома.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения кристаллов.
2. Покажите, что собой представляют ионные и молекулярные кристаллы.
3. Объясните, что понимают под анизотропией свойств кристаллов.
4. Объясните особенность структуры силикатов.
5. Покажите, что собой представляют решетки Браве.
6. Объясните, что понимают под «сингонией» кристаллов.
7. Перечислите параметры кристаллической решетки.
8. Объясните, что понимают под теоретической плотностью кристалла.
9. Дайте определение координационного числа и коэффициента компактности кристаллической решетки.

Литература

1. Сорокин, В. С. Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики : учебник / В. С. Сорокин, Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 448 с.

2. Картонова Л.В. Основы кристаллографии: учеб. пособие/ Л.В. Картонова; Владим. Гос. ун-т. им. А.Г и Н.Г. Столетовых – Владимир, 2015. – 80 с.

3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы - Санкт - Петербург." Лань". 2001. – 208 с.

Практическая работа № 2

Поляризация диэлектриков

Цель занятия: изучить теоретические основы поляризации диэлектрических материалов и научиться рассчитывать параметры, описывающие данное явление.

Основные теоретические положения

Диэлектриками называют вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле и в которых возможно существование электростатического поля, так как электрические заряды их атомов, молекул или ионов связаны.

Применяемые в качестве диэлектриков соединения содержат связанные (сильно и слабо) и свободные заряды. Последние, передвигаясь в

электрическом поле, вызывают электропроводность на постоянном напряжении и создают ток сквозной проводимости.

Поляризация и её виды

К диэлектрикам относятся вещества ковалентного и ионного типов, способные поляризоваться под действием электрического поля. В ковалентных молекулах имеются в равных количествах отрицательные и положительные заряды, а в ионных ионы, которые не могут свободно перемещаться внутри диэлектрика. Под действием электрических сил носителя зарядов в диэлектрике лишь немного смещаются или изменяют свою ориентацию, а именно поляризуются.

Поляризацией называется состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объема. Другими словами, эффект поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика (электронов, ионов, полярных молекул), имеющих электрический заряд, в результате которого каждый макроскопический объем диэлектрика приобретает наведенный (индуцированный) электрический момент.

Поляризация – это ограниченное смещение связанных зарядов или ориентация полярных молекул под действием электрического поля.

Различают поляризацию, возникающую при воздействии внешнего электрического поля, и наблюдающуюся в отсутствие электрического поля, которая называется спонтанной (самопроизвольной). Помимо электрического поля поляризацию диэлектрических материалов могут вызывать механические нагрузки (пьезополяризация), силы трения, нагрев (поляризация) и свет (фотополяризация).

При поляризации суммарный заряд внутри диэлектрика не меняется, но в ходе нее на поверхности материала появляются связанные электрические заряды с поверхностной плотностью σ_1 . Они образуют дополнительное макроскопическое поле, напряженность которого равна E_1 . Оно направлено против внешнего поля, имеющего напряженность E_0 . Суммарная напряженность поля в диэлектрике E равна их разности. Представленный процесс поляризации тождественен образованию диполя с разными по знаку зарядами, находящимися на расстоянии h . Физический смысл поляризации заключается в упругом, упорядоченном смещении связанных между собой электрических зарядов или ориентация вдоль линии поля дипольных моментов полярных молекул при воздействии на них электрического поля (рис. 14).

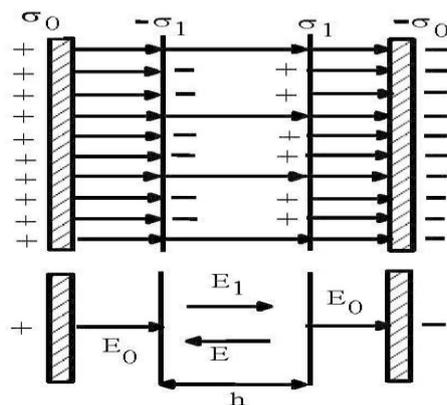


Рис. 14. Схема расположения зарядов в поляризованном диэлектрике:

Q – поверхностная плотность зарядов; E – напряженность электрического поля;

h – расстояние между электродами (толщина слоя диэлектрика)

Способность вещества к поляризации при действии электрического поля характеризуется его поляризованностью P . Это физическая векторная величина. Её значение определяется соотношением электрического момента элемента диэлектрического вещества dp к объему этого элемента dV и выражается в Кл/м², где Кл – кулон (формула 3).

$$P = dp/dV \quad (3)$$

При нанесении электродов на любой диэлектрик его рассматривают, как конденсатор с определенной емкостью C . Количество электричества Q на обкладках такого конденсатора является суммой двух составляющих: заряда Q_0 , который имелся бы на электродах, разделенных вакуумом, и заряда Q_1 , сохраняемого за счет поляризации (формула 4). Между электродами в диэлектрике при постоянной разности потенциалов отмечается следующая зависимость (формула 5), где C – ёмкость конденсатора с диэлектриком, C_0 – емкость данного конденсатора в вакууме. Емкость конденсатора есть частное от деления количества электричества Q на напряжение U .

$$C=Q/U \quad (4)$$

$$Q = Q_0 + Q_1 = \varepsilon Q_0 \quad (5)$$

$$\varepsilon = Q/Q_0 = (Q_0 + Q_1)/Q_0 = C/C_0 \quad (6)$$

Таким образом, величина относительной диэлектрической проницаемости ε показывает, во сколько раз увеличивается емкость конденсатора в ходе поляризации диэлектрика (5), где Cx – суммарная емкость конденсатора, Ф; C_0 – емкость конденсатора с вакуумом между обкладками, Ф; S – площадь электрода, м²; d – толщина диэлектрика между электродами, м.

$$\varepsilon = \frac{Cx \cdot dS}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Из данного соотношения также вытекает, что ε всегда будет принимать значения больше единицы и не зависит от выбора системы единиц. Для вакуума она равна 1.

Абсолютная проницаемость вещества, которая обозначается ε_a , в отличие от относительной, имеет размерность фарадей на метр – Ф/м. Она вычисляется по формуле (8), где ε_0 – электрическая постоянная, имеющая значение $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \quad (8)$$

Величина, характеризующая изменение ε при нагревании диэлектрика на один градус, называется *температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости*.

$$TK\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon dT} \quad (9)$$

Относительная диэлектрическая проницаемость при ионной поляризации, не зависит от частоты и напряженности электрического поля.

Диэлектрическая проницаемость веществ с ионной поляризацией составляет 4–30, у стекол и керамики может достигать значений 200–300.

Дипольная поляризация регистрируется в полярных диэлектрических веществах. Молекулы в полярных соединениях называют диполями.

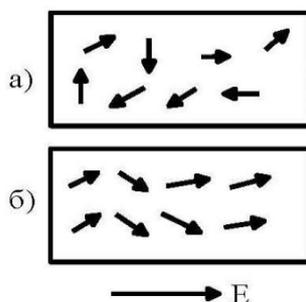


Рис. 15. Схема дипольной поляризации

Поляризации, наблюдающиеся в диэлектрических материалах, бывают быстрые или деформационные (мгновенные) и медленные или релаксационные. Их еще соответственно называют упругими и неупругими.

Мгновенными (упругими) являются электронная и ионная поляризации диэлектриков, а медленными (неупругими) – дипольная и релаксационные виды поляризации.

Электронная поляризация – это упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов под действием внешнего электрического поля. Изменение положения электронов обычно происходит на расстояния в пределах собственных молекул. Данный вид поляризации наблюдается у всех

диэлектриков, однако в большинстве случаев на неё накладываются и другие механизмы. Это самая быстротечная поляризация. Время её установления и спада составляет всего лишь считанные доли секунды (10⁻¹⁶ – 10⁻¹⁴ сек). Она не зависит от частоты поля.

Токи в диэлектрике

Полный ток J , протекающий через конденсатор, между обкладками которого находится диэлектрик, определяется как:

$$J = J_c + J_{\text{абс}} + J_{\text{ск}}, \quad (10)$$

где J_c – емкостной ток, обусловлен смещением сильно связанных зарядов в процессе электронной и ионной поляризации;

$J_{\text{абс}}$ – ток абсорбции, обусловлен смещением слабо связанных зарядов в процессах релаксационных видов поляризации;

$J_{\text{ск}}$ – ток сквозной проводимости, обусловлен движением свободных зарядов в диэлектрике под действием электрического поля.

Диэлектрические потери

Диэлектрические потери – часть энергии приложенного электрического поля, которая поглощается в диэлектрике. Эта энергия превращается в тепло и нагревает диэлектрик.

Релаксационные виды поляризации сопровождаются нагревом диэлектрика, то есть сопровождаются потерями энергии электрического поля. Упругие виды поляризации не вызывают потерь энергии электрического поля в диэлектрике.

В диэлектриках возникают следующие виды диэлектрических потерь.

Потери на электропроводность – обусловлены током сквозной проводимости, имеют место во всех реальных диэлектриках, в постоянном и переменном электрических полях.

Релаксационные потери – обусловлены релаксационными видами поляризации. Возникают в полярных диэлектриках молекулярного строения, в полярных и неполярных полимерах, в аморфных и кристаллических с неплотной упаковкой ионов ионных диэлектриках. Имеют место в переменных электрических полях.

Ионизационные потери – обусловлены потерями энергии электрического поля на ионизацию газообразных диэлектриков и газовых включений в жидких и твердых диэлектриках.

Потери на неоднородность структуры – обусловлены миграционной поляризацией.

Резонансные потери – обусловлены резонансной поляризацией.

Тангенс угла диэлектрических потерь

Диэлектрические потери анализируют с помощью эквивалентных схем диэлектрика и векторных диаграмм. Эквивалентная схема диэлектрика представляет собой последовательно или параллельно соединенные активное сопротивление R и реактивное сопротивление X_c в виде электрической емкости,

На рис. 16а представлена векторная диаграмма токов в диэлектрике для параллельной эквивалентной схемы замещения (рис. 16 б).

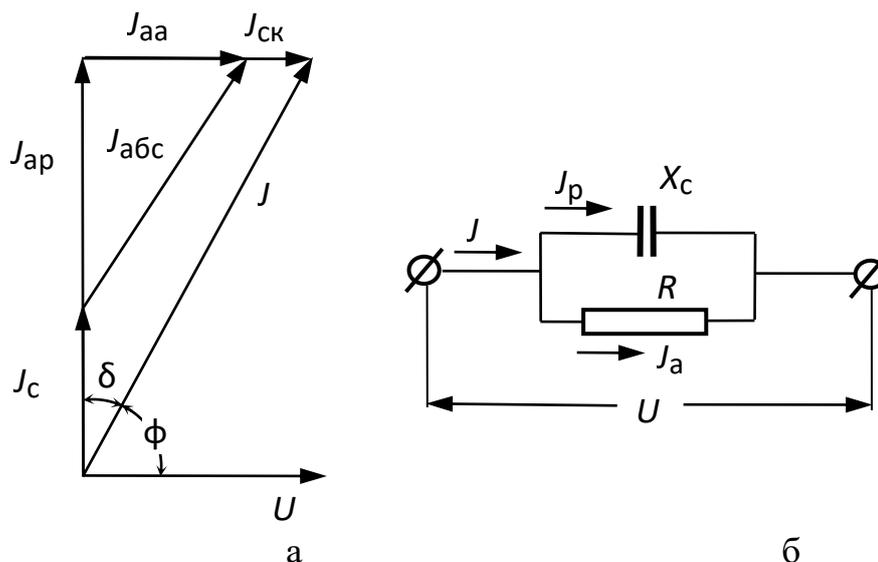


Рис. 16. Векторная диаграмма токов «а» и параллельная эквивалентная схема замещения «б» диэлектрика

Угол диэлектрических потерь δ – угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз ϕ между током и напряжением в емкостной цепи:

$$\delta = 90^\circ - \phi, \quad (11)$$

J_c – емкостной ток, $J_{ск}$ – ток сквозной проводимости.

Уровень диэлектрических потерь в диэлектрике оценивают с помощью тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. Чем меньше $\operatorname{tg} \delta$, тем меньше диэлектрические потери и выше качество диэлектрика.

Из векторной диаграммы (рис. 16а) следует:

J – полный ток, J_a – активный ток, J_p – реактивный ток, $J_{абс}$ – ток абсорбции, J_{aa} – активный ток абсорбции, J_{ap} – реактивный ток абсорбции, J_c – емкостной ток, $J_{ск}$ – ток сквозной проводимости,

R – активное сопротивление, X_c – реактивное сопротивление,

U – напряжение, ϕ – угол сдвига фаз, δ – угол диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{J_{aa}+J_{ck}}{J_c+J_{ap}} = \frac{J_a}{J_p} \quad (12)$$

где J_a – активный ток, J_p – реактивный ток, J_{aa} – активный ток абсорбции, J_{ap} – реактивный ток абсорбции, J_c – емкостной ток, J_{ck} – ток сквозной проводимости.

Примеры задач

1. Нормально вектору напряженности однородного электрического поля $E_0=100$ В/м расположена пластина изотропного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$.

Определить:

а) напряженность поля E_n электрическое смещение (электрическую индукцию) D внутри пластины;

б) поляризованность диэлектрика P_n поверхностную плотность связанных зарядов a .

Решение

а) Среднее макроскопическое электрическое поле E в диэлектрике в ϵ раз меньше внешнего: $E=100/2=50$ В/м. Для большинства диэлектриков поляризованность пропорциональна напряженности поля (13):

$$P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E \quad (13)$$

$$P = 8,85 \cdot 10^{-12}(2-1) \cdot 50 = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2.$$

В изотропных диэлектриках векторы напряженности электрического поля и поляризованности совпадают по направлению, а электрическое смещение:

$$D = \epsilon_0 E + P = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 50 + 4,42 \cdot 10^{-10} = 8,85 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

б) Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов:

$$a = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

$$\text{Ответ: } E = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2; a = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

2. Вычислить поляризованность монокристалла каменной соли, считая, что смещение ионов Δx под действием электрического поля от положения равновесия составляет 1% расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами $a=0,28$ нм.

Решение

Поляризованность диэлектрика P численно равна отношению электрического момента dp элемента диэлектрика к его объему:

$$P = dp/dV \quad (14)$$

Если выбрать $dV = a^2$, то электрический момент dp можно вычислить из формулы (15), где q – заряд иона, равный таковому электрона; смещение ионов под действием поля.

$$dp = q \cdot \Delta x \quad (15)$$

Тогда поляризованность диэлектрика P рассчитаем из выражения:

$$P = (q \cdot \Delta x) / a^3 \quad (16)$$

Получим, что $P = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}) / (0,28 \cdot 10^{-3})^3 = 0,02$ Кл.

Ответ: $P = 0,02$ Кл.

3. Определить напряженность электрического поля, действующего на монокристалл каменной соли, если ее диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 5,65$. смещение ионов Δx под действием электрического поля от положения равновесия составляет 1% расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами $a = 0,28$ нм. Вычислить коэффициент упругой связи $k_{\text{упр}}$ в кристалле, полагая, что напряженность внутреннего электрического поля равна таковой внешнего.

Решение

Поляризованность диэлектрика пропорциональна напряженности электрического поля и определяется по формуле.

Однако для вычисления поляризованности диэлектрика в данном случае используем выражение (13) и получаем, что $P = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}) / (0,28 \cdot 10^{-9})^3 = 0,02$ Кл.

Далее уравнение (14) решаем относительно напряженности электрического поля $E = P / [\epsilon_0(\epsilon - 1)] = 0,02 / [8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (5,65 - 1)] = 4,85 \cdot 10^8$ В/м.

Так как смещению ионов под действием поля препятствуют силы упругой связи, то в состоянии равновесия

$$qE = k_{\text{упр}} \cdot \Delta x.$$

Отсюда

$$k_{\text{упр}} = qE / \Delta x = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,85 \cdot 10^8) / (0,28 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}) = 27,7 \text{ Дж/м}^3.$$

Ответ: $k_{\text{упр}} = 27,7$ Дж/м³.

4. Между пластинами плоского конденсатора без воздушных промежутков зажат лист гетинакса толщиной $h = 1$ мм. На конденсатор подано напряжение $U = 200$ В. Определите поверхностную плотность заряда на пластинах конденсатора σ_1 и на диэлектрике σ_d . Диэлектрическую проницаемость материала принять равной шести.

Решение

Вследствие поляризации диэлектрика при подключенном источнике постоянного напряжения на пластинах конденсатора удерживается

дополнительный заряд σ_d , так что $\sigma_i = \sigma_d + \sigma_0$, где $\sigma_0 = \epsilon_0 E$ – поверхностная плотность заряда на пластинах конденсатора в отсутствие диэлектрика.

Тогда:

$$\sigma_i = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 \epsilon U/h = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6 \cdot 200 / 10^{-3} = 10^{-5} \text{ Кл/м}^2; \quad \sigma_d = P = \epsilon_0 \epsilon E - \epsilon_0 E = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 5 \cdot 200 / 10^{-3} = 8,85 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/м}^2.$$

Задачи

1. При напряжении 2кВ плоский конденсатор, изготовленный из высокочастотного диэлектрика, имеет заряд $3,5 \cdot 10^{-8}$ Кл. При этом же напряжении и при повышении температуры на 100 К заряд возрастает на 1%. Определите диэлектрическую проницаемость материала и температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, если толщина диэлектрика между пластинами конденсатора $h=2$ мм, а площадь каждой пластины $S=5$ см².

2. Нормально вектору напряженности однородного электрического поля $E_0=150$ В/м расположена пластина изотропного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2,5$; $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$.

Определить:

а) напряженность поля E и электрическое смещение (электрическую индукцию) D внутри пластины;

б) поляризованность диэлектрика P и поверхностную плотность связанных зарядов a .

3. Диэлектрическая проницаемость газа при давлении 10^5 Па (1 атм) и температурах 273 и 450 К равна соответственно 1,0067 и 1,0060.

Определить:

а) температурный коэффициент диэлектрической проницаемости газа;

б) диэлектрическую проницаемость этого газа при температуре 273 К и давлении $5 \cdot 10^4$ Па. Оцените концентрацию молекул газа при этих условиях.

4. Вычислить поляризованность монокристалла каменной соли, считая, что смещение ионов под действием электрического поля от положения равновесия составляет 1,5 % расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами $a=0,35$ нм.

5. Определите диэлектрическую проницаемость бумаги, пропитанной конденсаторным маслом ($\epsilon_m=2,2$) при плотности бумаги $d=1000$ кг/м³; влажности среды – 98 %; для целлюлозы $\epsilon_{ц} = 6,5$; плотность $d_{ц} = 1500$ кг/м³.

6. Определить напряженность электрического поля, действующего на монокристалл каменной соли, если ее диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 5,65$. смещение ионов Δx под действием электрического поля от положения равновесия составляет 2 % расстояния между ближайшими соседними

ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами $a = 0,30$ нм. Вычислить коэффициент упругой связи $k_{упр}$ в кристалле, полагая, что напряженность внутреннего электрического поля равна таковой внешнего.

7. Определить плотность вспененного полистирола (пенополистирола), имеющего диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{всп}=1,5$. Вспениванию подвергался полистирол с параметрами $\epsilon = 2,6$; $d = 1050$ кг/м³.

8. Между пластинами плоского конденсатора без воздушных промежутков зажат лист гетинакса толщиной $h=1,5$ мм. На конденсатор подано напряжение $U=300$ В. Определить поверхностную плотность заряда на пластинах конденсатора σ_1 и на диэлектрике $\sigma_д$. Диэлектрическую проницаемость материала принять равной семи.

9. Определить диэлектрическую проницаемость кварца на частоте рентгеновского излучения.

10. Диэлектрическая проницаемость воздуха при 400 К и нормальном атмосферном давлении $\epsilon=1,00078$. Рассчитайте, на сколько изменится её значение, если давление воздуха увеличить в 25 раз.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под поляризацией?
2. Приведите определение поляризованности.
3. Как связана относительная диэлектрическая проницаемость с емкостью конденсатора?
4. Как связаны относительная и абсолютная диэлектрические проницаемости?
5. Что называется температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости?
6. Что такое электронная поляризация?
7. Какие токи могут быть в диэлектрике?
8. Что такое диэлектрические потери?
9. Чем обусловлены диэлектрические потери диэлектрика?
10. Объясните векторную диаграмму токов.

Литература

1. Орликов, Л. Н. Технология материалов и изделий электронной техники : учебное пособие / Л. Н. Орликов. — Москва : ТУСУР. — Часть 1,2. — 2012. — 198 с.

Технология материалов и изделий электронной техники : учеб. пособие / В. А. Мальцева. — СПб. : СПбГИКиТ, 2017. — 112 с.

2. Филиков В.А. Электротехнические и конструкционные материалы / В.А. Филиков, В.Н. Бородулин, В.Н. Матюнин, А.С. Воробьев – М.: «Академия», 2009. – 280 с.

Практическая работа № 3

Расчет шихтового состава керамической массы, технологических параметров масс

Цель занятия: приобретение навыков расчета основных технологических параметров масс в технологии керамики.

Расчет шихтового состава керамической массы

Подбор шихты в технологии керамики является одной из важнейших функций технолога на керамическом предприятии. Зная химический состав сырьевых компонентов, массы и имея лабораторные разработки по подбору состава шихты, можно посчитать рабочий состав шихты для получения изделий.

Пример

По химическому составу массы (фарфоровой) (таблица 4) рассчитать компонентный состав ее шихты.

Таблица 4.

Химический состав массы (мас. %):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Δ m прк
58,69	29,39	0,85	0,18	0,13	0,08	3,18	7,71

Принимаем, что исходные материалы имеют следующий теоретический состав:

Калиевый полевой шпат K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, молекулярная масса – 556 в.ч.

Кварц SiO₂ молекулярная масса – 60 в.ч.

Каолинит Al₂O₃·2 SiO₂·2 H₂O, молекулярная масса – 258 в.ч.

Молекулярные массы оксидов, входящих в теоретический химический состав исходных сырьевых материалов указан в таблице 5.

Таблица 5.

Молекулярные массы оксидов в в.ч.

Материал	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
Полевой шпат	94	102	360	-
Каолинит	-	102	120	36
Кварц	-	-	60	-

Оксиды MgO, CaO и Fe₂O₃ необходимо рассматривать как примеси к каолиниту.

Решение

Определяем количество полевого шпата, содержащегося в массе (по валовому содержанию K₂O в химическом составе массы):

556 в.ч. полевого шпата содержат 94 в.ч. K₂O

x в.ч. полевого шпата связывают 3,18 в.ч. K₂O, отсюда:

$x = 3,18 \cdot 55694 = 18,79$ в.ч. полевого шпата.

Определяем количество Al₂O₃, вносимое в массу с полевым шпатом:

556 в.ч. полевого шпата связывает 102 в.ч. Al₂O₃

18,79 в.ч. полевого шпата связывает x в.ч. Al₂O₃, отсюда:

$x = 102 \cdot 18,79556 = 3,41$ в.ч. Al₂O₃, связанного полевым шпатом.

Определяем количество кремнезема SiO₂, вносимого в массу с полевым шпатом:

556 в.ч. полевого шпата содержит 360 в.ч. SiO₂

18,79 в.ч. полевого шпата связывает x в.ч. SiO₂, отсюда:

$x = 360 \cdot 18,79556 = 12,17$ в.ч. SiO₂, связанного полевым шпатом

Определяем количество каолинита, содержащегося в фарфоровой массе (расчет проводится по содержанию Al₂O₃).

Поскольку валовое содержание оксида алюминия в химическом составе фарфоровой массы, помимо каолинита, обусловлено присутствием также

полевого шпата, для определения количественного содержания каолинита необходимо из валового содержания оксида алюминия вычесть содержание оксида алюминия, вносимого с полевым шпатом:

258 в.ч. каолинита содержит 102 в.ч. Al₂O₃

x в.ч. каолинита связывают (29,39 – 3,41) в.ч. Al₂O₃, отсюда:

$x = 258 \cdot (29,39 - 3,41) / 102 = 65,7$ в.ч. каолинита

Определяем количество SiO₂, вносимого с каолинитом:

258 в.ч. каолинита содержат 120 в.ч. SiO₂

65,7 в.ч. каолинита связывают x в.ч. SiO₂, отсюда:

$x = 120 \cdot 65,7258 = 30,58$ в.ч. SiO₂, связанного каолинитом

Определяем количество свободного кварца, содержащегося в массе.

Для установления содержания свободного кварца в керамической массе необходимо из валового содержания SiO₂ (в химическом составе керамической массы) вычесть содержание кремнезема, вносимого с полевым шпатом и каолинитом):

$58,69 - (12,17 + 30,58) = 15,94$ в.ч. SiO₂, содержащегося в керамической массе в свободном состоянии.

Определяем содержание каолина с учетом примесей MgO, CaO и Fe₂O₃ к каолиниту:

$$65,7 + 0,13 + 0,08 + 0,85 = 66,76 \text{ в.ч. каолина}$$

Таким образом, в результате проведенных расчетов, установлен шихтовый состав массы:

каолин – 66,76 в.ч.

кварц – 15,94 в.ч.

полевого шпат – 18,79 в.ч.

Итого 101,49 в.ч.

Поскольку результаты расчетов отличаются от 100%, необходимо приведение полученного состава к 100%:

каолин – 65,8%

кварц – 15,7%

полевого шпат – 18,5%

Задание

По химическому составу массы (таблица 6) рассчитать компонентный состав ее шихты, составы которых указаны в таблице 7.

Таблица 6

Химический состав массы (мас. %):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Δm прк
59,72	28,26	0,66	0,14	1,12	0,07	2,18	8,52

Таблица 7

Состав материала (мас. %):

Состав массы	1	2	3	4	5
Каолин	72,6	48,4	52,6	62,8	58,2
Кварц	14,4	33,8	28,6	19,5	30,2
Полевой шпат	16,2	22,4	20,2	18,2	16,6

Расчет технологических параметров масс

В процессе технологической переработки керамическая масса претерпевает изменение влажности (увлажнение, обезвоживание). В керамических технологиях предполагается изменение влажности в широких пределах (приготовление шликера, пластичной массы, порошка). Для расчета количества материала используют формулу:

$$m_x = \frac{100 - W_0}{100 - W_x}, \quad (17)$$

где m_x - искомая масса материала с заданной влажностью;

W_0 - влажность материала до переработки, мас. %;

W_x - влажность материала после переработки, мас.

m_0 - исходная влажность материала

Пересчет количества влажного материала на сухое вещество

Для выражения влажности материала применяют различные характеристики, из которых наиболее распространенными являются влажностью массовая (абсолютная и относительная) и влажность объемная.

Под массовой влажностью понимают количество воды, находящейся в материале, выраженное в виде массы (кг) или в % по отношению к массе материала.

Абсолютная влажность (%) соответствует количеству воды в материале, отнесенному к массе материала, высушенного до постоянной массы (не содержащему механической воды):

$$W_{абс.} = \frac{m_w - m_c}{m_c} \cdot 100, \quad (18)$$

где m_w – масса влажного материала,

m_c – масса материала, высушенного до постоянной массы (не содержащему механической воды):

$$W_{отн.} = \frac{m_w - m_c}{m_w} \cdot 100, \quad (19)$$

Величины абсолютной и относительной влажности взаимосвязаны друг с другом:

$$W_{абс.} = \frac{W_{отн.} \cdot 100}{100 - W_{отн.}}, \quad (20)$$

$$W_{абс.} = \frac{W_{отн.} \cdot 100}{100 - W_{отн.}}. \quad (21)$$

Относительную влажность часто называют просто влажностью и обозначают W .

Объемная влажность ($W_{об.}$) - это количество воды, отнесенное к единице объема материала, в котором она содержится. Между массой $W_{мас}$ и объемной влажностью существует зависимость:

$$W_{об.} = \frac{100 \cdot W_{мас.} \cdot \gamma_m}{(100 - W_{мас.}) \cdot \gamma_{ж} + W_{мас.} \cdot \gamma_m} \quad (22)$$

Или, если принять для воды $\gamma_{ж} = 1$, будет:

$$W_{об.} = \frac{100 \cdot W_{мас.} \cdot \gamma_m}{100 + W_{мас.}(\gamma_m - 1)} \quad (23)$$

где $W_{мас.}$ – массовая влажность, %;

γ_m – истинная плотность твердого вещества материала, г/см³;

$\gamma_{ж}$ – плотность жидкости, входящей в состав материала, г/см³.

Все технологические расчеты проще производить с материалами, состав которых заранее пересчитан на сухое вещество, т.е. материал, не содержащий механически связанной воды. Для этого используют :

$$m_c = \frac{m_w \cdot (100 - W_{отн.})}{100} = \frac{100 \cdot m_w}{100 + W_{абс.}} \quad (24)$$

где m_c – искомая масса сухого материала;

m_w – искомая масса влажного материала.

При расчетах керамических масс, состоящих из нескольких компонентов, пересчитывают количество сухого вещества на влажный материал, учитывая влажность каждого компонента массы.

$$m_{ci} = \frac{m_{wi} \cdot (100 - W)}{100} \quad (25)$$

Где m_{ci} – искомое количество влажного компонента в смеси, кг;

W – влажность компонента (смеси), %.

Пересчет количества сухого вещества на влажный материал

При технологических расчетах приходится пересчитывать количество сухого вещества на влажный материал, учитывая отдельную влажность каждого.

$$m_w = \frac{100 \cdot m_c}{100 - W} \quad (26)$$

где m_w – искомое количество влажного материала, кг;

m_c – масса сухого вещества, кг.

Если масса сухого вещества принята за 100%, то пересчет ведут по формуле:

$$m_w = \frac{100+W}{100} \cdot m_c \quad (27)$$

где m_w – масса влажного материала, кг;

m_c – масса сухого вещества, кг,

W – требуемая влажность, %.

Пример расчета

Рассчитать массу керамического материала после увлажнения его до 35 %. Начальная масса материала 600 кг и влажность 16 %. Укажите способы производства изделий из масс влажностью 35 % и 16 %. Опишите каждый из способов производства изделий, положительные и отрицательные стороны каждого способа.

Решение

$$m_x = \frac{100-16}{100-35} 600 = 775,38 \text{ кг}$$

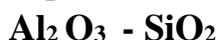
Задание

1. Определить массу керамических «коржей» влажностью 20%, полученных в фильтр-прессах из 1000 кг шликера влажностью 48%.

2. Исходные материалы шихты влажностью: глина 18%, каолин – 16%, кварц -0,5%, полевопшпатовый шпат – 0,9%. Рассчитать необходимое количество сырьевых материалов и воды для получения 100 кг массы с влажностью 20%.

3. Рассчитать массу керамического порошка влажностью 8%, полученного обезвоживанием в распылительном сушиле 1000 кг шликера влажностью 52%. Опишите способ изготовления изделий из порошка, укажите отрицательные и положительные качества этого способа.

Анализ диаграммы состояния керамической массы системы



Глинистые минералы являются природными алюмосиликатами и процессы, протекающие в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, являются основными при термической обработке керамических материалов.

Все фазовые превращения в процессе нагрева происходят в определенном температурно-временном соотношении, причем они смещаются в область более высоких температур по мере возрастания скорости нагрева и увеличения размеров изделия. В процессе обжига исходная масса претерпевает фазовые преобразования и переходит из одного состояния равновесия в другое.

Конечной целью физико-химического анализа при исследовании равновесных систем является установление зависимости между параметрами системы, характеризующими ее состояние, и определение составов равновесных фаз при тех или иных параметрах состояния. Данная зависимость в виде уравнений состояния может быть выражена графически в виде соответствующих термодинамических диаграмм. Такие диаграммы позволяют описать изменение свойств системы при изменении ее параметров.

Если в качестве свойств выбирается температура фазовых превращений, то получаемый **геометрический образ называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой.**

Термины и определения

Компонент (независимый) – простые или сложные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии.

Конода – горизонтальный отрезок, концы которого ограничены равновесными сосуществующими фазами и содержанием в них компонентов; характеризует состав фаз, находящихся в равновесии.

Ликвидус – геометрическое место точек начала затвердевания бинарных соединений с различным содержанием компонентов на диаграмме состояния.

Линия фигуративных точек – вертикальные линии на диаграмме состояния, соответствующие определенному химическому составу соединения.

Линия предельной растворимости – линия на диаграмме состояния бинарных соединений, характеризующая изменение растворимости компонента с изменением температуры.

Перитектика – структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся за счет ранее выделившейся твердой фазы и закристаллизовавшейся жидкой части сплава определенного состава.

Раствор твердый – однофазный в твердом состоянии сплав, в котором соотношение компонент может быть переменным и один из компонентов

(растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого (или других) компонента располагаются в решетке этого компонента, изменяя ее размеры (периоды решетки).

Солидус – на диаграмме состояния геометрическое место точек конца затвердевания бинарных сплавов с различным содержанием компонентов.

Состав фазовый – количественная характеристика содержания в материале различных фаз.

Состав химический – количественная характеристика содержания в материале химических элементов.

Сплав - это материал, состоящий из двух или более элементов. Строение сплавов более сложное по сравнению с чистыми компонентами. Компоненты сплава могут взаимодействовать, образуя различные по составу, типу связи и строению кристаллические фазы.

Фаза – термодинамически равновесное состояние вещества, характеризующееся агрегатным состоянием, атомным (молекулярным) составом и строением, а также отделенное пространственными границами от других возможных равновесных состояний (фаз) того же вещества.

Эфтектика – структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной кристаллизации двух (или более) фаз из расплава.

Эвтектоид – структурная составляющая сплава, представляющая собой механическую смесь фаз, образующуюся при одновременной вторичной кристаллизации двух (или более) фаз из твердого раствора.

Фазовый состав сплавов

В жидком состоянии почти все компоненты смеси растворяются друг в друге и образуют **жидкий раствор**.

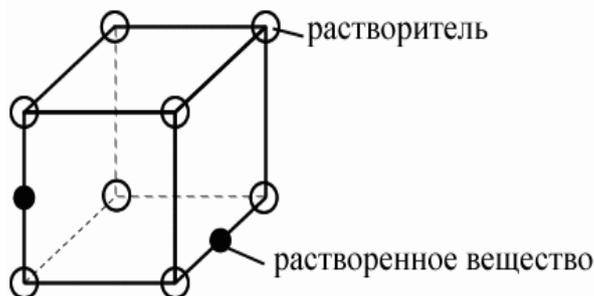
При затвердевании сплава возможно образование следующих фаз:

1. Твердый раствор
2. Химическое соединение
3. Механическая смесь различных фаз.

Твердый раствор – это однофазная система, в которой один из компонентов образует собственную кристаллическую решетку, а второй присутствует в виде отдельных атомов, то есть собственной кристаллической решетки не имеет. Первый компонент называют **растворителем**, а второй – **растворенным компонентом**. Обозначают α , β , γ и т.д. Иногда $A(B)$ – означает компонент B растворен в решетке компонента A . Микроструктура таких сплавов состоит из однородных зерен, имеющих кристаллическую решетку элемента растворителя.

Различают твердые растворы **внедрения** и твердые растворы **замещения**.

В твердых растворах внедрения – атомы растворенного вещества находятся в порах кристаллической решетки основного компонента.

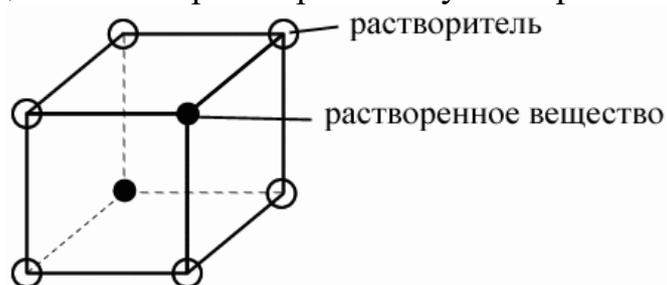


Особенности:

-растворенные вещества должны иметь малый атомный радиус (обычно это неметалл);

-ограниченная растворимость;

В твердых растворах замещения – атомы растворенного вещества замещают атомы растворителя в узлах кристаллической решетки.



Особенности:

-часто имеют *неограниченную растворимость*; При этом атомы растворенного элемента могут полностью заместить атомы растворителя, если выполняются следующие условия:

1) Компоненты изоморфны (имеют одинаковый тип кристаллической решетки)

2) Близкие значения размеров атомов

3) Близкое строение валентных оболочек

- если эти условия не выполняются, то происходят большие искажения решетки и накопление упругой энергии. Решетка становится неустойчивой, и наступает предел растворимости.

-многие твердые растворы замещения могут находиться в **упорядоченном состоянии**. При этом происходит изменение свойств: возрастают электропроводность, температурный коэффициент электрического сопротивления, твердость и прочность, снижается пластичность сплава.

В твердых растворах кристаллическая решетка искажается (появляются примесные атомы), причем в большей степени она искажается при образовании твердых растворов внедрения.

Сплав - химическое соединение образуется при определенном соотношении компонентов. Особенности:

- они образуют новую кристаллическую решетку, отличную от решеток исходных элементов;

- соотношение атомов элементов обычно описывается формулой $A_n B_m$ (хотя могут иметь переменный состав);

-обладают новыми свойствами;

-имеют определенную температуру плавления (т.е. плавление происходит при постоянной температуре).

Механическая смесь различных фаз. В тех случаях, когда компоненты не взаимодействуют между собой и не способны взаимному растворению, то образуются механические смеси различных кристаллических фаз. Материал будет состоять из зерен различного состава, структуры и свойств.

При строго определенных условиях (состав, температура) из жидкого раствора одновременно кристаллизуются два (или более) компонента, образуя эвтектику. Зерна эвтектики, как правило, имеют пластинчатое строение.

Система $Al_2O_3 - SiO_2$ впервые была детально изучена Н. Боуэном и Д. Грейгом, а позднее доработана Н.А. Тороповым и Ф.Я. Галаховым. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$ представлена на рисунке 5.

Согласно этой диаграмме муллит плавится конгруэнтно (без разложения) при $1910^\circ C$ и образует две эвтектики: одну с SiO_2 при $1585^\circ C$ и вторую (в виде твердого раствора с Al_2O_3 при $1850^\circ C$, соответствующую содержанию (мас. %): 79

Al_2O_3 и 21 SiO_2 . Область твердых растворов муллита с корундом простирается от состава муллита (3:2), соответствующего содержанию (мас.%): 71,8

Al_2O_3 и 28,2 SiO_2 , до предельного состава (2: 1), соответствующего содержанию (мас.%): $\sim 78 Al_2O_3$ и 22 SiO_2

Система $Al_2O_3 - SiO_2$ имеет особенно большое значение для технологии различных алюмосиликатных изделий тонкой керамики и огнеупоров, интерпретации процессов, протекающих при их обжиге, а также для понимания явлений, происходящих при взаимодействии алюмосиликатных огнеупоров с различными агрессивными средами.

Задачи

1. Получить у преподавателя индивидуальное задание о составе массы.
2. Нарисовать фрагмент диаграммы состояния в диапазоне содержания Al_2O_3 - SiO_2 для полученного задания.
3. Отметить полученный состав по заданию вертикальной прямой.
4. Дать буквенное обозначение всем линиям диаграммы состояния.
5. Дать описание всех фазовых переходов при охлаждении массы вашего состава с проведением фазового и структурного анализа.
6. Привести описание конечной структуры и свойств материала.

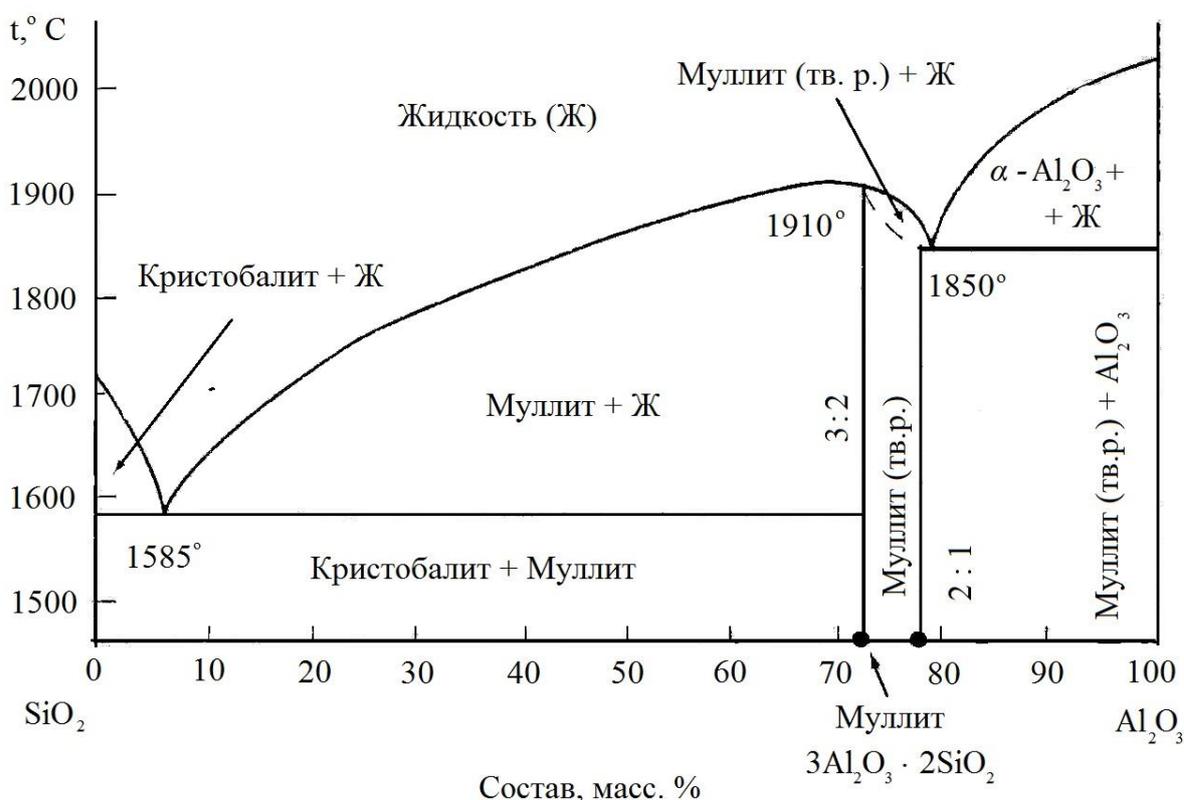


Рис. 17. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - SiO_2

Контрольные вопросы

1. Какие основные оксиды входят в состав керамической массы?
2. Приведите определение сплава.
3. Чем является фазовая диаграмма сплава?
4. Приведите определение фазы.
5. Приведите определение фазового состава.
6. Что показывают кривые «ликвидус» и «солидус»?
7. Какой сплав является твердым раствором?
8. Приведите определение фазы «химическое соединение».

9. Что понимают под эфтектикой?
10. Что понимают под эвтектоидом?

Литература

1. Инженерно-технологические расчеты. Методические указания к практическим занятиям, курсовому проектированию, самостоятельной работе и при выполнении ВКР / Составители Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. – Томск: ТПУ, 2007. – 36 с.
2. Дудеров Ю.Г., Дудеров И.Г. Расчеты по технологии керамики: Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1973. – 80 с.

Практическая работа № 4

Расчет равновесного и эффективного коэффициента распределения при кристаллизации и выращивании монокристаллов. Свойства полупроводниковых материалов

Цель занятия: приобретение навыков расчета равновесного и эффективного распределения при кристаллизации и выращивании монокристаллов.

Кристаллизацией называют переход вещества из жидкого в твердое кристаллическое состояние. Процессы кристаллизации представляют собой фазовые превращения первого рода, в результате которых происходит переход атомов (или молекул вещества) из состояния с полностью или частично неупорядоченной конфигурацией в состояние со строгой упорядоченностью. Движущей силой фазового превращения, в том числе кристаллизации, является стремление системы к уменьшению ее свободной энергии. Кристаллизация происходит только в системах с пересыщением, т. е. находящихся в метастабильном состоянии. В начале процесса в разных местах исходной фазы образуются центры кристаллизации, которые затем разрастаются благодаря процессам переноса. Механизм образования зародышей новой фазы может быть гомогенным, когда в исходной фазе отсутствуют какие-либо твердые частицы или поверхности, стимулирующие образование на них центров, и гетерогенным – когда они присутствуют.

Переход вещества из расплавленного состояния в твердое при понижении температуры может происходить двумя путями: вещество, либо кристаллизуется, либо застывает в виде стекла.

Скрытая теплота кристаллизации, выделяющаяся по мере роста дендрита. Поглощается переохлажденным расплавом. Вследствие этого

температура расплава и в конце концов приближается к температуре плавления.

Кристаллические тела характеризуются упорядоченной структурой. Для описания правильной внутренней структуры кристаллов пользуются понятием кристаллической решетки. Кристаллизация расплава происходит при одной фиксированной температуре, и свойства вещества при этом изменяются скачкообразно. Стеклование расплава происходит в определенном для каждого вещества интервале температур, при этом свойства вещества с уменьшением температуры изменяются плавно.

К гетерогенным фазовым превращениям относится кристаллизация на затравках (примесях) при выращивании монокристаллов, на подложках при эпитаксиальном росте, на нерастворимых твердых частицах в газовой и жидкой фазах, на границах различного рода протяженных дефектов при фазовых превращениях в твердом теле и др.

Выращивание кристаллов из расплавов в настоящее время является наиболее распространенным промышленным процессом, так как по сравнению с другими он обладает наивысшей производительностью.

Выбор метода выращивания монокристаллов определяется в первую очередь физическими и химическими свойствами кристаллов. Для выращивания монокристаллов можно использовать следующие процессы кристаллизации: из расплавов, из паровой фазы или из растворов кристаллизующегося вещества в соответствующем растворителе.

Все технологические методы выращивания монокристаллов из жидкой фазы можно разделить на две группы: выращивание из собственных расплавов и выращивание из растворов.

Для выращивания монокристаллов из расплава используют различные методы. Методы направленной кристаллизации подразделяют на три группы:

- 1) метод нормальной направленной кристаллизации;
- 2) метод вытягивания кристаллов из расплава;
- 3) метод зонной плавки или зонной перекристаллизации.

В методах нормальной направленной кристаллизации заготовка расплавляется целиком, а затем расплав кристаллизуется с одного конца [1].

Процесс нормальной направленной кристаллизации можно проводить без применения специальной затравки.

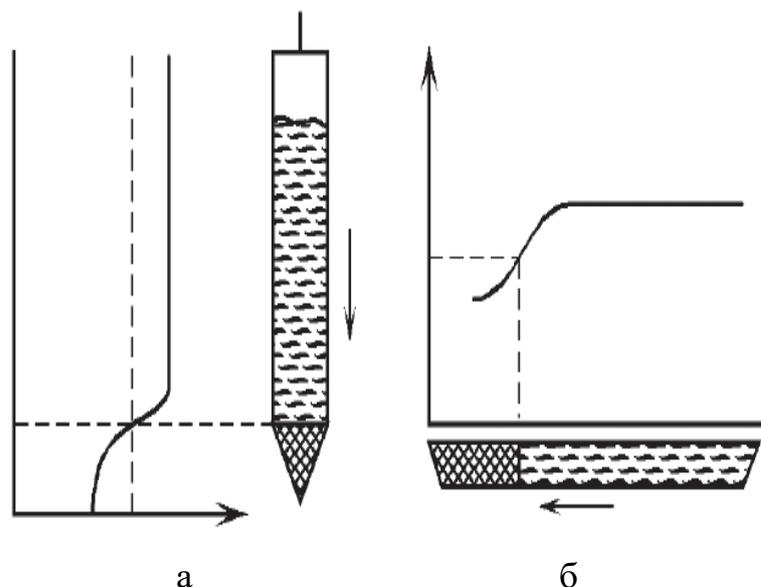


Рис. 18. Схема выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации расплавов: а – схема процесса кристаллизации по методу Бриджмена; б – горизонтальная модификация (лодочка) [1]

Метод вытягивания кристаллов из расплавов впервые был предложен Чохральским и используется в производстве больших монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами. Исходный материал, прошедший стадию тщательной очистки, загружают в тигель и нагревают до расплавленного состояния (рис. 19).

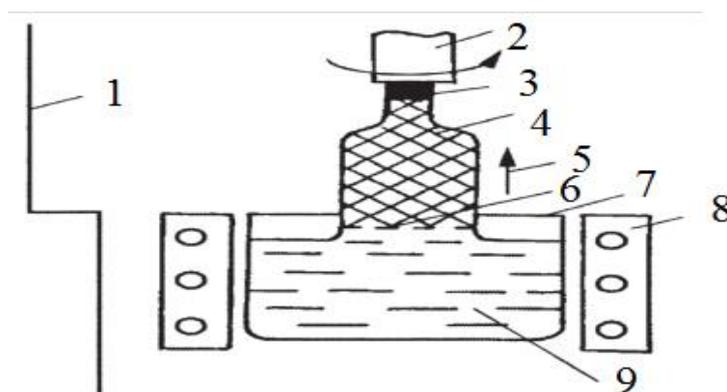


Рис. 19. Схема процесса кристаллизации по методу Чохральского [1]:
 1 – температурный профиль процесса; 2 – шток; 3 – монокристаллическая затравка; 4 – кристалл; 5 – направление кристаллизации; 6 – фронт кристаллизации; 7 – тигель; 8 – нагреватель; 9 – расплав

Затем затравочный кристалл размером в несколько миллиметров, установленный в кристаллодержатель и ориентированный в нужном кристаллографическом направлении, прогревают путем выдержки его над расплавом при возможно более высоких температурах.

Эта операция необходима для того, чтобы предотвратить термоудар в момент контакта затравочного кристалла с поверхностью расплава. После достижения определенного температурного режима начинается вытягивание таким образом, чтобы кристаллизация расплава происходила от затравочного кристалла.

Кристалл растет в свободном пространстве, не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля, при этом размеры растущего кристалла можно достаточно произвольно изменять в пределах конструкции установки.

Выращивание кристаллов методами зонной плавки может производиться в тигле и без тигля (рис. 20). В методе горизонтальной зонной плавки кристаллизующий материал размещается в тигле. Выращивание кристаллов методами зонной плавки, как правило, осуществляют с использованием монокристаллической затравки, которая размещается в одном из концов тигля. В начальный момент процесса расплавленная зона создается на границе затравка – исходный материал. При этом производится частичное расплавление монокристаллической затравки. Перемещение расплавленной зоны через исходный материал от затравки к другому концу тигля обеспечивает рост монокристалла. К числу важных преимуществ кристаллизации методом зонной плавки относится возможность выращивания кристаллов без использования тиглей – методом плавающей зоны (рис. 20, б).



Рис. 20. Схема выращивания кристалла методом бестигельной зонной плавки [1]

В этом случае не происходит загрязнения расплава за счет растворения в нем материала тигля, а также в выращиваемом кристалле не возникают дефекты вследствие различия коэффициентов линейного расширения кристалла и стенок тигля.

Существуют разновидности бестигельного метода выращивания монокристаллов из расплавов: выращивание монокристаллов с пьедестала, метод Вернейля. Метод Вернейля первоначально создан для промышленного производства искусственных монокристаллов сапфира и рубина. С помощью кислородно-водородных горелок на верхнем торце вертикально расположенной затравки, закрепленной на вращающемся штоке, создается тонкий слой расплава (рис. 21, а).

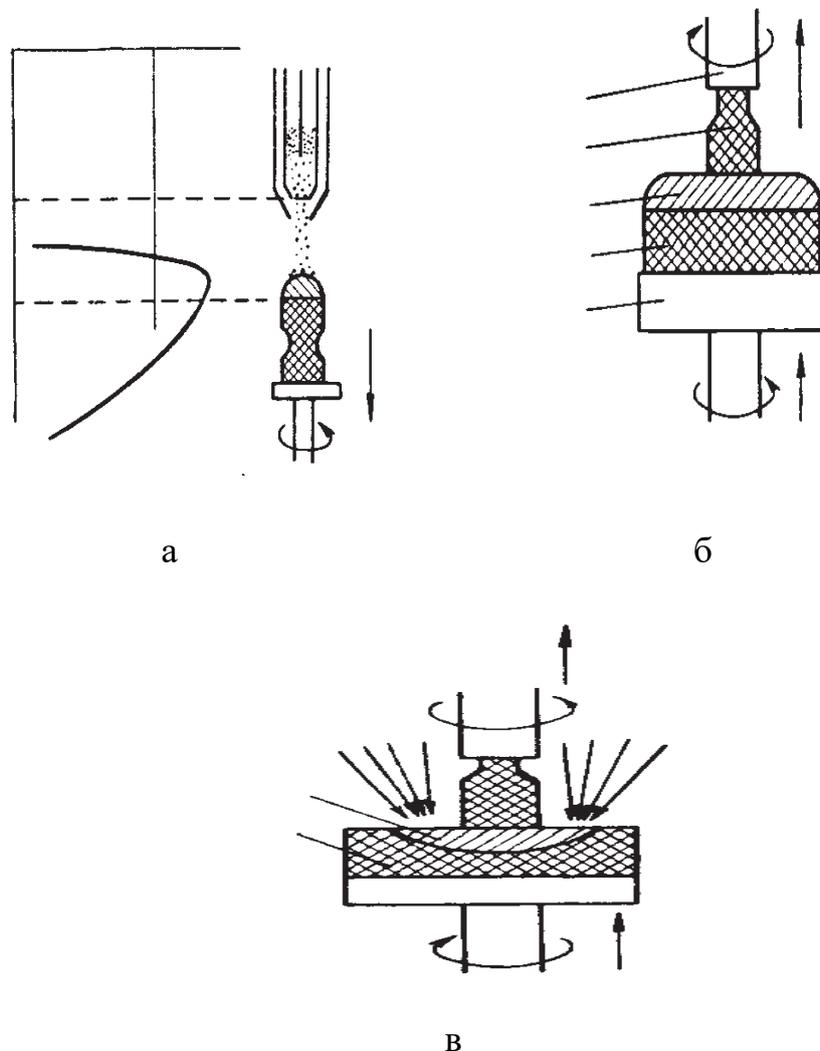


Рис. 21. Бестигельные методы выращивания монокристаллов из расплавов: а – метод Вернейля [1]; б – вытягивание из «капли»; в – вытягивание из «лужи»

Практическая часть

Кристаллизационные методы очистки основаны на различии растворимости примеси в жидкой и твердой фазах. При этом наряду с высокой степенью очистки материала от примесей достигается и необходимое совершенство кристаллической структуры (физическая чистота), то есть материал получают в виде высокочистого монокристалла.

Например, в основе всех способов очистки полупроводниковых материалов лежит различие в химических и физических свойствах разделяемых веществ.

Коэффициент распределения используется для оценки эффективности очистки веществ от примесей кристаллизацией из расплава. Он равен отношению концентрации растворенного вещества в твердой фазе к концентрации растворенного вещества в жидкой фазе.

Различают равновесный K_0 и эффективный K коэффициенты распределения [2].

Равновесный коэффициент распределения характеризует эффект разделения компонентов смеси в каждый момент равновесия между кристаллом и расплавом и тесно связан с бинарной диаграммой состояния «полупроводник-примесь». Равновесный коэффициент распределения примеси k_0 характеризует отношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах в условиях термодинамического равновесия

$$K_0 = C_{\text{тв}} / C_{\text{жид}}. \quad (28)$$

При малых концентрациях примеси (доли атомных %) и температурах, близких к температуре плавления основного компонента, можно представить кривые ликвидуса и солидуса в виде двух отрезков, касательных к линиям ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента A (рис. 22).

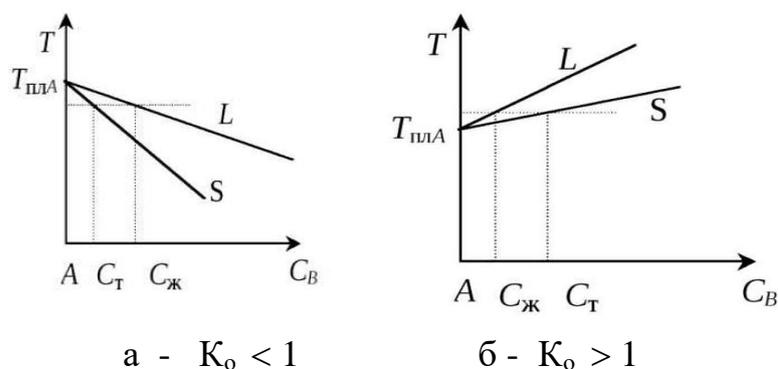


Рис 22. Фазовые диаграммы вблизи точки плавления основного компонента A : a – примесь, понижающая температуру плавления; b – примесь, повышающая температуру плавления.

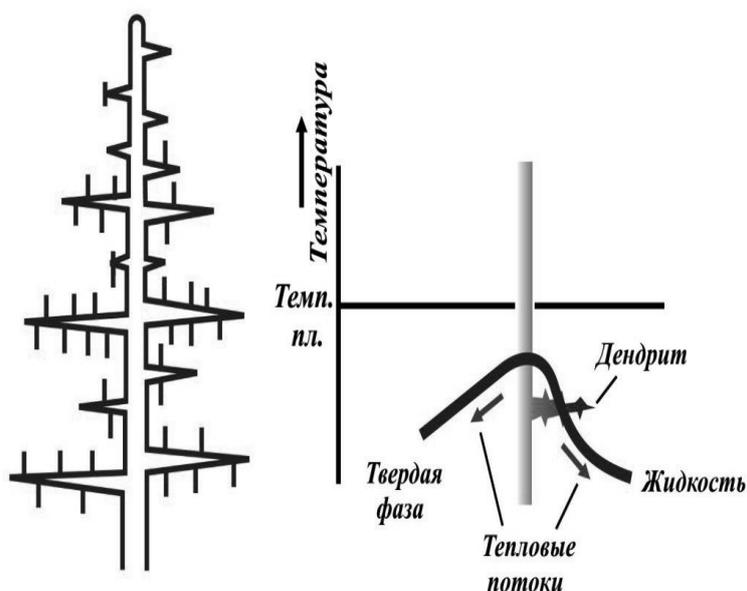
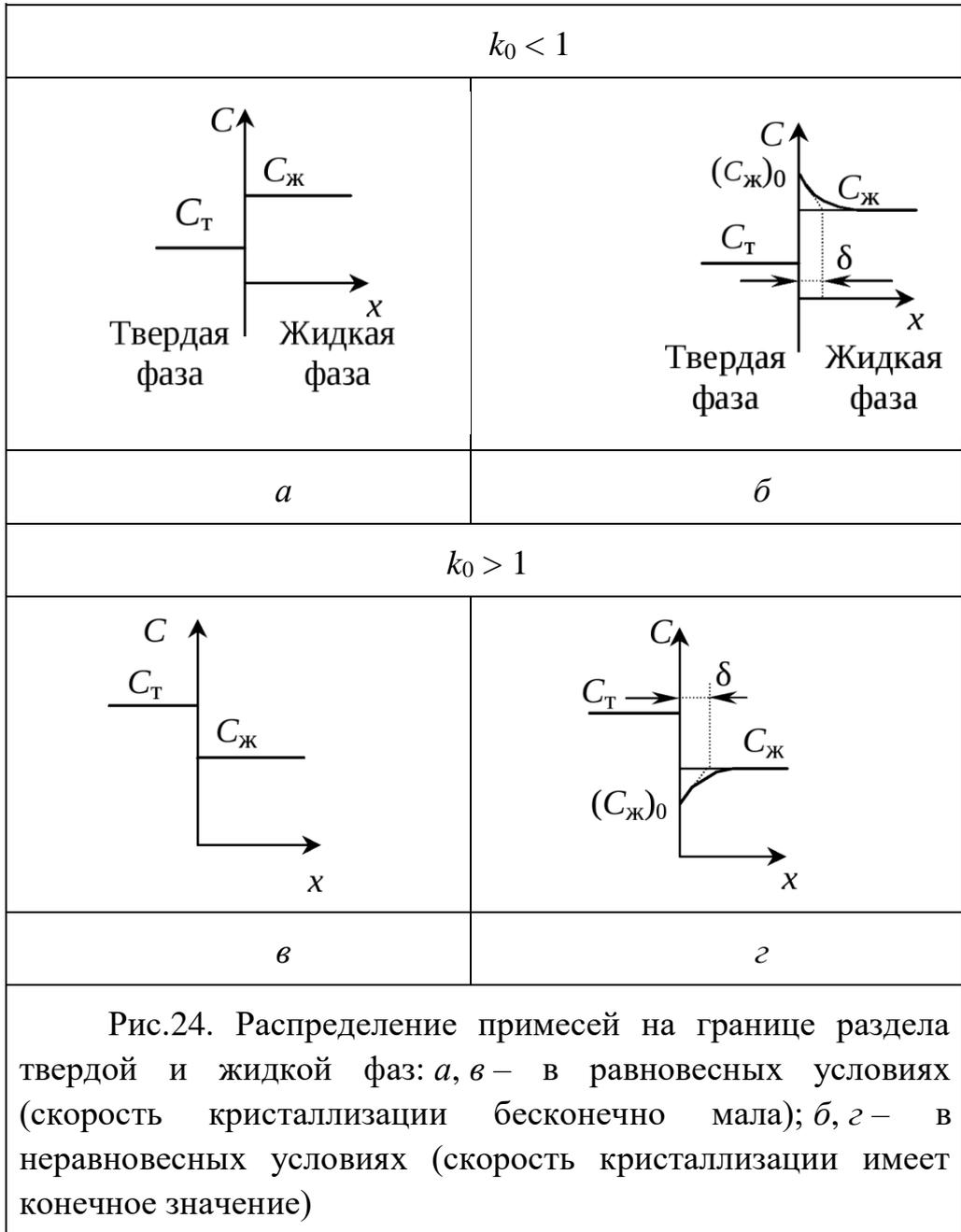


Рис.23. Дендритный кристалл и температурные условия, способствующие росту дендритов

Примеси, у которых значение коэффициента распределения меньше единицы, понижают температуру кристаллизации основного вещества. Если коэффициент распределения больше единицы, то введение примеси увеличивает температуру кристаллизации.

В реальности термодинамически равновесные условия не могут быть реализованы. Это связано в первую очередь с тем, что процесс кристаллизации имеет конечную скорость, коэффициенты диффузии примесей в твердой фазе довольно малы и диффузионные процессы в твердой фазе замедлены, вследствие чего состояние термодинамического равновесия на границе "твердое – жидкость" не успевает устанавливаться.

При малых скоростях направленной кристаллизации равновесный коэффициент распределения может описывать условия равновесия на границе раздела жидкой и твердой фаз (рис. 24, а, в). В этом случае концентрация примеси во всем объеме расплава будет одинакова, и ее концентрация в закристаллизовавшейся части $C_T = k_0 C_{ж}$.



Если скорость кристаллизации имеет конечное значение, то перед фронтом кристаллизации по мере роста кристалла образуется слой расплава с эффективной толщиной δ , обогащенный примесью, если $k_0 < 1$, и обедненный примесью, если $k_0 > 1$ (рис. 24, *б, з*).

В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшейся части слитка C_T будет определяться концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации $C_T = k_0 C_{ж}$. Значение $C_{ж0}$, как правило, неизвестно, поэтому в неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в

твердой C_T и жидкой C_J фазах осуществляют с помощью эффективного коэффициента распределения k . Под C_J здесь следует понимать концентрацию примеси в объеме расплава.

При выращивании кристалла с конечной скоростью из расплава, содержащего одну примесь, равновесный коэффициент распределения которой прием меньше единицы, атомы примеси оттесняются кристаллом и накапливаются в слое жидкости, примыкающем к кристаллу. В жидкости устанавливается градиент концентрации. Накопление атомов примеси в этом слое в начале выращивания растет, потом достигается состояние, когда при постоянной скорости роста приток атомов примеси от растущего кристалла равен количеству, удаляемого от границы раздела в следствии явлений диффузии и движения жидкости.

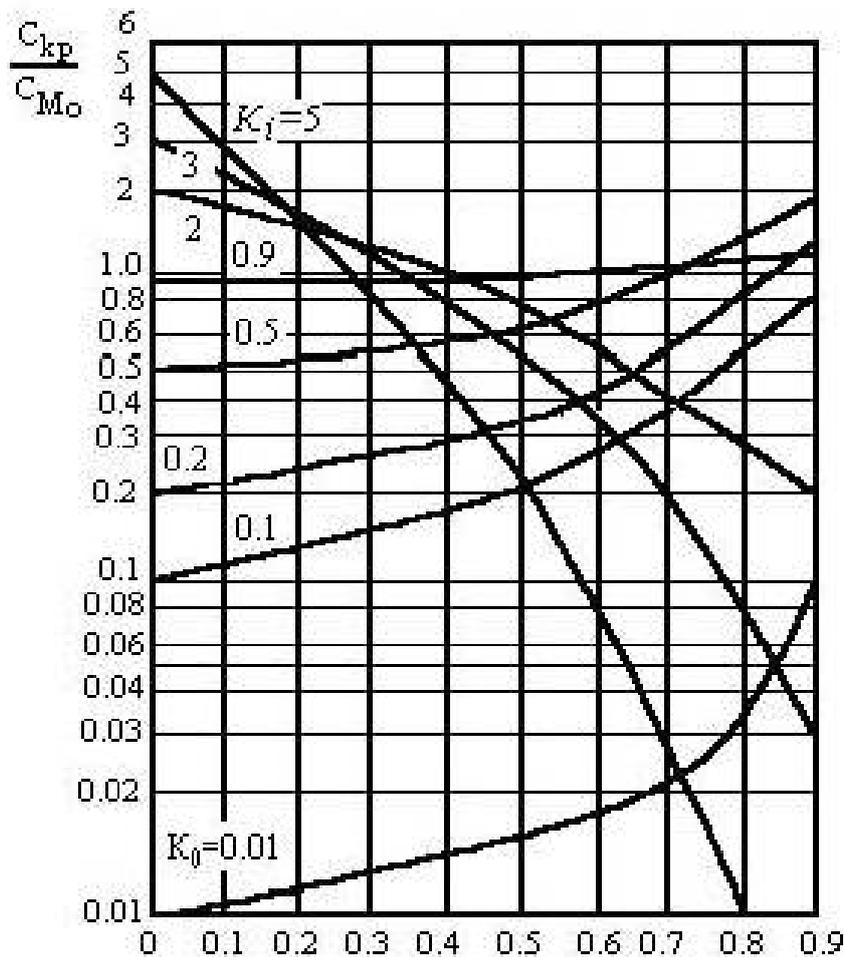


Рис. 25. Характер распределения примеси по длине кристалла при различных значениях коэффициента распределения

Из этих графиков следует, что при данных условиях роста уровень легирования кристалла примесями и неравномерность её распределения по длине слитка зависят от природы примеси. При $K < 1$ примеси скапливаются в конце слитка.

Задание

1. Пользуясь графиком характера распределения примеси по длине кристалла определите, при каких коэффициентах распределения концентрация примеси будет находиться в конце кристалла?

2. Пользуясь графиком рис. 25 объясните как меняется скорость кристаллизации при увеличении и уменьшении K_0 .

Контрольные вопросы

1. Изучите теоретический материал по вопросу кристаллизации. Начертить принципиальную схему выращивания монокристалла по методу Чохальского.

2. Какие технологические приемы применяют для уменьшения плотности дислокаций, которые образуются на начальных этапах получения кристаллов методом вытягивания из расплава?

3. Почему вводят понятие эффективного коэффициента распределения при выращивании кристаллов из расплава?

4. Объясните, что такое "толщина диффузионного слоя". От каких параметров технологического процесса она зависит?

5. Поясните распределение примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации для $k_0 > 1$ и $k_0 < 1$.

6. Назовите основные допущения, используемые при выводе распределения примеси при направленной кристаллизации.

Литература

1. Технология материалов и изделий электронной техники : учеб. пособие / В. А. Мальцева. – СПб. : СПбГИКиТ, 2017. – 112 с.

2. Технология материалов и изделий электронной техники: учеб. пособие / А.В. Каменская. – НГТУ, 1999. – 112 с.

Практическая работа № 5

Свойства проводниковых материалов.

Металлы как проводниковые материалы

Расчет основных параметров технологии литья под давлением

Цель занятия: приобретение знаний по свойствам проводниковых материалов, навыков расчета основных параметров технологии литья металлических сплавов.

Теоретическая часть работы

Проводниками называют вещества, внутри которых в случае электростатического равновесия электрическое поле равно нулю, т.е. их некомпенсированные заряды локализуются в бесконечно тонком поверхностном слое, а если электрическое поле отлично от нуля, то в данном веществе возникает электрический ток.

У проводниковых соединений значения объемного удельного сопротивления (ρ) лежат в диапазоне 10^{-8} - 10^{-4} Ом·м, а также на энергетических диаграммах зонной теории твердого тела полностью отсутствует зона запрещенных энергий.

Проводники электрического тока могут быть твердыми телами, жидкостями, а при выполнении ряда условий – и газами.

Твердыми проводниками являются металлы и их сплавы, различные модификации проводящего углерода и композиции на их основе.

К твердым проводникам относятся металлы (металлические материалы) – немолекулярные гомо- и гетероядерные химические соединения и материалы на их основе с преобладанием в них металлической компоненты связи над ковалентностью (и ионностью) в виде кристаллических тел, характеризующиеся комплексом специфических свойств (высокая электро- и теплопроводность, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, непрозрачность и металлический блеск, способность к пластической деформации).

По величине удельного сопротивления ρ металлические проводники делятся на следующие группы:

- сверхпроводники;
- криопроводники;
- металлы и сплавы с высокой удельной проводимостью γ ;
- металлы и сплавы со средним значением ρ ;
- металлы и сплавы с высоким значением ρ .

Металлические проводники – основной тип проводниковых материалов, применяемых в микроэлектронике. Согласно классической электронной теории в металлах есть **электронный газ**, представленный свободными электронами. Именно электрон в металле переносит электрический заряд. Под действием электрического поля электроны

приобретают направленное (хаотическое) движение, что получило выражение в законе Ома, законе Джоуля–Ленца.

Плотность тока j в проводнике при средней скорости теплового движения электрона V_T , средней длине свободного пробега l_{cp} пропорциональна напряженности электрического поля E $j = \gamma \cdot E$ (с учетом, что при движении электроны соударяются с узлами кристаллической решетки), где γ (электропроводность проводника).

Удельное сопротивление ρ вычисляем по формуле (29), где S – площадь проводника, m^2 , L – длина проводника в м.

$$\rho = R(S/L) \quad (29)$$

Электроны обладают определенным значением энергии, тем самым распределяются по энергетическим состояниям (уровням). В квантовой теории максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля называют энергией Ферми или уровнем Ферми. Поскольку концентрация свободных электронов в металле велика, энергия Ферми также оказывается высокой и в типичных случаях составляет 3–15 эВ. Таким образом электроны, расположенные в глубине от уровня Ферми, не могут обмениваться энергией с кристаллической решеткой металла.

Под действием электрического поля происходит рассеяние электронов под большими углами в процессе их упругих столкновений с узлами решетки. В результате этого возникает избыток быстрых электронов, движущихся против поля, и дефицит быстрых электронов с противоположным направлением скорости. Ускоряясь, полем на длине свободного пробега, свободные электроны в металле (и быстрые и медленные) приобретают добавочную скорость направленного движения.

Проводимость определяется, в основном, средней длиной свободного пробега электронов, которая, в свою очередь, зависит от структуры проводника, т.е. химической природы атомов, электронно-ядерной структурной организации и типа кристаллической решетки.

В идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Свойство электронов свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются дефекты строения.

Практическая часть Пример решения задачи

1. Вычислите длину свободного пробега электронов l в меди при 300 К, если ее удельное сопротивление ρ при этой температуре равно 0,017 мкОм/м; масса электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$.

Решение:

Согласно представлениям квантовой теории, удельное сопротивление металлов связано с длиной свободного пробега электронов l соотношением (30), где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$; e – масса электрона; n – концентрация свободных электронов

$$\rho = (38/\pi)^{1/3} \cdot [h(e^2 n^{2/3} l)] \quad (30)$$

Концентрация свободных электронов n в меди вычисляется из выражения (31), где d – плотность меди, равная 8920 кг/м^3 ; N_0 – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$; A – атомная масса Cu – $63,54 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$.

$$n = d \cdot (N_0 / A) \quad (31)$$
$$n = (8920 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / 63,54 \cdot 10^{-3} = 8,54 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Отсюда следует, что длина свободного пробега электрона из формулы определяется как

$$l = (3/8 \cdot 3,14)^{1/3} \cdot (6,62 \cdot 10^{-34} / 1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot (8,54 \cdot 10^{28})^{2/3} \cdot 0,017 \cdot 10^{-6} = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Ответ: $l = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Задание

Рассчитайте удельное сопротивление металлического проводника, имеющего плотность 970 кг/м^3 и молярную массу $0,023 \text{ кг/моль}$, если известно, что средняя скорость дрейфа электронов в электрическом поле напряженностью $0,1 \text{ В/м}$ составляет $5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. можно полагать, что на каждый атом кристаллической решетки приходится один электрон.

Технологии литья и расчет литниково-питающих систем

Проектирование технологического процесса литья начинают с анализа технологичности конструкции металлической детали, возможности и целесообразности ее изготовления тем или иным способом литья. На этом этапе изучают чертеж детали, технические условия, определяющие требования к показателям ее качества, а также особые условия производства.

Литниково-питающие системы подразделяют по гидродинамическому признаку на сужающиеся и расширяющиеся, а по направлению течения расплавленного металла в полость формы - на верхние, боковые и нижние (сифонные).

Для сужающихся литниковых систем характерно последовательное уменьшение площадей поперечных сечений стояка ($F_{ст}$), шлакоуловителя ($F_{шл}$) и питателей ($F_{ум}$): $F_{ст} > F_{шл} > \sum F_{ум}$. Истечение металла в полость формы происходит с большой линейной скоростью, что может привести к разбрызгиванию расплава, захвату воздуха и размыву формы. Эти системы применяют в производстве чугунных отливок.

В расширяющихся литниковых системах узкое место находится в нижнем сечении стояка: $F_{ст} < F_{шл} < \sum F_{ум}$. Скорость потока, движущегося от стояка к питателям, невысокая и равномерная, в результате чего металл поступает в полость формы с меньшим разбрызгиванием, меньше окисляясь и размывая стенки формы. Расширяющиеся системы применяют при изготовлении отливок из стали, алюминиевых, магниевых и других легкоокисляющихся сплавов.

На рис. 26 показаны литниковые системы с верхним (а), боковым (б-д) и нижним подводом металла (е).

Конструкция систем а и б способствует направленному снизу вверх затвердеванию отливок. Применять их для легкоокисляющихся сплавов нецелесообразно, так как падающая струя приводит к образованию оксидных пленок и пены.

Системы типа в и с применяются для легкоокисляющихся пленкообразующих сплавов и отливок с отношением высоты к толщине стенки не более 50, так как в противном случае форма может не заполниться металлом из-за преждевременного охлаждения и затвердевания головной части потока.

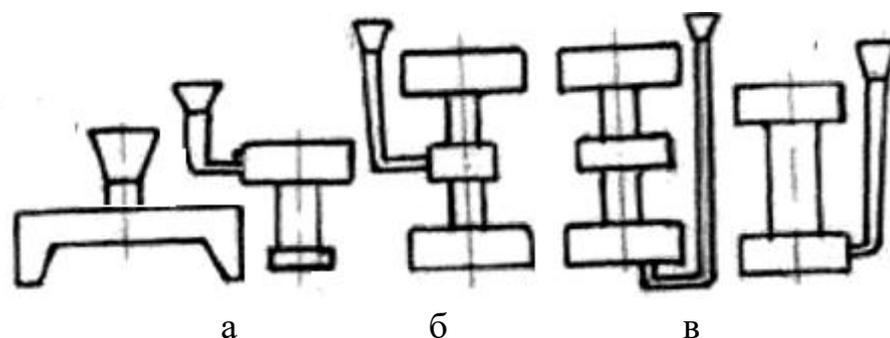


Рис. 26. Литниковые системы с различным подводом металла:
а - сверху, б – в центре, в – снизу

Литниковые системы обеспечивают спокойное заполнение металлом и применяются при изготовлении крупных и тонкостенных отливок из черных и цветных сплавов.

При расчете литниковой системы необходимо учитывать следующие требования:

- литниковая система должна обеспечивать заполнение формы металлом за оптимальное время и с определенной скоростью;
- во всех сечениях литниковой системы давление металла должно быть равно или больше атмосферного во избежание застоя газов;
- при заданной продолжительности заливки скорость металла, вытекающего из питателя, должна быть небольшой;
- литниковая система должна задерживать неметаллические включения;
- расход металла на литниковую систему должен быть минимальным.

Расчет сводится к определению площади минимального сечения элемента литниковой системы с последующим определением (по соотношениям) площадей сечений остальных элементов системы.

Продолжительность заливки формы жидким металлом определяется по формуле

$$\tau = S \sqrt[3]{\delta G} \quad (32)$$

Таблица 7

Опытные величины коэффициента S для стальных отливок [1]

Подвод металла	Нормальная температура заливки и жидкотекучесть	Повышенная температура заливки и жидкотекучесть
Сифоном или толстостенные части отливок	1,3	1,4–1,5
Сбоку или ступенчато	1,4	1,5–1,6
Сверху или равномерно в тонкостенные части отливки	1,5–1,6	1,6–1,8

где δ - преобладающая толщина стенки отливки, мм; S - коэффициент, зависящий от толщины стенки и конфигурации отливки, для различных сплавов: чугуна $S = 1,7- 2,0$; стали - $0,91-1,7$; медных $2,0-2,1$; алюминиевых $1,7-3,0$; магниевых $2,3-4,5$, G – металлоемкость отливки в кг.

Металлоемкость отливки определяют как сумму масс отливки, литников и прибылей, если они заполняются через общую с отливкой литниковую систему. В этом случае удобно пользоваться выражением:

$$G = G_o + G_{Л} + G_{П} = \frac{G_o}{\eta} \cdot 100, \quad (33)$$

где G_o , $G_{Л}$, $G_{П}$ - соответственно массы отливки, литников и прибылей, кг; η – технологический выход годного (ТВГ), % (табл. 8).

Если прибыли заполняются через отдельный литниковый канал, либо сверху после заполнения отливки, тогда металлоемкость отливки подсчитывается как сумма масс отливки и литниковой системы:

$$G = G_o + G_{Л} \quad (34)$$

Значения $G_{Л}$ приведены в табл. 9.

Таблица 8

Ориентировочный технологический выход годного для отливок из углеродистых и низколегированных сталей

Тип отливок	Масса отливок, кг	Преобладающая толщина стенок, мм	Технологический выход годного, %	
			Прибыли открытые	Прибыли закрытые
Мелкие отливки ответственные	До 100	До 20	54-62	59-67
		20-50	53-60	58-65
		Св. 50	52-58	57-63
Особо ответственные	До 100	До 20	52-58	57-63
		20-50	51-57	56-62
		Св. 50	50-56	55-61

Таблица 9

Масса литниковой системы без прибылей

G_o , кг	10	10-100	100-1000	1000-5000	5000-10000	Свыше 10000
$G_{Л}$, кг	$0,2G_o$	$0,1-0,15 G_o$	$0,08 G_o$	$0,05 G_o$	$0,05 G_o$	$0,04 G_o$

После определения времени заполнения необходимо проверить линейную скорость подъема уровня металла в форме:

$$V = Q / \tau, \quad (35)$$

где τ – время заполнения отливки с прибылью, с; Q – высота отливки с прибылью, заполняемой из общей литниковой системы, мм.

Таблица 9

Скорость подъема уровня металла в форме

Толщина стенки, мм		До 10	10-40	40-70	Св. 70
мм/с не менее	Формовка по сырому	20-16	16-12	12-10	8
	Формовка по сухому	12-10	10-8	8	6

Расчет литниковой системы

Расчет сводится к определению площади поперечного сечения узкого места литниковой системы с последующим определением площади поперечных сечений остальных элементов системы.

Лимитирующим сечением сужающихся литниковых систем является сечение питателей. Расчет сечения питателей производят по формуле [1]:

$$\Sigma F = \frac{3,2 \cdot G}{\tau \cdot \mu \cdot \sqrt{H_p}} \quad (36)$$

Расчетный напор H_p зависит от способа заливки, типа литниковой системы, положения отливки в форме и ряда других факторов. H_p можно рассчитать по формуле

$$H_p = H_0 - \frac{p^2}{2c}, \quad (37)$$

где H_0 - первоначальный максимальный напор или расстояние от горизонтальной оси питателей до верхнего уровня металла в чаше, см; p - расстояние от самой верхней точки отливки до уровня подвод жидкого металла, см; c - высота отливки (при заливке), см (рис.27).

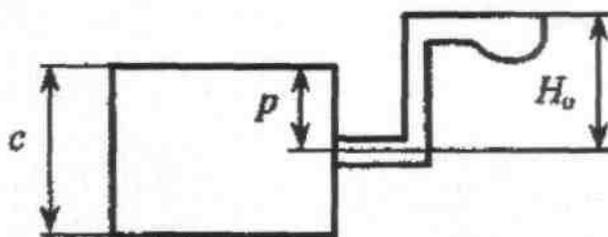


Рис. 27. К определению расчетного напора при заливке металла через литниковую чашу

Для литниковых систем, приведенных на рис. 26 а $p = 0$, а для системы, рис.26 в $p = c$, а рис 26 б и рис 27 $p = c/2$.

Площади сечений каналов литниковой системы шлакоуловителя и стояка выбираются из соотношений:

$F_{ст} : F_{шл} : F_{пит} = 1 : 1,2 : 1,4$ - для чугунных отливок;

$F_{ст} : F_{шл} : F_{пит} = 1,1 : 1,3 : 1,5$ - для сталей;

$F_{ст} : F_{шл} : F_{пит} = 1 : (2-4)$ - для медных сплавов;

$F_{ст} : F_{шл} : F_{пит} = 1 \cdot (2-4) : (2-6)$ - для алюминиевых и магниевых сплавов.

После расчета площадей сечений определяют размеры всех элементов литниковой системы. Для прямого круглого стояка определяют его диаметр. Шлакоуловители используют прямоугольные или трапецевидные. Наиболее часто используемые трапецевидные шлакоуловители (рис.28) имеют следующие соотношения размеров: $b_{шлв} = 0,8 \cdot b_{шлн}$; $h_{шл} = 1,4 \cdot b_{шлн}$.

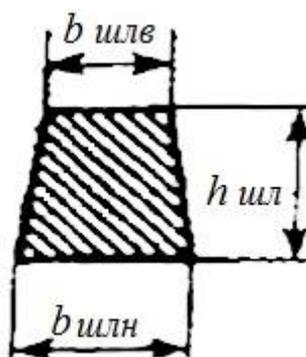


Рис. 28. Сечение трапецевидного шлакоуловителя

Поперечные сечения питателей обычно имеют прямоугольную форму

Определение габаритов опок.

Габариты опок определяются размерами формуемой модели, числом моделей в одной опоке, размерами стержневых знаков и др. Выбор опок должен удовлетворять следующему условию – толщина слоя формовочной смеси вокруг отливки должен быть такой, чтобы при заливке от статического и динамического давления металла не произошло разрушение и деформация формы.

Минимальные внутренние размеры опок получаются, если в габаритные размеры модели с литниковой системой прибавить некоторые расстояния. Расстояние «а» от тела отливки или модели до края опоки берется для мелких опок 5-30 мм, для средних - 60-100 мм, для крупных - 100-150 мм. Расстояние «б» от модели до нижней полости формы берется для мелких опок 6-40 мм, для средних - 60-120 мм, для крупных - 100-150 мм; от стержневых знаков берется 40-120 мм. Расстояние «в» от модели до верхней плоскости формы берется для мелких опок 50-60 мм, для средних - 60-120 мм, для крупных - 100-160 мм.

Определение размеров литейной формы

Размеры отливки по сравнению с размерами рабочей полости литейной формы уменьшаются на величину линейной усадки сплава. Поэтому рабочая полость кокиля или размеры детали для изготовления разовой песчано-глинистой формы должны иметь размеры, которые больше размеров отливки на величину усадки. Например, усадка алюминиевых сплавов - 1,0%, магниевых - 1,4%; медных - 1,6%; серого чугуна - 1%, углеродистых сталей - 2%; высоколегированных сталей - 2,4%.

Оценка эффективности способа изготовления заготовки

Главным требованием к выбору способа изготовления заготовки является возможность максимального приближения ее геометрии к размерам детали. Оценку оптимальности конструкции детали и прогрессивности примененного способа изготовления заготовки можно провести с помощью следующих показателей:

Коэффициента выхода годного, КВГ;

Коэффициента массовой точности, КМТ;

Коэффициента использования металла, КИМ;

Коэффициент выхода годного характеризует использование металла в заготовительном производстве, т.е. эффективность применяемых технологий изготовления заготовок. КВГ определяют из соотношения массы заготовки M_3 , к массе исходного металла $M_{им}$, т.е.

$$КВГ = M_3 / M_{им} \quad (38)$$

В литых заготовках массу M_3 принимают без литниковой системы, прибылей, выпоров, безвозвратных потерь (потерь на угар $\sim 1\%$ массы исходного металла; разбрызгивание - до 1-3% от массы исходного металла). В качестве массы исходного материала при литье может быть масса жидкого металла, заливаемого в форму.

Коэффициент массовой точности характеризует степень приближения размеров заготовки к размерам детали. По коэффициенту КМТ оценивают рентабельность принятой заготовки, т.к. он зависит как от массы и конструкции детали, так и от массы и конструкции заготовки. КМТ определяют из отношения массы готовой детали $M_д$ к массе заготовки M_3 , т.е.

$$КМТ = M_д / M_3 \quad (39)$$

Коэффициент использования металла показывает общий расход металла на изготовление данной детали. КИМ определяют из отношения массы детали $M_д$ к массе исходного металла $M_{им}$.

1. Получите задание от преподавателя и рассчитайте следующие параметры литниковой системы на отливку мелкой толстостенной стальной отливки при нормальной температуре: металлоемкость литника, время заливки, высоту отливки с прибылью, скорость подъема уровня металла в форме.

Контрольные вопросы

1. Для чего предназначаются литниковые системы и из каких элементов они состоят?
2. Что понимают под металлоемкостью отливки?
3. От каких параметров зависит скорость заливки формы жидким металлом?
4. Что такое узкое место системы?
5. Напишите и проанализируйте формулу для расчета площади узкого места литниковой системы?
6. Что такое коэффициента выхода годного, КВГ?
7. Что такое коэффициент массовой точности, КМТ?
8. Что такое Коэффициента использования металла, КИМ?

Литература

1. Вирт А.Э. Расчет литниковых систем стальных отливок: учебное пособие / А.Э. Вирт, А.М. Лаврентьев. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2012. – 36 с.
2. Чуркин Б.С. Конструирование и расчет литниковых систем и прибылей для отливок: учебное пособие / Б.С. Чуркин. – Екатеринбург: Изд-во Рос. Гос. Проф.-пед. Ун-та. 2012. – 124 с.

Содержание

Введение	3
Практическая работа № 1.	4
Практическая работа № 2.....	19
Практическая работа № 3.	29
Практическая работа № 4.	40
Практическая работа № 5.	49

Технология материалов и элементов электронной техники

Практикум ч.1

по курсу

Электроника и нанoeлектроника

(Кафедра материаловедения и технологии материалов КГЭУ)

Редактор издательского отдела