МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшегообразования
«СЕВЕРО КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине
«Технология производства материалов электронной техники и приборов на их основе»
для студентовнаправления подготовки
11.03.04 Электроника и наноэлектроника
Направленность (профиль)
Интеллектуальные программируемые системы и устройства

Ставрополь 2026 г.

Раздел 1. Технология материалов твердотельной электроники

Лабораторная работа 1

Материалы электронной техники

Цель работы: изучение свойств полупроводниковых и диэлектрических материалов, используемых для изготовления изделий твердотельной электроники.

Теоретические сведения

Металлы

Спектр используемых металлов в электронике достаточно широк по сравнению с полупроводниками и диэлектриками. Выбор металла для конкретного элемента прибора необходимо проводить исходя из следующих требований:

1. достаточная прочность при высокой температуре,
2. малая скорость испарения при рабочей температуре,
3. требуемая тепло- и электропроводность,
4. минимальная электронная эмиссия (исключение катоды),
5. незначительное катодное распыление,
6. химическая устойчивость,
7. возможность эффективного обезгаживания.

Основная часть металлов, удовлетворяющая данным требованиям, относится к группе тугоплавких металлов, т.е. металлов с высокой температурой плавления, химической стойкостью и общими закономерностями технологии изготовления. В эту группу входят вольфрам (W), молибден (Mo), тантал (Ta), ниобий (Nb), рений (Re), цирконий (Zr), титан (Ti), гафний (Hf). Эти материалы преимущественно получают в виде порошков при восстановлении их оксидов. Большинство из них в чистом виде применяются для изготовления элементов с высокой термической нагрузкой – нитей и спиралей накала осветительных ламп, катодов прямого накала, подогревателей катодов косвенного накала, анодов и сеток электронных ламп.

К металлам пониженной тугоплавкости относятся никель, железо, медь, алюминий. Из них могут быть получены изделия различной формы, однако прочность изделий их этих материалов невысока.

Полупроводниковые материалы

Полупроводниковые материалы, применяемые для изготовления различных изделий микроэлектроники, должны отвечать ряду требований. Пригодность того или иного полупроводникового

материала определяется его:

- кристаллической структурой,
- шириной запрещённой зоны,
- положением примесных уровней,
- однородностью распределения легирующих примесей по объёму.

Полупроводниковые материалы по химическому составу можно разделить на простые (элементарные) и сложные.

Элементарные полупроводники. Из элементов третьей группы периодической системы Д. И. Менделеева полупроводником является бор. Из элементов четвёртой группы к типичным полупроводникам относятся кремний и германий. Углерод, его аллотропические видоизменения - алмаз и графит - также проявляют полупроводниковые свойства, хотя первый стоит ближе к изоляторам, а второй – к металлам. Среди элементов V-VII групп полупроводниковые свойства проявляют некоторые модификации фосфора, мышьяка, сурьмы, а также сера, селен, теллур. В полупроводниковой микроэлектронике в основном применяют германий и кремний, а остальные элементы используют в качестве легирующих добавок или компонентов сложных полупроводниковых соединений.

Сложные полупроводники. Среди сложных полупроводниковых соединений первое место занимают двойные (бинарные) соединения. Они классифицируются на $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{V}$, $A^{III}B^{V}$, $A_2{}^{III}B_3{}^{V}$ и т.д. В этих формулах верхние индексы обозначают номер группы периодической системы, а нижние – соответствующее число атомов в соединении. Например GaAs (арсенид галлия), Bi_2Te_3 (теллурид висмута), GaP (фосфид галлия) и т.д. К сложным полупроводникам также относят твёрдые растворы из элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами. Основные свойства некоторых полупроводниковых материалов приведены в таблице 1 Приложения 1.

Диэлектрические материалы

По функциям, выполняемым в приборах, диэлектрические материалы подразделяются на электроизоляционные и конденсаторные (пассивные диэлектрики) и управляемые (активные диэлектрики). К числу активных диэлектриков относятся сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты, диэлектрики оптических квантовых генераторов, жидкокристаллические диэлектрики и др.

По структуре диэлектрические материалы можно разделить на следующие группы:

1. Стеклообразные материалы. По типу неорганических соединений различают следующие классы стекол: элементарные, галогенидные, халькогенидные, оксидные и др. Однако свойства диэлектриков проявляют лишь оксидные стекла. В качестве стеклообразующих оксидов используются SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5. Наибольшее распространение получили силикатные стекла (т.е. на основе SiO_2) благодаря достаточно высоким электрофизическим характеристикам, а также химической устойчивости, нагревостойкости, твердости, прозрачности, дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определенных физических свойств и для повышения технологичности в состав силикатных стекол вводят оксиды различных металлов (наиболее часто – щелочных и щелочно-земельных).

2. Стеклокристаллические материалы, получаемые методом направленной (регулируемой) кристаллизации стекол при введении в расплавленное стекло, специально подобранного состава, катализаторов кристаллизации, в результате чего в объеме стекла возникают центры кристаллизации, на которых и происходит рост кристаллов основной фазы, называются *стеклокерамикой*. В частности, стеклокерамика, полученная на основе силикатных стекол, называется *ситаллом*.

Ситаллы занимают промежуточное положение между стеклом и керамикой и структурно отличаются от них. От стекол ситаллы отличаются поликристаллическим строением, а от керамики – более тонкой и однородной микроструктурой.

3. Керамические материалы – материалы, представляющие собой гетерогенную систему, в общем случае состоящую из трех фаз: кристаллической, аморфной (стекловидной) и газовой (как правило, в виде закрытых пор). Главными химическими компонентами керамических материалов являются кремнезем SiO_2 и глинозем Al_2O_3, а также оксиды различных металлов: K, Be, Ca, Mg, Ti, Zr и др.

4. Композиционные материалы. Композиционными называют искусственно создаваемые материалы, которые получаются объемным сочетанием разнородных компонентов, один из которых обладает высокой прочностью и жесткостью и называется *наполнителем*, а другой обладает высокой пластичностью и называется *связующим* или *матрицей*.

Наполнитель		**Связующее**		**Композит**
бумага	+	полимер	→	гетинаксы
стекло	+	полимер	→	стеклопластики
металл	+	полимер	→	бороплastики, токопроводящие полимерные материалы и т.д.
керамика	+	металл	→	металлокерамические сплавы, керметы
ткань	+	полимер	→	волокниты

5. Монокристаллические материалы. Монокристаллические диэлектрические материалы могут использоваться в качестве подложек микросхем, оболочек ламп или выполнять функции активных диэлектриков: сегнето-, пьезо- и пироэлектриков, материалов квантовой электроники и др. К ним относятся сапфир монокристаллический (оптический лейкосапфир, Al_2O_3), ниобат лития ($LiNbO_3$), иттрий-алюминиевый гранат ИАГ ($Y_3Al_5O_{12}(Cr^{3+}:Nd^{3+})$).

<u>Внимание!</u> Предлагаемые для изучения пластины очень хрупки. При выполнении лабораторной работы недопустимо касаться поверхности пластин и подложек.

Порядок выполнения работы

1. Рассмотреть под увеличением образцы полупроводниковых и диэлектрических материалов.
2. Определить характерные признаки внешнего вида образцов (цвет, матовая или зеркальная поверхность, наличие рисок), свойства и область применения. Результаты анализа занести в таблицу. Необходимые данные по параметрам пластин в таблице 1 Приложения 1.

№ п/п	Материал пластина/ слиток	Характерные признаки внешнего вида	Область преимущественного применения	Параметры и характеристики, определяющие область применения

3. Определить диэлектрические характеристики (ε, $tg\delta$) для набора подложек (стекло, поликор, стеклотекстолит) с помощью методики, рассмотренной ниже. Сравнить полученные результаты со справочными данными (таблица 2 Приложения 1).

Методика определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

Диэлектрическая проницаемость ε характеризует способность диэлектрика поляризоваться в электрическом поле. Часть электрической энергии, которая превращается в диэлектрике в тепло, называют потерями. Потери, обусловленные смещением связанных зарядов, получили название *диэлектрических потерь*. Таким образом, значение $tg\delta$ определяет долю электрической энергии, которая необратимо переходит в теплоту (теряется в диэлектрике) за один период колебаний электрического поля.

Диэлектрическую проницаемость материала и тангенса угла диэлектрических потерь можно определить, измерив емкость

конденсатора с исследуемым диэлектриком и добротность колебательного контура, в состав которого входит этот конденсатор.

Добротность (Q) колебательной системы – безразмерная величина, пропорциональная отношению запасенной в ней энергии W к средней за период колебаний мощности потерь. В случае электрических колебательных контуров принято считать запасенную энергию сосредоточенной в чисто реактивных элементах (индуктивности L и емкости C), а потери связывать с протеканием тока по чисто диссипативному элементу – сопротивлению R.

Чтобы определить на опыте значение Q, используют измерители добротности (Q-метры). Основными их элементами являются: перестраиваемый генератор колебаний высокой частоты (G); измерительный контур, образованный катушкой индуктивности L, образцовым переменным конденсатором C_0 и включаемым параллельно с ним исследуемым конденсатором C_x; а также индикатор резонанса U_2 (рис. 2). В процессе измерений напряжение на выходе генератора U_1 поддерживается неизменным. С помощью конденсатора C_0 контур настраивают в резонанс. Емкость этого конденсатора отсчитывается с градуированной шкалы. При резонансе значение U_2, которое показывает вольтметр - индикатор, принимает максимальное значение.

В данной лабораторной работе используется измеритель добротности марки Е 4-11. Его схема построена таким образом, что шкала вольтметра-индикатора резонанса проградуирована непосредственно в единицах добротности исследуемого объекта.

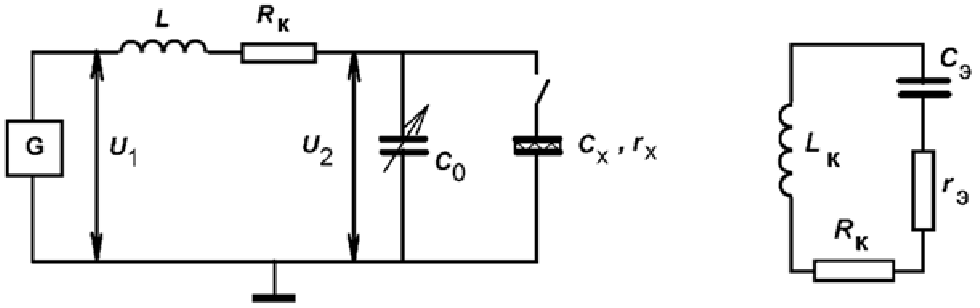


Рис. 2. Схема колебательного контура измерителя добротности и эквивалентная схема.

Получим связь между $tg\delta$ диэлектрического материала и измеряемой на опыте добротностью и емкостью C_x конденсатора, заполненного исследуемым диэлектриком. Резонанс в контуре с отключенным конденсатором C_x наблюдается при условии $\omega L = 1/\omega C_0$, где C_0 – значение резонансной емкости контура.

Добротность контура при этом равна

$$Q_0 = \frac{1}{\omega C_0 R_к}, \qquad (1)$$

где R – активное сопротивление контура, равное в данном случае $R_к$.

При подключении конденсатора C_x емкость и добротность контура меняются. Для настройки контура в резонанс необходимо уменьшить емкость переменного конденсатора до значения C_1, при котором выполняется равенство

$$C_1 + C_x = C_0. \quad (2)$$

Потери в исследуемом конденсаторе определяются выражением:

$$P_1 = U_2^2 \omega C_x tg\delta \quad (3)$$

тангенс угла диэлектрических потерь

$$tg\delta = \omega\, r_x C_x, \quad (4)$$

где r_x – эквивалентное сопротивление потерь в диэлектрике. Подставив последнее выражение в (3), получим:

$$P_1 = U_2^2 \omega^2 r_x C_x^2. \quad (5)$$

Приведем измерительную схему (рис. 2) к последовательной эквивалентной схеме, в которой $C_э = C_0$, а мощность рассеяния

$$P_э = P_1 = U_2^2 \omega^2 r_э C_x^2. \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) следует, что эквивалентное последовательное сопротивление

$$r_э = r_x \frac{C_x^2}{C_0^2}. \quad (7)$$

Добротность при резонансе контура с подключенным исследуемым конденсатором принимает значение:

$$Q_1 = \frac{1}{\omega(r_э + R_к)C_0} \quad (8)$$

Из (1) и (8) получим:

$$\frac{1}{Q_1} = \omega(r_э + R_к)C_0 = \omega r_э C_0 + \frac{1}{Q_0} \quad (9)$$

или с учетом (4) и (7)

$$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} = \omega r_э C_0 = \omega r_x \frac{C_x^2}{C_0} = tg\delta \frac{C_x}{C_0} \quad (10)$$

Окончательно имеем

$$tg\delta = \frac{C_0}{C_x}\left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}\right). \quad (11)$$

Таким образом, выполнив измерения добротности Q_1 контура с исследуемым конденсатором емкостью C_x, а также резонансной емкости контура C_0 и его добротности Q_0, можно вычислить $tg\delta$ испытываемого диэлектрика. Значение емкости C_x находится из условия (2). При использовании плоского конденсатора с площадью обкладок S и толщиной слоя диэлектрика d легко определить относительную диэлектрическую проницаемость материала:

$$\varepsilon = \frac{C_x d}{\varepsilon_0 S}. \qquad (12)$$

Описание установки

Образец исследуемого материала помещается в измерительную ячейку из фторопласта, электроды которой выполнены из сплава алюминия (рис. 3). Нижний электрод неподвижный, а верхний перемещается с помощью микрометрического винта. Ширина зазора между электродами может быть точно установлена с помощью шкалы микровинта. Ячейка подключается к измерителю добротности Е 4-11 через разъем «C_x» на верхней крышке прибора. К клеммам «L_x» присоединяется образцовая катушка индуктивности.

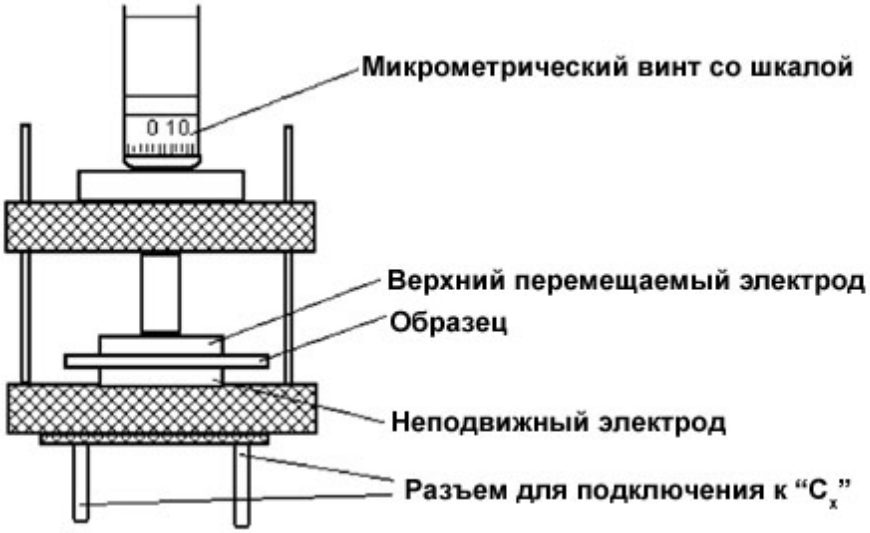


Рис. 3. Измерительная ячейка.

Порядок проведения измерений

1. Измерить микрометром толщину образца диэлектрика. Измерить диаметр электродов измерительной ячейки. Закрепить образец между электродами.
2. Включить прибор Е 4-11 в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Прибор готов к работе после 30-минутного прогрева. Перед измерениями необходимо произвести установку нуля и калибровку прибора.

3. Из комплекта катушек индуктивности подобрать ту, которая обеспечивает достижение резонанса в контуре на заданной преподавателем частоте. Подключить катушку к клеммам «L_x» прибора.
4. Ручкой переключения поддиапазонов и ручкой «част. MHz» установить заданную частоту на выходе генератора.
5. Регулятором емкости настроить контур без измерительной ячейки в резонанс по максимальному отклонению стрелки индикатора резонанса, отсчитать значение добротности контура Q_0. По шкале «емкость pF» определить величину резонансной емкости C_0. Занести полученные данные в таблицу.

C_0 = , пФ			Q_0 =			
Образец	d, мм	C_1, пФ	Q_1	Cx = C_0–C_1, пФ	$tg\delta$	ε

6. Подключить к разъему «C_x» прибора измерительную ячейку с диэлектриком.
7. Настроить контур в резонанс, отсчитать и занести в таблицу новые значения Q_1 и C_1.
8. Повторить настройку контура и измерения несколько раз для оценки воспроизводимости результатов.
9. Вычислить для каждого измерения емкость конденсатора с исследуемым диэлектриком, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость материала (формулы (2), (11-12)).
10. Найти средние значения и рассчитать погрешности. По полученным значениям, используя справочные данные, определить исследуемые диэлектрики (таблица 2 Приложения 1), сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Классификации материалов электронной техники.
2. Особенности и применение в электронной технике металлов.
3. Полупроводниковые материалы: требования, свойства, виды.
4. Сравните кремний, германий как материалы для полупроводниковых ИМС.
5. Полупроводниковые материалы группы $A^{III}B^{V}$.
6. Классификация и особенности диэлектрических материалов, используемых в электронной технике.
7. Активные и пассивные диэлектрики.

Лабораторная работа 2

Физико-химические методы обработки поверхности полупроводниковых подложек

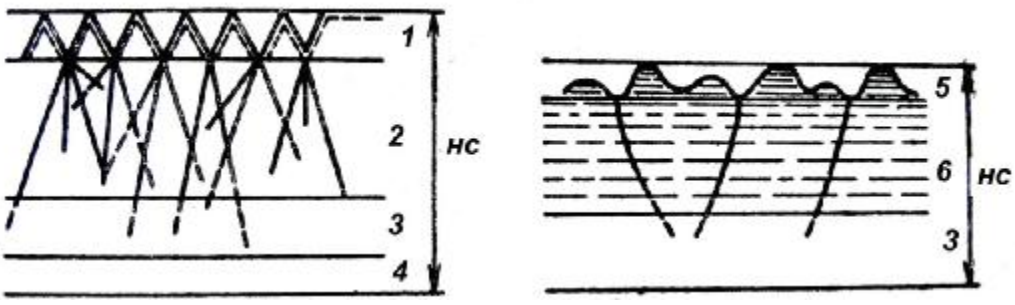
Цель работы: определение глубины нарушенного слоя, кристаллографической ориентации полупроводника и поверхностной плотности дефектов; исследование влияния режима процесса на скорость травления и качество поверхности полупроводника.

Теоретические сведения

Полупроводники в виде пластин или дисков, вырезанных из монокристаллов, называются подложками. В их объеме и на поверхности методами травления, окисления, диффузии, эпитаксии, имплантации, фотолитографии, другими технологическими приемами формируются элементы микросхем электронных приборов и устройств.

Состояние поверхности подложки влияет на параметры изготовляемых приборов. Качество поверхности подложки определяется ее микрорельефом (шероховатостью), кристаллическим совершенством поверхностных слоев и степенью их физико-химической чистоты.

Поверхностный слой, отвечающий зонам 1 и 2, называют механически нарушенным, и его толщина достигает 10-20 мкм. Образование зон 3 и 4 связано с тем, что под действием давления и горизонтального перемещения пластины по шлифовальному кругу в более глубоких слоях материала возникают остаточные напряжения. Они не вызывают образования трещин, но приводят к некоторому нарушению кристаллической решетки – сдвигу. Этот слой получил название физически нарушенного и толщина его обычно составляет 5-10 мкм.



а *б*

Рис. 1. Строение нарушенного слоя поверхности полупроводника после резания и механического шлифования (а), механического полирования (б):
1 – рельефно-поликристаллическая зона; 2 – кристаллическая зона с трещинами; 3 – зона упругих напряжений и дислокаций; 4 – зона повышенной плотности дислокаций; 5 – рельефно-аморфная зона; 6 – аморфная зона с трещинами.

Оценка усредненной глубины нарушенного слоя у разных полупроводников после различных видов механической обработки приведена в таблице 3 Приложения 1.

В процессе обработки и подготовки поверхности подложек полупроводников необходимо создание совершенных поверхностей, имеющих высокую степень плоскопараллельности при заданной кристаллографической ориентации, с полным отсутствием нарушенного слоя, минимальной плотностью поверхностных дефектов, дислокаций и т.д. Поверхностные загрязнения должны быть минимальными.

Решение этих задач достигается с использованием физико-химических методов обработки поверхности, которые включают химико-механическое травление, химическое травление и химико-динамическое полирование (ХДП), электрохимическое и плазмохимическое травление, осаждение и др.

Выбор того или иного технохимического процесса обработки полупроводниковых подложек зависит от требований конкретного технологического процесса изготовления определенного типа полупроводниковых приборов или ИМС.

Химическое травление

Процесс химической обработки полупроводниковых подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных травителей. Данный процесс является гетерогенным, так как взаимодействие полупроводникового материала с травителем осуществляется на границе раздела двух различных сред: твердой (подложка) и жидкой (травитель). Другая особенность химического взаимодействия подложки с травителем состоит в том, что процесс травления подложки не является равновесным – объем удаляемого полупроводникового материала меньше, чем травителя. Избыток травителя и фиксация его температуры позволяют производить процесс химической обработки с постоянной скоростью и таким образом точно рассчитать толщину удаляемого слоя полупроводникового материала.

Однако следует учитывать тот факт, что скорость травления слоя, нарушенного при механической обработке, и исходного ненарушенного материала не одинакова. Скорость травления механически нарушенного слоя значительно выше. Это объясняется наличием в механически нарушенном слое большого количества структурных нарушений, которые увеличивают эффективную площадь взаимодействия полупроводникового материала с травителем, что приводит к возрастанию скорости травления.

Выделяют следующие методы химического травления:

изотропное – растворение полупроводника с одинаковой скоростью травления по всем направлениям монокристалла; применяют для удаления нарушенного поверхностного слоя и полирования поверхности;

анизотропное – растворение полупроводника с различной скоростью по различным направлениям монокристалла; используют для металлографического и оптического исследования структурных поверхностных и объемных дефектов;

селективное – растворение полупроводника с различной скоростью на разных участках поверхности с одной и той же кристаллографической ориентацией подложки (либо с различными скоростями травления слоев разного химического состава в избирательных травителях); выявляются дефекты и несовершенства кристаллической структуры подложек (дислокация, дефекты упаковки, границы зерен и др.). Декорирующее и окрашивающее химическое травление – разновидность селективного травления – используют для исследования плотности и распределения дислокаций, их природы и механизма образования, для выявления p-n-переходов, различных фазовых включений;

локальное – удаление материала лишь со строго ограниченных и заданных участков подложки; обеспечивает получение кристаллов определенной конфигурации, заданного рельефа на поверхности подложек; позволяет создать необходимый рисунок схемы (проводить мезатравление, создавать заданную конфигурацию в пленочных покрытиях). Для локального химического травления используют изотропные и анизотропные травители;

послойное – равномерное последовательное снятие тонких поверхностных слоев полупроводника после ионной имплантации, диффузии легирующей примеси; применяют для изучения поверхностных и объемных дефектов кристаллической структуры подложек и эпитаксиальных слоев. Используются полирующие травители с малой скоростью травления (менее 0,1 мкм/мин).

Химическое травление основано на растворении поверхности пластин соответствующими жидкими химическими реактивами и состоит из нескольких этапов: диффузии реагента к поверхности полупроводника; его адсорбции на поверхности; поверхностных химических реакций; десорбции продуктов реакции и их диффузии от поверхности. Травители, при обработке в которых самыми медленными стадиями, определяющими скорость процесса, являются диффузионные, называются *полирующими*. Обработка в таких травителях мало зависит от температуры, но существенно – от их вязкости и перемешивания.

Выступы на поверхности пластин травятся быстрее впадин, в результате чего сглаживаются шероховатости и выравнивается микрорельеф. В целом при использовании полирующих травителей удаление материала происходит равномерно со всей поверхности. В качестве полирующих травителей для кремния рекомендуются следующие составы:

$HF:HNO_3 = 1:10$;
$HF:HNO_3 = 1:3$;
$HF:HNO_3:CH_3COOH = 1:3:1$.

Травление монокристаллических полупроводников в ряде травителей носит ярко выраженный анизотропный характер, то есть скорость процесса существенно зависит от кристаллографической ориентации поверхности полупроводника. Такие травители называются *селективными* или *анизотропными*. При их использовании лимитирующей стадией процесса травления является химическая реакция, и скорость этого процесса зависит от температуры. Составы селективных травителей для ряда полупроводников приведены в таблице 4 Приложения 1.

Любой раствор для травления кремния содержит в своем составе окислитель, переводящий полупроводник в окисленное состояние, и комплексообразователь, переводящий окисел в раствор. В качестве окислителя чаще всего используется азотная кислота, а также йод, бром, некоторые соли, например, NaI, $FeCl_3$. Наиболее подходящими комплексообразователями являются фтористоводородная кислота (HF) и щелочи (NaOH и KOH). Кроме этих обязательных компонентов в состав травителей могут входить и другие составляющие: регуляторы скорости реакции (ускорители или замедлители), агенты, обеспечивающие селективное травление.

Теории травления кремния

Существует две теории саморастворения полупроводниковых материалов: химическая и электрохимическая. Согласно химической теории, растворение полупроводникового материала происходит в две стадии: сначала он окисляется, а затем образовавшийся оксид переходит в раствор (растворяется). Эта теория оказалась очень успешной для подбора основных составов травителей и объяснения эффекта полировки, однако с ее помощью нельзя объяснить процесс селективного травления.

Согласно электрохимической теории, взаимодействие между полупроводниковым материалом и травителем состоит из анодного и катодного процессов, сопровождающихся протеканием локальных токов между отдельными участками полупроводниковой пластины. При погружении полупроводниковой подложки в травитель на поверхности

раздела подложка–травитель образуется двойной электрический слой: между электролитом и подложкой возникает разность потенциалов, которая и приводит к электрохимическому процессу растворения полупроводника. При травлении кремния на анодных участках протекают реакции, приводящие к растворению кремния, а на катодных происходит процесс выделения водорода.

На анодных микроучастках протекает реакция:

$$Si + 2H_2O + 4p \rightarrow SiO_2 + 4H^+.$$

Образовавшийся оксид переводится в растворимый комплекс с помощью плавиковой кислоты:

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O.$$

Основными катодными реакциями являются выделение водорода и восстановление окислителей, например азотной кислоты. Если раствор не содержит окислителя, то будет происходить процесс только выделения водорода, который протекает с очень малой скоростью:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2.$$

Восстановление окислителей может сопровождаться захватом электронов из валентной зоны, что равносильно образованию дырок на поверхности полупроводника. Образовавшиеся дырки участвуют в анодном растворении кремния.

Восстановление азотной кислоты происходит с участием двух электронов и образованием азотистой кислоты:

$$HNO_3 + 2H^+ \rightarrow HNO_2 + H_2O + 2p,$$

полное уравнение реакции в этом случае имеет вид:

$$Si + 2HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2HNO_2 + 2H_2O,$$

или с участием трех электронов (восстановление до оксида азота):

$$HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3p.$$

В последнем случае при восстановлении одной молекулы кислоты образуются не две, а три дырки, что приводит к увеличению скорости растворения кремния. Суммарная реакция травления для этого случая имеет вид:

$$Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O.$$

Согласно данному уравнению соотношение HNO_3:HF равно 1:4.5, что соответствует максимальной скорости растворения кремния.

Анодный процесс связан с разрывом связей между атомами в кристаллической решетке, а катодный с образованием дырок. Поэтому травление с анодным контролем происходит на разных участках с

различной скоростью. Там, где имеются дислокации или другие ослабляющие межатомные связи дефекты кристаллической структуры, скорость травления больше. По этой причине травители с анодным контролем применяются для выявления дислокаций на поверхности полупроводника (селективное травление). Травление с анодным контролем, очевидно, непригодно в случае, когда требуется получить ровную, зеркальную гладкую поверхность (полирующее травление). Для этой цели необходимо подобрать травитель с катодным контролем и полностью подавить способность к селективному травлению.

Механизм действия травителя в ряде случаев зависит от соотношения компонентов. Например, травитель состава $HF:HNO_3:CH_3COOH$ = 1:3:1 является полирующим, а травитель $HF:HNO_3:CH_3COOH$ = 1:3:(8-12) – один из широко известных селективных травителей – травитель Деша, с помощью которого можно выявить дислокации и кристаллографические плоскости.

Для анизотропного травления кремния применяются также травители на основе гидрооксидов щелочных металлов. Для этой цели используются водные (5-30%) растворы КОН и NaOH. Реакция протекает при температуре 90-100 ºС.

Процесс состоит из двух стадий:

– окисление кремния за счет реакции с водой при нагревании

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2;$$

– взаимодействие окисла со щелочью с образованием растворимых в воде солей кремниевой кислоты

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Скорости травления основных кристаллографических плоскостей в кремнии находятся в следующих соотношениях: (110) >(100) > >(111) – для кислотных травителей и (100)>(110)>(111) – для щелочных травителей.

Порядок выполнения работы

1. *Определение глубины нарушенного слоя полупроводника.*

Толщину нарушенного слоя монокристалла можно оценить по изменению скорости травления при послойном растворении поверхности образца. Как было отмечено выше, скорость травления дефектного кристалла выше, чем бездефектного, поэтому исследуя кинетику травления полупроводника, можно зафиксировать момент изменения скорости травления и рассчитать глубину нарушенного слоя. Скорость травления определяется по убыли веса образца.

1.1. Получить у преподавателя образец полупроводника и обрисовать его контуры в лабораторном журнале (для расчета площади поверхности).
1.2. Очистить образец путем аккуратной протирки поверхности ватой, смоченной ацетоном. Образец удерживать с помощью пинцета. Поверхность чистой сухой пластины должна быть без разводов.
1.3. С помощью пинцета положить образец на кальку или фильтровальную бумагу и перенести к микроскопу. Рассмотреть шлифованную и полированную поверхность полупроводника. Зафиксировать наблюдения в лабораторном журнале в таблице или сфотографировать.
1.4. Взвесить образец на аналитических весах. Результат измерений занести в таблицу.

Время травления t, с	Текущая масса образца m, г	Убыль массы образца Δm, г	Скорость травления $\Delta m/(S \cdot t)$, г·с$^{-1}$см$^{-2}$	Изменения на поверхности образца
0				
60				

1.5. Из имеющихся в лаборатории смесей для травления кремния выбрать травитель, отвечающий поставленной цели эксперимента. Записать его состав в лабораторный журнал. Аккуратно налить травитель в фарфоровую чашечку, и с помощью пинцета опустить туда образец, выдержать в течение 1 минуты.
1.6. По истечении указанного времени образец достать из травителя, промыть в дистиллированной воде, осушить фильтровальной бумагой.
1.7. Взвесить образец на аналитических весах и посмотреть поверхность под микроскопом. Результаты занести в таблицу.
1.8. Повторять этапы травления, взвешивания, анализа поверхности под микроскопом до момента значительного уменьшения скорости травления. При этом результаты измерений и наблюдений фиксировать в таблице.
1.9. Построить графики зависимости массы образца и скорости травления от времени обработки в травителе.

1.10. Рассчитать толщину нарушенного слоя с помощью выражения

$$h = \Delta m/(S \cdot d),$$

где Δm – общая убыль массы образца до момента значительного уменьшения скорости травления, S – площадь поверхности образца, d – плотности кремния (5,326 г/см^3).

2. *Определение кристаллографической ориентации полупроводника и поверхностной плотности дефектов.*

При травлении полированной поверхности полупроводника материал растворяется быстрее в тех местах, где имеются дефекты структуры, чаще всего дислокации. В результате на поверхности появляются так называемые фигуры (или ямки) травления, форма которой определяется кристаллографической ориентацией полупроводника. Наиболее часто монокристаллы кремния ориентированы в плоскости (111). Дислокационные ямки травления в этом случае имеют вид трехгранной пирамиды, вершина которой уходит вглубь пластины. Для ориентации (110) и (100) фигуры травления будут выглядеть как шестигранник и квадрат соответственно.

2.1. Аналогично пунктам 1.1-1.4

Время травления t, мин	Текущая масса образца m, г	Убыль массы образца Δm, г	Скорость травления $\Delta m/(S \cdot t)$, г·с$^{-1}$см$^{-2}$	Изменения на поверхности образца
0				
15				

2.2. Из имеющихся в лаборатории смесей для травления кремния выбрать травитель, отвечающий поставленной цели эксперимента. Записать его состав в лабораторный журнал. Аккуратно налить травитель в фарфоровую чашечку, и с помощью пинцета опустить туда образец, выдержать в течение 15 минут.

2.3. По истечении указанного времени образец достать из травителя, промыть в дистиллированной воде, осушить фильтровальной бумагой.

2.4. Взвесить образец на аналитических весах и посмотреть поверхность под микроскопом. Результаты занести в таблицу.

2.5. Повторять этапы травления, взвешивания, анализа поверхности под микроскопом до момента появления четких фигур травления на полированной поверхности полупроводника. При этом результаты измерений и наблюдений фиксировать в таблице.

2.6. При четком наблюдении в поле зрения микроскопа фигур травления произвести их подсчет на разных участках поверхности. Для этого зрительно выделить участок поверхности в виде круга,

диаметр которого можно измерить в делениях координационной сетки окуляра, и сосчитать число фигур травления в выделенном поле зрения. Результаты занести в таблицу. Сместить пластину и произвести подсчет дефектов на другом участке пластины. Выполнить несколько измерений в разных участках образца.

Тип окуляра микроскопа (увеличение):

Площадь поля зрения в делениях координационной сетки или шкалы:

Цена деления координационной сетки или шкалы:

Количество дислокаций на площади S, шт	Среднее количество дислокаций для всех замеров, n	Площадь участка измерений S, см^2

2.7. Рассчитать плотность дислокаций

$$N = n/S, \text{ см}^{-2}.$$

3. *Исследование влияния режима процесса на скорость травления и качество поверхности полупроводника.*

Под режимом процесса следует понимать вид и состав травителя, температуру процесса и его продолжительность, проведение процесса без и с перемешиванием травителя. По усмотрению преподавателя формулируется конкретная задача, которая может выполняться либо как самостоятельная, либо как дополнительная к задачам 1 и 2.

Контрольные вопросы

1. Причины возникновения нарушенного слоя и его структура.
2. Основные цели физико-химической обработки полупроводников.
3. Виды химического травления полупроводников и составы основных травителей.
4. В чем суть химической и электрохимической теорий травления кремния?
5. Какие преимущества имеет химико-динамическое полирование? Суть процесса.
6. С какой целью проводится дополнительная финишная обработка полупроводников? Основные виды этой обработки.

Лабораторная работа 3

Поверхностная обработка подложек различной природы

Цель работы: ознакомление с методами очистки деталей и подложек различной природы и контроля степени чистоты испытуемой поверхности.

Теоретические сведения

Все способы очистки поверхностей условно делят на две группы: физические и химические. В практической технологии они часто неразделимы и дополняют друг друга. В зависимости от вида загрязнений или их совокупности применяются в различной последовательности следующие способы очистки:

- обезжиривание,
- травление,
- промывка в воде,
- отжиг.

Обезжиривание – процесс удаления жировых загрязнений, сопровождаемый переводом поверхности из гидрофобного состояния в гидрофильное, который может проводиться двумя способами:

1) в органических растворителях,
2) в щелочных растворах.

Обезжиривание в органических растворителях заключается в следующем: в результате десорбции молекулы загрязнений переходят с очищаемой поверхности в приповерхностный слой растворителя и далее диффундируют в его объем. После этого поверхность оказывается покрытой одним или несколькими слоями молекул растворителя.

В качестве растворителей при обезжиривании применяются трихлорэтилен, толуол, четыреххлористый углерод, изопропиловый спирт, ацетон, бензин и т.д.

Обезжиривание в щелочных растворах основано на разрушении молекул жира растворителями, не воздействующими на материал пластины (подложки). Очистка поверхности осуществляется за счет взаимодействия поверхности с водными растворами щелочей и возможно несколько вариантов очистки:

- часть загрязнений химически взаимодействуют с водными растворами щелочей и нерастворимые в воде вещества превращаются в растворимые в воде мыла и легко смываются с поверхности деталей;

– часть загрязнений не вступают в химическое взаимодействие со щелочами и не образуют химических веществ, однако эти загрязнения могут переходить в щелочной раствор, образуя с ним эмульсии, если грязь – жидкая, или устойчивые суспензии, если грязь – твердое вещество.

Для обезжиривания *металлов* используются растворы на основе синтетических моющих средств, состоящие из следующих компонентов: щелочные компоненты (гидроксиды калия и натрия), ПАВ, $Na_3PO_4 \cdot H_2O$.

Стеклянные детали рекомендуется обезжиривать в растворе неионогенного поверхностно-активного вещества – синтанола (оксиэтилированный спирт), который легко смывается с поверхности стекла и не образует поверхностных пленок, способных при термическом разложении в вакууме «отравить» катоды.

Травление – удаление загрязнений, химически связанных с материалом детали, и создание шероховатой структуры поверхности.

Выбор состава раствора для химического травления зависит от материала детали, толщины слоя оксида и допустимых пределов изменения структуры поверхности, размеров и формы деталей. Как правило, применяются смеси, состоящие из двух кислот:

– одна кислота непосредственно реагирует с оксидированной деталью – с образованием солей или каких-либо соединений, имеющих слабое сцепление с поверхностью металла детали;
– другая кислота растворяет образующиеся соли и соединения, удаляет их и очищает поверхность до чистого металла.

Таблица 1

Растворы, применяющиеся для химической обработки *металлов*

Материал	Раствор для обработки
Ni, Mo, Zn,	$HNO_3 + H_2SO_4$
Cu, W, Mo, Ni, ковар, сталь	$HCOOH + H_2O_2$
Al	$HCl + CH_3COOH$
Pt	горячая царская водка

Основной недостаток кислотного травления – растворение поверхностных слоев самого металла, что приводит к изменению структуры, геометрической формы и размеров детали. Для предотвращения перетравливания деталей в травильные растворы вводят специальные составы – ***ингибиторы*** травления.

Защитные свойства ингибиторов определяются тем, что вследствие адсорбции их молекул и ионов или коллоидальных частиц на катодных участках металла образуется положительно заряженный слой,

препятствующий соприкосновению молекул водорода с металлом и разряду иона водорода электролита, что ведет к прекращению растворения железа кислотой.

Выбор растворов для химической очистки *стеклянных изделий* зависит в основном от степени химической устойчивости стекла, из которого они изготовлены, а также от химической устойчивости металлических деталей, вваренных в стекло.

Химически устойчивые стекла обычно подвергают обработке в растворах плавиковой кислоты

$$2Na_2SiO_3 + 12HF \rightarrow Na_2SiF_6 + 2NaF + SiF_4\uparrow + 6H_2O.$$

Выделяющийся при растворении стекла газ SiF_4 (фтористый кремний) придает поверхности стекла шероховатость, что повышает прочность сцепления наносимых на него покрытий.

С увеличением концентрации кислоты повышается скорость очистки, увеличивается степень шероховатости стекла, однако возрастает вероятность перетравливания стекла, появления на нем дефектов вида «разъеды» и «расстекловывание», растворение и коррозия металлических деталей, вваренных в стекло и другие негативные процессы. В связи с этим, оптимальная концентрация плавиковой кислоты составляет 2-4%.

Стекло отмывают от плавиковой кислоты и ее солей, образующихся при растворении стекла, водой. Соли плавиковой кислоты лучше растворяются в холодной воде, чем в горячей, поэтому температура водопроводной воды не должна превышать 30 °С.

После плавиковой кислоты стекло обычно обрабатывают в щелочном растворе смеси КОН, Na_3PO_4 и ПАВ. Щелочной раствор нейтрализует следы плавиковой кислоты и ее паров и обезжиривает внутреннюю поверхность колбы.

Вместо плавиковой кислоты иногда применяют 10%-ный раствор бифторида аммония (с добавкой ПАВ), что позволяет избежать межкристаллитной коррозии металлических вводов, вваренных в стекло, и снизить вероятность появления на стекле «разъедов».

Химически неустойчивые стекла обрабатывают хромовой смесью. Хромовая смесь – это насыщенный при комнатной температуре раствор хромпика (бихромата калия) в концентрированной серной кислоте. Хромовая смесь в отличие от плавиковой кислоты не вступает в химическое взаимодействие со стеклом колбы, не растворяет и не изменяет структуры поверхностного слоя стекла. Однако под действием окислительных свойств бихромата калия большинство неорганических загрязнений переходит в легкорастворимые в серной кислоте соединения, а огранические загрязнения окисляются и выжигаются.

Хромовая смесь хорошо удаляет пленки полимеризованных минеральных масел, которые попадают на стекло из воздуха или при разбрызгивании смазки механизмами машин (в вакууме эти пленки могут возгоняться, что приводит к потемнению катодов из-за отложения на них углеводородов). Хромовую смесь вместо плавиковой кислоты используют и тогда, когда нельзя допустить уменьшения толщины и ухудшения оптических свойств стекла, применяемого для ламп накаливания, фотоэлектронных приборов.

Интенсификация процессов очистки. Для ускорения наименее медленных стадий процессов очистки с целью повышения качества очистки и производительности процессов используют различные способы их интенсификации, которые достигаются применением физических, химических и комбинированных средств.

К *физическим* средствам относятся нагрев, кипячение, вибрация, обработка струёй, гидроциркуляцией, протоком, гидромеханическая обработка, центрифугирование, ультразвуковая обработка, плазма.

К *химическим* средствам относятся поверхностно-активные вещества, комплексообразователи, катализаторы.

Комбинированные средства основаны на использовании физических и химических средств.

Промывка является одной из важнейших операций очистки поверхности материалов и деталей в технологии электронных приборов. Промывку в особо чистой воде применяют как после обезжиривания деталей для удаления остатков растворителей, так и после травления для удаления продуктов взаимодействия поверхности с травильными жидкостями.

Отжиг – комплексный процесс нагрева изделия, выдержки его при заданной температуре и медленного охлаждения.

При обработке металлов изменяются объемные и поверхностные свойства металла: увеличиваются его твердость и предел прочности, уменьшается его относительное удлинение, увеличивается удельное электрическое сопротивление, уменьшается работа выхода электронов, снижается химическая стойкость металлов и т.д. Металлы становятся жесткими и хрупкими.

В зависимости от назначения и требования к изделиям из металлов применяют следующие виды отжига:

- рекристаллизационный,
- диффузионный,
- очистительный.

Рекристаллизационный отжиг применяют для снятия внутренних напряжений, возникших при изготовлении и механической обработке

металла давлением, и изменения механических и физико-химических свойств металла. Следует отметить, что для стеклянных изделий также используется рекристаллизационный отжиг с целью снятия термических напряжений, которые возникли в стеклодетали при ее изготовлении, и для предотвращения новых напряжений, которые могут образовываться при остывании стекла после снятия старых остаточных напряжений.

Диффузионный отжиг применяется для устранения химических микронеоднородностей и получения металла с однородной структурой и одинаковыми свойствами. Поэтому диффузионный отжиг называется также *гомогенизацией*.

Очистительный отжиг предназначен для удаления с поверхности металла оксидных пленок, остатков жиров, масел и других загрязнений, а также из толщи металла различных газов, паров и легколетучих примесей (типа Bi, Sn, Sb, Cd и др.).

В зависимости от среды, в которой производится очистительный отжиг, различают следующие его разновидноси:

- *восстановительный* – в вакууме, в среде сухого водорода, формир-газа (70-80% N_2 + 30-20% H_2) и частично сожженного водяного газа 30-35% H_2, 30% N_2, остаточный CO 25%);
- *окислительный* – на воздухе или в среде, обогащенной кислородом;
- *окислительно-восстановительный* – в среде влажного водорода;
- *отжиг в инертной защитной среде* – в атмосфере аргона, азота или диоксида углерода.

Выбор отжига зависит от свойств отжигаемого материала, назначения детали, степени экономичности, техники безопасности.

Плазмохимическое травление заключается в обработке различных поверхностей высокоэнергетичными ионами, в том числе в *плазме тлеющего и ВЧ разряда*. Этот метод позволяет обрабатывать поверхность в вакуумной камере и тем самым исключить ее повторное загрязнение.

Наибольшее распространение на практике получила очистка в тлеющем разряде. Она при равенстве площадей обрабатываемых поверхностей и электродов обеспечивает равномерную обработку всей площади подложки. Рабочая камера должна содержать два электрода (в некоторых случаях роль одного из электродов выполняет вакуумная камера), на которые подается потенциал 500 В и выше. Иногда на электроды подается переменное напряжение. Электроды для обработки, как правило, изготавливают из алюминия, так как при этом

уменьшается вероятность загрязнения поверхности подложки из-за малого значения коэффициента распыления этого металла.

В случае проводящей подложки эффективная очистка может быть произведена распылением, если подложку соединить с отрицательным полюсом источника напряжения. В этом случае она подвергается интенсивному травлению положительными ионами разряда, имеющего энергию порядка сотен электроновольт.

Для распыления диэлектрика может быть использован ВЧ-разряд, возможно также применение для очистки разряда постоянного тока.

Эффективная очистка с использованием тлеющего разряда возможна в среде кислорода. Если реакция кислорода с материалом подложки нежелательна, то очистку можно проводить в среде инертных газов.

Необходимо учитывать, что при неверно выбранных параметрах плазменной обработки на поверхности может образоваться пленка полимера под действием бомбардировки электронами паров масла в вакуумной камере.

Эффективность очистки определяется параметрами тлеющего разряда, геометрией расположения подложки, временем обработки, давлением остаточных газов в вакуумной камере.

Способы контроля качества очистки поверхности

Контроль по смачиваемости основан на том, что вода хорошо смачивает чистую обезжиренную деталь и равномерно растекается по ее поверхности, образуя тонкую сплошную водяную пленку. Данный контроль включает в себя сразу несколько методов:

– разрыва водной пленки,
– распыления,
– конденсации,
– запотевания,
– измерения угла смачивания.

Все методы контроля чистоты поверхности, основанные на смачивании водой, неприменимы для контроля чистоты после отмывки в растворителях или их парах, так как поверхность, обрабатываемая в растворителях, гидрофобна и при контроле на смачиваемость дает 100% загрязняемость.

Люминесцентный способ основан на том, что невидимые при обычном свете остатки минеральных масел флуоресцируют (т.е. испускают видимый свет) под действием ультрафиолетового излучения кварцевой лампы. Контроль качества с помощью данного метода может быть и чисто визуальным для грубой оценки чистоты деталей и количественным. Метод пригоден не только для выборочного, но и для

сплошного контроля деталей.

Трибометрический способ основан на зависимости коэффициента трения покоя между двумя поверхностями от количества загрязнений на них.

Количественное определение солевых, кислотных и щелочных загрязнений можно производить ***кондуктометрический способом*** по измерению изменения электропроводности жидкостей (воды, спирта) после контрольной промывки в них деталей.

Порядок выполнения работы

1. *Плазмохимическая очистка стеклянных подложек от загрязнений органической природы с контролем качества по методу измерения угла смачивания*

1.1. Произвести химическую очистку одну стеклянную подложку (эталона):
- обезжирить кипячением в 20% растворе соды,
- обработать в растворе хромовой смеси в течение 15-20 минут,
- промыть в воде сначала водопроводной, затем дистиллированной,
- высушить.

1.2. По заданию преподавателя загрязнить 4-5 стеклянных подложек (отпечатки пальцев, вазелин). Загрязнение необходимо произвести равномерно по всем подложкам.

1.3. Определить угол смачивания на эталоне и первой загрязненной подложке. Методика определения приведена ниже.

1.4. Провести процесс плазмохимической очистки второй подложки на установке, схема которой представлена на рис. 1. Очистка может проводится как в конкретном газе, так и в остаточных газах.

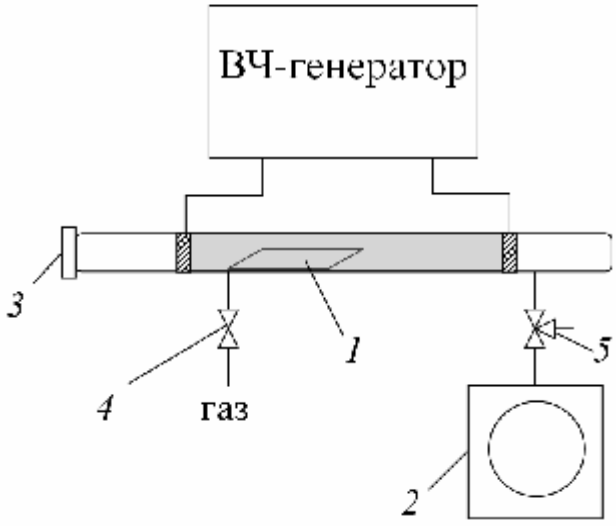


Рис. 1. Схема установки для плазмохимической очистки подложек: 1 – подложка, 2 – форвакуумный насос, 3 – стеклянная заглушка, 4 – кран для напуска газа в камеру, 5 – кран напуска атмосферного воздуха в насос.

- установить подложки (1) в реактор загрязнением вверх;
- включить форвакуумный насос (2), при этом прижав стеклянную заглушку (3) к реактору (держать до тех пор, пока заглушка не «приклеится» к реактору);
- напустить газ в реактор с помощью крана (4);
- включить ВЧ-генератор, установив ручку напряжения в положение «2», ручку мощности в положение «20»;
- первую обработку целесообразно провести в течение 0,5 минуты, а дальше по усмотрению преподавателя или студента время может быть увеличено или уменьшено;
- отключить генератор и форвакуумный насос;
- с помощью кранов (4,5) напустить атмосферный воздух в реактор и насос;
- вынуть подложки.

1.5. Измерить угол смачивания для второй подложки.

1.6. Повторить эксперимент для 3, 4 и 5 подложек, каждый раз увеличивая время обработки.

1.7. Результаты экспериментальной части работы занести в таблицу.

Номер подложки	Время обработки, мин	Угол смачивания, град		Наблюдения
		вода	глицерин	
Тип загрязнения (отпечатки пальцев, вазелин)				

1.8. По данным экспериментальной части провести расчеты поверхностного натяжения согласно приведенной методике и построить графики зависимости поверхностного натяжения от времени обработки.

Методика определения углов смачивания

Для определения угла смачивания используется метод диаграммы отраженного света. Принципиальная схема измерений приведена на рис. 2-4.

Плоский образец (полимерная, стеклянная, полупроводниковая или керамическая подложка) располагается горизонтально, капля смачивающей жидкости на ее поверхности имеет круглое сечение, угол смачивания не превышает 90°. Параллельный пучок света распространяется горизонтально, параллельно поверхности образца, касаясь ее и частично срезаясь ею, и падает нормально на вертикальный экран. При освещении капли излучение отражается ее выпуклой

поверхностью. Пространственная диаграмма отраженного света частично отображается на экране в виде световой картины, параметры которой связаны с величиной краевого угла. Искомый краевой угол равен в этом случае просто углу между вертикалью и периметром световой картины. Он может быть непосредственно измерен на экране или на скопированной с экрана световой картине.

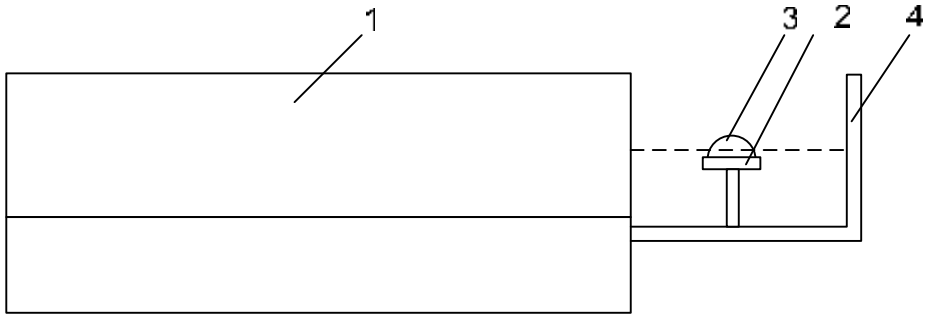


Рис. 2. Установка для измерения краевого угла смачивания:1 – гелий-неоновый лазер; 2 – горизонтальный столик; 3 – капля жидкости на подложке; 4 – экран.

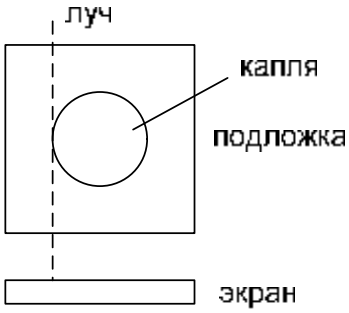


Рис. 3. Установка подложки с каплей.

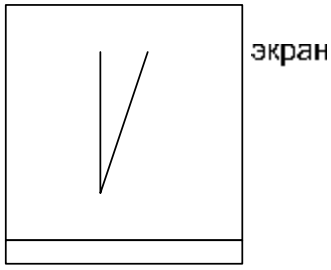


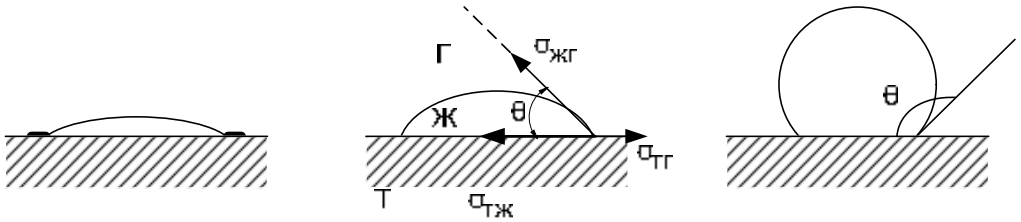
Рис. 4. Изображение, наблюдаемое на экране.

Процедура измерений заключается в следующем. На горизонтальный столик 2 устанавливается подложка, на которую из пипетки наносится капля жидкости (воды или глицерина). На экране (4) закрепляют лист бумаги. Вращая винты, устанавливают столик таким образом, чтобы луч лазера проходил строго по поверхности подложки, чуть ее касаясь. На экране появится след отраженного от поверхности света в виде вертикальной полосы. Далее подложку с каплей перемещают так, чтобы луч шел по касательной к капле (рис. 3). На экране появляется световая картина, являющаяся отражением луча от периметра капли (рис. 4). Она представляет собой линию, идущую под углом к вертикали. Этот угол равен углу смачивания. Изображение отмечается на закрепленной бумаге карандашом, а угол измеряется транспортиром.

Так как капля неравномерно растекается по поверхности подложки, рекомендуется произвести несколько замеров, поворачивая подложку с каплей. Полученные значения усредняются. На основе найденных углов смачивания рассчитывают поверхностную энергию материала по уравнению Фоукса-Юнга.

Методика расчета

Известно, что количественной мерой смачиваемости поверхности служит угол между касательной к пленке воды и испытуемой поверхностью.



θ = 0 0<θ<90° θ>90°

Рис. 5. Краевой угол смачивания.

На рисунке 5 изображена капля жидкости, находящаяся в равновесии с твердой поверхностью и газом. В условиях равновесия сумма векторов поверхностных натяжений на всех трех межфазных поверхностях раздела равна нулю:

$$\vec{\sigma}_{жг} + \vec{\sigma}_{тг} + \vec{\sigma}_{тж} = 0. \qquad (1)$$

В этом случае поверхностное натяжение рассматривается как сила, действующая в плоскости межфазной поверхности раздела и стремящаяся свести ее к минимальной. Переходя к проекциям векторов на границу раздела твердой и газовой фаз, получим:

$$\sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot cos\,\theta - \sigma_{тг} = 0, \qquad (2)$$

откуда следует уравнение Юнга для равновесного краевого угла смачивания θ:

$$cos\,\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} \qquad (3)$$

Краевой угол смачивания (θ) – это угол между касательной к поверхности капли жидкости в точке соприкосновения трех фаз (твердой, жидкой и газообразной) и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкой фазы.

На поверхностях могут наблюдаться неполное или полное смачивание в зависимости от выбранной смачивающей жидкости и от состояния поверхности, от степени загрязнения ее, природы этих загрязнений. Измеряя угол смачивания поверхности жидкости с различным поверхностным натяжением, можно количественно оценить состояние поверхности до очистки и на разных этапах ее проведения.

Адгезия (смачивание) поверхности обусловлена молекулярным взаимодействием, которое возникает на границе раздела фаз жидкость-твердое тело.

Если жидкость не образует каких-либо химических связей с

материалом подложки, поверхность последней электрически нейтральна, а молекулы твердого тела обладают малой поляризуемостью, работа адгезии (W_a) будет включать лишь дисперсионное взаимодействие молекул твердого тела и жидкости (W_a^d) и диполь-дипольное взаимодействие постоянных диполей смачивающей жидкости с полярными функциональными группами на твердой поверхности (W_a^p):

$$W_a = W_a^d + W_a^p = \sigma_{жг}(\cos\theta + 1). \qquad (4)$$

При этом поверхностные натяжения твердого тела и жидкости также складываются из двух компонент:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тг}^d + \sigma_{тг}^p; \qquad \sigma_{жг} = \sigma_{жг}^d + \sigma_{жг}^p.$$

В таблице 2 приведены дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения ряда жидкостей. Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения преобладает у неполярных жидкостей, диполь-дипольная (полярная) – у полярных.

Таблица 2

Жидкость	**Поверхностное натяжение, эрг/см^2**		
	$\sigma_{жг}$	$\sigma_{жг}^d$	$\sigma_{жг}^p$
Вода	72,8	13,8	59,0
Глицерин	63,4	37,0	26,4
Формамид	53,2	39,5	18,7

Связь между краевым углом смачивания поверхности и соответствующими компонентами поверхностного натяжения жидкости и твердого тела выражается уравнением Фоукса-Юнга:

$$\cos\theta + 1 = 2\left[\left(\sigma_{тг}^d\right)^{1/2} \cdot \left(\sigma_{жг}^d\right)^{1/2} + \left(\sigma_{тг}^p\right)^{1/2} \cdot \left(\sigma_{жг}^p\right)^{1/2}\right] / \sigma_{жг}. \qquad (5)$$

Уравнение (5) содержит две неизвестные величины: полярную и дисперсионную составляющие поверхностного натяжения твердого тела ($\sigma_{тг}^d$ и $\sigma_{тг}^p$). Таким образом, чтобы их определить необходимо на эксперименте определить углы смачивания поверхности двумя жидкостями с различными значениями дисперсионной и полярной компонент поверхностного натяжения и записать систему двух уравнений (пример расчета в Приложении 2). Точность этого способа определения поверхностной энергии зависит как от точности измерения углов смачивания, так и от справедливости допущения, что поверхностная энергия складывается лишь из двух компонент: дисперсионной и диполь-дипольной (полярной).

2. ***Кондуктометрический метод контроля очистки***

Процесс очистки заключается в промывании подложек дистиллированной водой, электропроводность которой после каждого промывания определяется на установке, представленной на рис. 6.

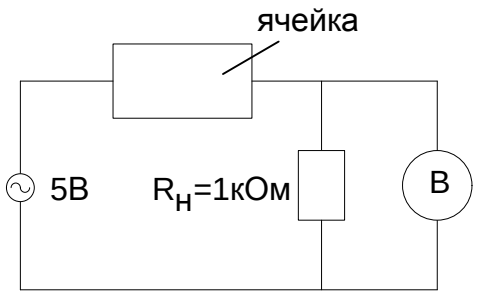


Рис. 6. Схема установки для измерений электропроводности жидкостей.

Электропроводность раствора может быть найдена, если измерить активное сопротивление между погруженными в него электродами. Для измерения сопротивления пользуются переменным током, так как постоянный ток вызывает электролиз и поляризацию электродов. Сопротивление раствора определяют путем сравнения с эталонным сопротивлением (дистиллированная вода).

Через ячейку с водой протекает заведомо известный ток, а с последовательно включенного сопротивления, величина которого тоже известна, снимается падение напряжения:

$$R = \frac{5 \cdot R_н}{U_н} - R_н \text{ (Ом).} \qquad (6)$$

2.1. По заданию преподавателя загрязнить стеклянные подложки (неорганические загрязнители: соли, кислоты, щелочи).

2.2. Измерительную ячейку заполнить чистой дистиллированной водой, включить в цепь. Электроды должны быть установлены на одинаковой высоте относительно дна ячейки. Включить питание и записать показание вольтметра ($U_н$). По формуле (6) напряжение пересчитать на сопротивление.

2.3. Ополоснуть загрязненную подложку водой и измерить ее сопротивление.

При выполнении работы можно определить, сколько ополаскиваний требуется, чтобы полностью удалить следы загрязнений.

Контрольные вопросы

1. Виды загрязнений и методы очистки.
2. Особенности очистки металлов.
3. Особенности очистки стеклянных изделий.
4. Отжиг как метод очистки.
5. Методы контроля чистоты поверхности.

Лабораторная работа 4

Определение оптических свойств стекол

Цель работы: ознакомление с принципами определения оптических свойств стекол.

Теоретические сведения

При взаимодействии электромагнитного излучения оптического диапазона с веществом наблюдаются пропускание, отражение, поглощение, преломление световой волны (рис. 1).

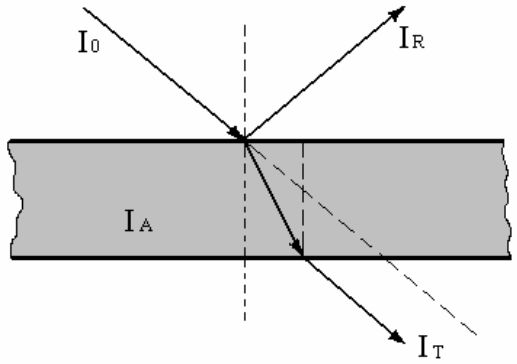


Рис. 1. Световые потоки в частично поглощающем образце:
I_0 – интенсивность падающего света,
I_R – интенсивность отраженного света,
I_T – интенсивность прошедшего сквозь образец света.

Результатом поглощения излучения в зависимости от его спектрального состава и свойств твердого тела может быть генерация фононов, экситонов, свободных электронов, или электрон-дырочных пар.

Подобно тому, как свойства диэлектриков в переменных электромагнитных полях характеризуют комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, для описания оптических характеристик твердых тел используют комплексный показатель преломления

$$n^* = n - ik\,. \qquad (1)$$

Обе комплексные величины e^* и n^* учитывают взаимодействие электромагнитной волны с веществом, в котором энергия частично поглощается.

Действительная часть показателя преломления определяется скоростью распространения световой волны в веществе:

$$n = c / V\,, \qquad (2)$$

где c – скорость распространения волны в вакууме, V – фазовая скорость ее в веществе.

Изменение преломляющей способности вещества (величины n) с длиной волны электромагнитного излучения отражает *явление дисперсии*.

Мнимая часть выражения (1) (величина k) характеризует поглощение излучения и называется *показателем поглощения* (или *коэффициентом экстинкции*).

Пусть на поверхность образца падает свет интенсивностью I_0. Под интенсивностью будем понимать количество световой энергии, падающее на единицу площади образца в единицу времени. Часть световой энергии отражается от поверхности. Коэффициент R, равный отношению интенсивности отраженной световой волны I_R к интенсивности падающей волны I_0

$$R = I_R / I_0, \tag{3}$$

называют *коэффициентом отражения*.

Долю прошедшего через образец света характеризуют *коэффициентом пропускания*, который определяется выражением

$$T = I_T / I_0 \ . \tag{4}$$

Как и коэффициент отражения, он является безразмерной величиной.

Интенсивность света, прошедшего через образец, подчиняется *закону Бугера – Ламберта*

$$I_T = I_0 \, exp(-\alpha x). \tag{5}$$

Величина α в показателе экспоненты называется *линейным коэффициентом поглощения*. Из выражения (5) видно, что коэффициент α имеет размерность обратной длины. Его значение отражает вероятность поглощения фотона на расстоянии, равном единице длины. В соответствии с этим величину α^{-1} можно рассматривать как среднюю длину пробега фотона в веществе.

Коэффициент поглощения связан с коэффициентом экстинкции k соотношением

$$\alpha = 4\pi k / \lambda, \tag{6}$$

где λ – длина волны в вакууме.

Выражение (5) описывает пропускание света без учета отражения от освещаемой поверхности образца. Если же имеет место частичное отражение светового потока, то вместо I_0 в (5) будет фигурировать величина $(1 - R)I_0$, которая равна доле световой энергии, вошедшей через освещаемую поверхность внутрь образца.

При нормальном падении света коэффициент отражения R связан с показателями преломления и поглощения соотношением

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \ . \tag{7}$$

Если поглощение пренебрежимо мало, то коэффициенты отражения

и пропускания образца будут определяться только показателем преломления вещества:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}\ , \qquad (8)$$

$$T = 4n/(n+1)^2\ . \qquad (9)$$

Все оптические коэффициенты являются функциями длины волны падающего излучения. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны $\alpha(\lambda)$ называют спектром поглощения вещества, а $R(\lambda)$ – спектром отражения. В силу дисперсии света величина n также зависит от длины волны излучения. Поэтому для сравнительной характеристики оптических свойств материалов часто используют фиксированные значения λ. Так, показатель преломления для длины волны 546,07 нм принято называть *основным показателем преломления* ($n_{осн}$). Для характеристики дисперсии используют *основной коэффициент дисперсии* ($\nu_{осн}$), который определяется как отношение

$$\nu_{осн} = (n_{осн} - 1)/(n_F - n_C), \qquad (10)$$

где n_F и n_C – показатели преломления, соответствующие длинам волн λ_F = 479,99 и λ_C = 643,85 нм, соответственно.

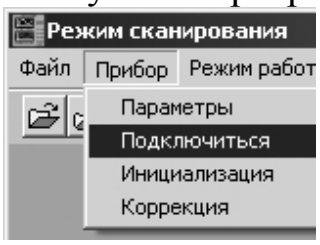
Количественная регистрация спектров пропускания и отражения в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) области – основной метод определения оптических констант материалов. УФ область ограничена значениями длин волн от 180 до 400 нм, видимая область – от 400 до 750 нм, ИК область – от 750 до 50000 нм. Для характеристики излучения в практике спектрофотометрии наряду с длиной волны часто используют волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda$.

Порядок выполнения работы

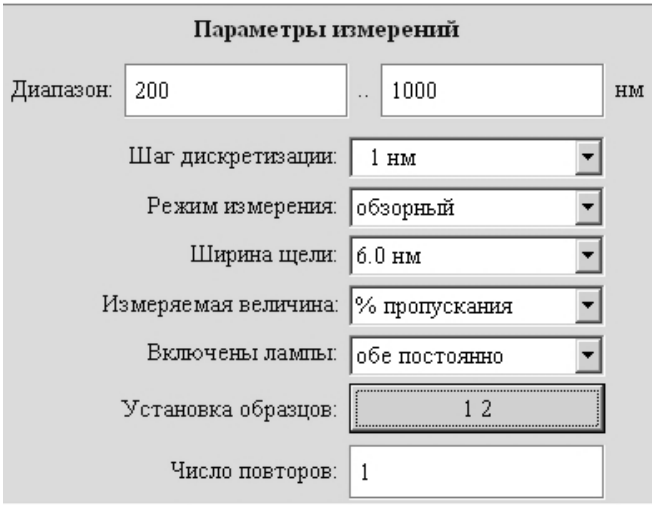
1. Записать на приборе СФ-56 спектр пропускания оптических стекол в УФ и видимой области спектра.
2. По полученным спектрам определить коротковолновую границу пропускания λ_{min} – длину волны со стороны более коротких волн, при которой коэффициент пропускания не ниже 50 %**.**
3. По коэффициенту пропускания в видимой области спектра определить показатель преломления стекла n_e.
4. Рассчитать коэффициент отражения R. Оценить основной коэффициент дисперсии.
5. Используя таблицу 5 Приложения 1, по найденным величинам коротковолновой границы пропускания λ_{min} и показателя преломления n_e определить тип оптического стекла.

Методика работы на спектрофотометре СФ-56

1. Произвести включение спектрофотометра, установив клавишу блока питания в положение «ВКЛЮЧЕНО».
   Внимание: повторное включение спектрофотометра должно производиться не ранее, чем через 1 минуту после выключение сетевой клавиши.
2. Включить компьютер и дождаться загрузки операционной системы.
3. Запустить программу СФ-56.

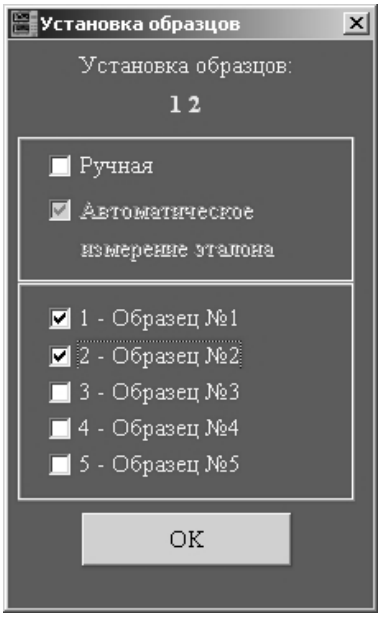


4. После загрузки программы выбрать команду «Прибор/Подключиться» (или нажать кнопку на панели инструментов). Программа проверит наличие связи с прибором и запустит процедуру инициализации и коррекции.
5. При выполнении инициализации все привода устанавливаются на концевые датчики, включаются источники излучения. Затем выполняются коррекция положения монохроматора, ищется линия 656,1 нм и по ней корректируется истинная шкала длин волн. В случае отсутствия этой линии ищется линия 667,8 нм. Убедиться, что процедуры инициализации и коррекции завершены без сообщений об ошибках.
6. Перед использованием следует прогреть спектрофотометр в течение 30 минут.
7. Установка образцов: в каретке имеется одна позиция для эталона и пять позиций для образцов. Образцы должны быть плотно закреплены при помощи фиксаторов, позиция для эталона во время эксперимента остается пустой.
8. Выбрать режим «Сканирование».
9. Установить следующие параметры:



- начальная длина волны 200 нм, конечная длина волны 1000 нм;
- шаг дискретизации «1 нм»;
- режим измерения «обзорный»,
- ширина щели «6 нм»;
- измеряемая величина «% пропускания»;
- включены лампы «обе постоянно»;
- число повторов 1;

– **установка образцов**: установить флажки в соответствии с расположением образцов .



10. Нажать кнопку «Старт» и дождаться окончания выполнения измерений.
11. При запросе программы о продолжении измерений нажать «Нет».
12. При запросе программы о сохранении результатов в файл нажать кнопку «Да» или выбрать команду «Файл/Сохранить данные» и сохранить полученную информацию в виде файла.
13. Для печати вызвать команду «Файл/Печать» и отметить желаемые параметры печатаемого отчета.

Варианты выполнения работы

1. Исследовать бесцветные силикатные оптические стекла: получить спектры их пропускания, найти коэффициенты преломления и отражения, дисперсии.
2. Исследовать цветные стекла: получить и проанализировать спектры пропускания.

Контрольные вопросы

1. Основные признаки оптического стекла.
2. Классификация оптических стекол и диаграмма Аббе.
3. Методы получения цветных стекол.
4. Оптические характеристики материалов.

Лабораторная работа 5

Получение и исследование пленок легкоплавкого стекла

Цель работы: ознакомление с методом осаждения пленок стекла из жидкой фазы, их назначением и свойствами.

Теоретические сведения

Легкоплавкие стекла – стекла, температура размягчения которых находится ниже 600 °С. Пленки легкоплавкого стекла играют важную роль в технологии элементов электронной техники. Они используются как ответственные элементы полупроводниковых приборов, стеклоэмалевых конденсаторов и резисторов, компонентов микро-, опто- и акустоэлектроники и как вспомогательные материалы в технологии производства полупроводниковых приборов (например, как источники диффузанта), а также для герметизации полупроводниковых приборов с целью защиты их от механических воздействий и химической коррозии, попадания влаги и примесей, ухудшающих их электрические характеристики.

Таким образом, спектр применения пленок стекла довольно широк:

- защитные пленки для бескорпусной защиты СБИС и толстопленочных БГИС;
- межслойная изоляция;
- пассивация и стабилизация полупроводниковой поверхности;
- планаризация развитого рельефа;
- источник диффузионного легирования.

Защита полупроводниковых приборов и интегральных схем стеклом часто проводится комплексным методом, то есть стекло используют в сочетании с другими защитными покрытиями: плёнками нитрида кремния или оксидов металлов, что позволяет добиться высоких электрических характеристик приборов.

Слой защитного стекла можно наносить как на чистую полупроводниковую поверхность с p-n-переходом, так и на слой оксида или пассивированную поверхность. Кроме того, стекло может защищать часть металлических выводов, смежных с полупроводниковым материалом, для укрепления всей структуры прибора.

Достоинство защиты поверхности полупроводниковых материалов методом нанесения на нее различных стекол заключается в том, что стекла обладают целым рядом ценных химико-физических свойств. К ним относятся влагонепроницаемость, нерастворимость в воде,

кислотах и органических растворителях, устойчивость к кислороду даже при температуре размягчения, низкая реактивность по отношению к керамике, стабильность к расстекловыванию и широкая область стеклообразования.

Действие легкоплавких стекол не ограничивается лишь простой защитой от внешних воздействий. Стекла, находясь в жидком состоянии, действуют как геттеры нежелательных легкоподвижных ионов (Na^+, K^+, Cu^{2+}, Ag^+), блокируя их в своем объеме и стабилизируя тем самым параметры приборов. Это характерно для пленок боросиликатного (БСС), фосфоросиликатного (ФСС) и борфосфоросиликатного (БФСС) стекол. Следует отметить, что оплавление ФСС и БСС сглаживает рельеф, что улучшает воспроизведение ступенчатого рельефа при его покрытии металлической плёнкой и способствует облегчению формирования топологического рисунка слоя металлизации. Использование БФСС позволяет снизить температуру оплавления ниже 1000 °С, при этом геттерирующие свойства сохраняются.

Методы получения пленок стекла

Существует множество разнообразных методов получения пленок стекла. Особенностью технологии получения пленок стекла является зависимость физико-химических и электрофизических свойств пленок от метода их получения, а также от подложки, на которую производится осаждение (кристаллическая или аморфная), от характера взаимодействия подложки с пленкой. Вне зависимости от природы подложки пленку стекла можно получить путем осаждения, т.е. методами, в которых поставка всех компонентов стекла осуществляется из внешней среды. Классификация основных методов приведена на рис. 1.

Нанесение пленок стекла из жидкой фазы (эмульсий, суспензий, пленкообразующих растворов) позволяет получать пленки стекла различных составов, но не такого высокого качества, как стекла, получаемые из собственного расплава. В связи с этим пленки стекла, получаемые данным методом, используются для защиты поверхности полупроводниковых приборов, как источники легирующей примеси при диффузии, а также при производстве стеклоэмалевых проводящих соединений, конденсаторов и резисторов.

При нанесении пленок из суспензий готовится смесь высокодисперсных (диаметр зерен до 1 мкм) микропорошков стекла (*фритта*) требуемого состава (как правило, из предварительно

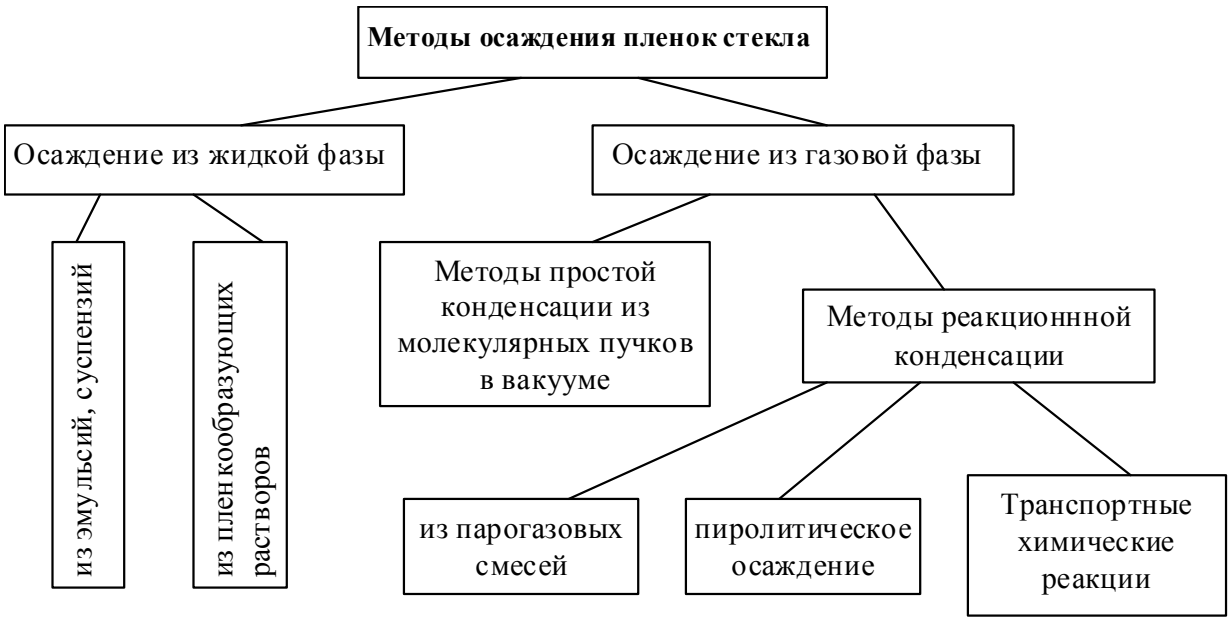


Рис. 1. Классификация методов осаждения пленок стекла.

сваренных легкоплавких стекол) в воде, спирте или другом летучем связующим. Нанесение пленки на поверхность подложки (пластины полупроводника, керамики, ситалла) осуществляется методами центрифугирования, пульверизации или погружения подложки в суспензию. Далее производится термообработка (в вакууме, на воздухе, в нейтральной или специальной газовой среде), при которой связующее испаряется, а микропорошки сплавляются с образованием сплошной пленки стекла. Для управления свойствами получаемого стекла в суспензию добавляют также легирующие компоненты (при использовании пленки в качестве источника диффузанта), частицы неплавкого электропроводящего или диэлектрического наполнителя (при изготовлении стеклоэмалевых проводящих дорожек, резисторов, конденсаторов, изоляционных прослоек).

Для защиты кремниевых приборов используется водная суспензия порошкообразного стекла состава 50% PbO, 40% SiO_2 и 10% Al_2O_3, а для защиты германиевых приборов – 60% PbO, 30% SiO_2 и 10% Al_2O_3. Состав наносят на поверхность кристалла методами центрифугирования, седиментации суспензии или осаждения из паровой фазы и сплавляют при температуре 1000 °С.

Перспективен метод осаждения пленок стекла из пленкообразующих растворов. Например, пленки SiO_2 получают из растворов на основе кремнийорганических соединений, разлагающихся при сравнительно низких температурах. В качестве исходных при получении этих пленкообразующих соединений используются алкоксисиланы. По своей химической структуре эти

соединения представляют собой гидрид кремния SiH_4, в котором все атомы водорода замещены радикальными группами.

Процесс получения пленок SiO_2 осуществляется в три стадии:

- получение пленкообразующего раствора,
- нанесение пленки,
- термодеструкция пленки.

Методы осаждения пленок стекла из газовой фазы, приведенные на рис. 1, в сущности, являются основными методами, используемыми для получения эпитаксиальных слоев полупроводников и диэлектриков.

Влияние состава стекла на процесс стеклообразования

При разработке стекол с заданными свойствами, в частности с заданным температурным интервалом плавления (растекания), необходимо учитывать особенности химической природы всех взаимодействующих ионов в расплаве стекла и их количественные соотношения.

Основные факторы, способствующие снижению температуры плавления (растекания):

- увеличение числа ионов кислорода к числу катионов стеклообразователей при изменении состава стекла;
- замещение в структурном каркасе стекла тетраэдров (SiO_4) на треугольники (B_2O_3);
- частичная замена одного стеклообразователя другим с большим размером атома или более низкой валентностью;
- введение модификаторов с более высоким ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу) и увеличение числа модификаторов;
- замещение иона кислорода одновалентным анионом;
- введение легкополяризуемых ионов.

Один из важных параметров стекол является температура начала размягчения стекла, которая характеризует температуру, при которой стекло (стеклоизделие) начинает деформироваться. Она играет существенную роль при производстве стекла. Например, температуру отжига стекла принимают обычно на 20-30 °С ниже температуры начала его размягчения, с тем чтобы изделие не деформировалось при тепловой обработке.

Температура начала размягчения стекла в основном определяется его химическим составом. Тугоплавкие оксиды (размягчающиеся при высоких температурах), такие, как SiO_2, Al_2O_3, повышают температуру начала размягчения стекла, легкоплавкие окислы типа Na_2O, K_2O, Li_2O понижают ее.

Стекла на основе оксидов свинца, бора и кремния относят к легкоплавким стеклам и имеют множество технических применений. В зависимости от пропорций температура размягчения может изменяться от минимальной 484 °С до максимальной 770 °С (таблица 1).

Таблица 1

Зависимость температуры размягчения легкоплавких стекол от состава стекла

Содержание компонента в стекле, масс.%				$T_{разм}$, °С
PbO	**B_2O_3**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	
83,5	12,0	4,5		484
86,0	10,6	3,4		486
87,5	11,4	1,1		488
75,0	15,0	10,0		540
86,6	13,4		–	497
92,7	7,3		–	565
93,7	6,3		–	560
61,4	38,6		–	768
70,4	–	29,6		732
88,1	–	11,9		723
91,8	–	8,2		714
71,5	15,6	11	1,9	520

Оксиды свинца, бора и кремния являются основой большинства легкоплавких стекол.

Оксид свинца PbO. $T_{пл}$ = 890 °С. Он находится в виде желтых кристаллов ромбической системы или красных кристаллов тетрагональной системы и является модификатором.

Оксид бора B_2O_3. $T_{пл}$ = 450 °С. Это хрупкое твердое бесцветное стеклоподобное вещество является стеклообразователем.

Оксид кремния SiO_2 (кремнезем). $T_{пл}$ = 1500-1710 °С. Это соединение состоит из бесцветных кристаллов гексагональной формы или находится в виде белого аморфного порошка и является стеклообразователем.

Оксид алюминия Al_2O_3. $T_{пл}$ = 2050 °С. Это белое нерастворимое в воде соединение является условным стеклообразователем, так как само по себе из расплавов стекло не образует, но в сочетании с другими компонентами системы начинает это свойство проявлять.

Являясь модификатором, оксид свинца, содержащий высокополяризуемый катион, способствует снижению температуры плавления и существенному понижению вязкости расплава. Оксиды бора и кремния в зависимости от их соотношения способны существенно изменить температуру размягчения стекла, повышая или понижая ее. Введение B_2O_3 вызывает снижение подвижности ионов и придает стеклу легкоплавкость. При добавлении в шихту оксида

алюминия до 3% улучшается однородность стекла, его механические свойства, химическая стойкость, снижается склонность к кристаллизации и коэффициент теплового расширения.

Чаще всего при разработке составов низкоплавких стеклоприпоев используется система $PbO–B_2O_3–SiO_2–MeO$ с различными добавками. Такие стеклоприпои обладают низкой температурой размягчения порядка 350–450 °С и при этом не склонны к расстекловыванию, технологичны в изготовлении. Снижение вязкости стекла достигается введением минерализаторов, таких как оксид меди. В целях предотвращения восстановления свинца используют оксиды марганца и никеля; снижение температуры размягчения стекла достигается введением фтора.

Выбор органической связки для приготовления суспензий стекла

Для получения стекла сложного состава отдельные компоненты размельчают в шаровых мельницах до размеров частиц 1,5-0,1 мкм и разводят в специальных жидкостях до образования суспензий. Для получения однородных, свободных от дефектов пленок стекла большое значение имеют степень измельчения шихты и дисперсионная среда, в которой частицы стекла находятся во взвешенном состоянии. Чем выше степень измельчения, тем выше качество защитной пленки.

Для улучшения качества и однородности защитных пленок стекла рекомендуется дисперсионную среду выбирать на основе органических жидкостей с сильно отличающимися диэлектрическими характеристиками, но с одинаковыми вязкостью и летучестью. Для приготовления суспензии порошкообразное стекло сначала размешивают в жидкости с более высокой диэлектрической постоянной. Это приводит к тому, что имеющиеся в стекле агломераты распадаются и переходят во взвешенное состояние. Кроме того, частицы стекла в жидкости с более высокой диэлектрической постоянной приобретают больший электрический заряд и сильнее отталкиваются друг от друга, что вызывает образование лучшей коллоидной суспензии. При добавлении в такую суспензию жидкости с более низкой диэлектрической постоянной частицы стекла остаются во взвешенном состоянии.

Выбор среды для стеклянных суспензий определяется методом нанесения пленки. Так, для получения пленок малой толщины и равномерных по составу и толщине рекомендуется применять *метод пульверизации*, а в качестве среды использовать ацетон, изопропиловый спирт, бензол, этилацетат, трихлорэтилен и хлороформ и их смеси. Состав жидкости оказывает большое влияние на свойства защитных стеклянных пленок.

Для получения бездефектных покрытий *методом трафаретной печати* органическая связка при вжигании паст должна полностью удаляться на начальном этапе отжига до размягчения стеклофазы (таблица 6 Приложения 1). В том случае, когда покрытия наносятся на стеклянную подложку, биндер должен полностью выгорать при 400-500 °С. Этому условию в большей степени соответствуют рецепты 1, 2, 8 таблица 6 Приложения 1.

В случае применения *метода центрифугирования* в качестве биндера целесообразно использовать полибутилметакрилат в изомилацетате (ПБМА).

Порядок выполнения работы

1. *Получение пленок легкоплавкого стекла и исследование их оптических свойств.*

1.1. Подготовка стеклянных подложек.

Пластины обезжирить содой, промыть в хромовой смеси, затем последовательно в водопроводной и дистиллированной воде. После промывки вода должна равномерно растекаться по всей поверхности подложки. Высушить в сушильном шкафу в течение 20 минут при $t \geq 100$ °С. Для подложек получить спектр пропускания (см. лаб.раб. 3)

1.2. Диэлектрическая паста представляет собой однородную густую смесь микропорошков стекла (фритты) и биндера. Выбор вещества в качестве биндера определяется методом его нанесения.

Приготовление диэлектрической пасты:

- исходя из полученного у преподавателя рецепта (таблица 1), рассчитать состав фритты (пример расчета в Приложении 2);
- взвесить на технических весах все компоненты фритты (предварительно взвесить пустую ступку, в которой затем тщательно перемешать компоненты на валковой мельнице с использованием мелющих шаров);

Для метода трафаретной печати важна такая характеристика как вязкость диэлектрической пасты, поэтому в качестве биндера следует применять глицерин, который добавляется в фритту в таком количестве, чтобы сохранялось соотношение фритта:биндер = 4:1 по весу. Для проверки вязкости пасты необходимо провести следующее:

- на чистое стекло нанести 0,15 г пасты, накрыть вторым стеклом и положить сверху груз – 200 г. Диаметр пятна должен быть 17-23 мм. При необходимости, добавляя биндер, довести вязкость до нужного значения.

Для метода центрифугирования паста не должна быть вязкой в отличие от метода трафаретной печати, соотношение

фритта:биндер(ПБМА) = 1:1.

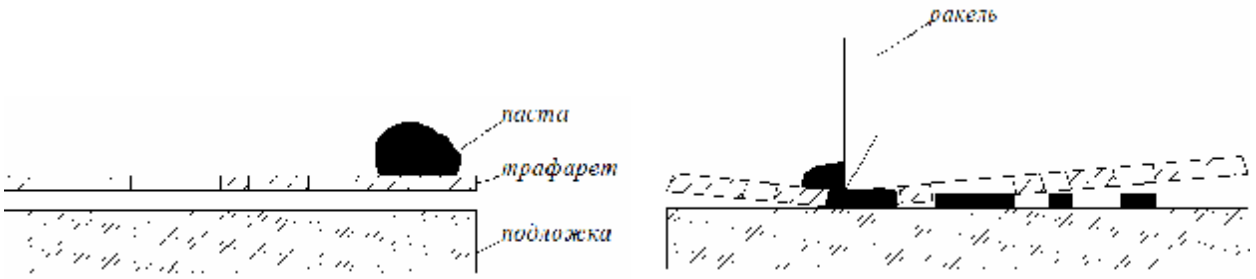
1.3. Нанесение паст может осуществляться как центрифугированием, так и методом трафаретной печати.

Метод трафаретной печати заключается в продавливании вязкого материала через отверстия в сетчатом трафарете для нанесения необходимого рисунка на подложку. В качестве основы для трафарета используется проволочная или капроновая сетку, натянутую на рамку. Трафарет изготавливается путем нанесения на поверхность сетки слоя фоторезиста. С помощью экспонирования УФ излучением через фотошаблоны и последующего проявления получают требуемую конфигурацию в виде участков сетки, с которых фоторезист удален. Трафарет является многоразовым инструментом, обеспечивающим дозирование пасты поступающей на подложку.

Для этого:

- установить подложку на подложкодержатель;
- на подложку положить трафарет таким образом, чтобы рисунок электродных полос находился в центре пластины;
- на трафарет нанести ~0,5 г пасты и тщательно растереть ракелем по всему рисунку, не прикладывая больших усилий и следя за равномерностью распределения пасты;

Схема трафаретной печати



исходное положение *печать рисунка*

- осторожно поднять рамку (не сдвигая) и снять подложку;
- протереть трафарет сухой чистой тканью и повторить печать на второй пластине;
- высушить пластины в сушильном шкафу при 120 °С в течение 20-30 минут;
- высушенные пластины загрузить в печь, расположив их попарно на керамические подложки;

– провести вжигание пасты. Режим вжигания: скорость подъема температуры 10 °С в минуту, при 520 °С – выдержка 30 минут, охлаждение в печи (естественное).

В случае использования метода центрифугирования для получения равномерного и плотного покрытия операцию нанесения необходимо проводить несколько раз (до трех) с промежуточным подсушиванием слоя в сушильном шкафу при 100 °С.

1.4. После остывания получить спектр пропускания для подложки с пленкой стекла и сделать выводы об оптических свойствах полученной пленки.

2. *Исследование диэлектрических свойств пленок легкоплавкого стекла.*

2.1. Получить у преподавателя стекло с нанесенной пленкой металла, в частности алюминия. Определить сопротивление проводящего слоя.

2.2. Аналогично пунктам 1.2-1.4.

2.3. Оценить целостность проводящего слоя после термообработки путем измерения его сопротивления.

2.4. Нанести вторую проводящую пленку на подложку, тем самым получить конденсатор, для которого измерить емкость C и оценить толщину d полученного диэлектрического слоя

$$d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{C},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость стекла (таблица 1 Приложения), электрическая постоянная $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, S – площадь обкладок (металлической пленки).

Контрольные вопросы

1. Назначение пленок стекла в технологии микроэлектронике.
2. Методы нанесения пленок стекла.
3. Влияние состава стекла на температуру размягчения стекла.
4. Влияние метода нанесения на выбор вещества в качестве биндера.

Лабораторная работа 6

Получение и исследование нанокристаллических порошков

Цель работы: ознакомление с методом получения наноразмерных порошков методом химического осаждения на примере карбонатов щелочно-земельных металлов, исследование их свойств и установление связи между условиями проведения осаждения и свойствами карбонатов.

Теоретические сведения

Одним из химических способов, позволяющих получать наноразмерные порошки высокой дисперсности (от 1 до 1000 нм) и регулировать их гранулометрический состав, является метод химического осаждения, основанный на теории массовой кристаллизации из раствора.

Материалы эмиссионной электроники

Наиболее распространенным элементом эмиссионной электроники является оксидный катод. Конструктивно он представляет собой металлический керн, на поверхность которого нанесен оксидный слой, состоящий из оксидов щелочноземельных или редкоземельных металлов и распределенных по всему слою атомов чистого металла-донора, придающего оксидному слою свойство примесного полупроводника с электронной проводимостью.

Оксидные катоды выполняются как прямонакальными, так и подогревными. В качестве материала керна прямонакального катода используются вольфрам и его сплавы, а также сплавы никеля с тугоплавкими металлами. Для кернов подогревных катодов применяют никель и его сплавы с активирующими (Mg, Si, W, Ca) или повышающими механическую прочность (Re) присадками. Состав оксидного слоя может быть различным и влияет на рабочую температуру катода. Различают низкотемпературные и высокотемпературные оксидные катоды. В низкотемпературных катодах, к которым обычно и относится термин «оксидный катод», эмиссионно-активный слой состоит из соединений BaO, SrO и малых количеств CaO.

Как известно, щелочно-земельные металлы (ЩЗМ) и их оксиды (BaO, SrO, CaO) в свободном состоянии в природе не встречаются, и будучи приготовленными искусственно в контакте с воздухом не могут сохраниться, поскольку очень активно поглощают воду и кислые газы:

SO_2, HCl, CO_2 и др. Поэтому более надежно и удобно покрывать сердечники катодов ЩЗМ карбонатами с тем, чтобы потом, после монтажа и заварки прибора в условиях вакуума термически разложить их и получить, таким образом, активное оксидное покрытие.

Технологический процесс получения карбонатов ЩЗМ состоит из следующих стадий:

1. *Приготовление растворов нитратов ЩЗМ.*
2. *Приготовление раствора углекислого натрия или аммония.*
3. *Осаждение карбонатов ЩЗМ* заключается в проведении осаждения по реакции

$$Me^{II}(NO_3)_2 + Me^{I}_2CO_3 = Me^{II}CO_3\downarrow + 2Me^{I}NO_3, \qquad (5)$$

где Me^{I}: Na^+ или NH_4^+; Me^{II}: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}.

Карбонаты ЩЗМ получают путем приливания раствора осадителя к смешанному раствору нитратов ЩЗМ. Выпавшие в ходе очистки осадки отделяются при фильтровании. Желательно при фильтровании не снижать температуру растворов во избежание кристаллизации исходных солей.

4. *Сушка*.

Рассмотрим подробнее стадии получения карбонатов ЩЗМ.

Приготовление исходных растворов

При приготовлении растворов необходимо руководствоваться справочными данными по растворимости солей; она дается для насыщенных растворов при определенных температурах.

Большинство веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, растворяется в жидкостях с поглощением теплоты (требуется энергия на разрушение кристаллов и распределение ионов по всей массе растворителя) (таблица 1).

Таблица 1

Данные по растворимости, теплотам растворения, плотностям и молекулярным массам исходных солей

Соль	**Растворимость при 20 °С, % мас.**	**$\Delta H_{раств}$, кДж/моль**	**Плотность, кг/м^3**	**Молярная масса**
$Ba(NO_3)_2$	8,3	42,57	3240	261,35
$Sr(NO_3)_2$	41,5	20,07	2930	211,63
$Ca(NO_3)_2$	56,3	-17,85	2360	164,09
Na_2CO_3	17,6	-37,04	2530	105,99
$(NH_4)_2CO_3$	38,0	28,49	1790	96,09

В некоторых случаях при растворении наблюдается повышение температуры, что связано с образованием в растворах сольватов – соединений ионов растворяемого вещества с молекулами растворителя

(когда теплота образования сольватов больше теплоты растворения и имеет противоположный знак).

С повышением температуры растворимость солей в воде обычно увеличивается. Для нитрата бария, например, она составляет при 80 °С около 20%. Для выражения концентраций в молях на литр необходимо оценить количество растворяемого вещества в молях на объем раствора.

На скорость растворения благоприятно сказывается уменьшение размера кристаллов (увеличение поверхности), повышение температуры (увеличение энергии частиц, ускорение диффузии), увеличение скорости перемешивания, уменьшение степени насыщения раствора.

Очистка исходных реагентов

Получаемые карбонаты ЩЗМ должны удовлетворять требованиям отраслевого стандарта, который определяет содержание основных компонентов, средний размер зерна и максимально допустимое содержание нежелательных примесей.

Таблица 2

Некоторые характеристики карбонатов ЩЗМ

Марка карбоната	**Содержание основных компонентов, % мас.**			**Максимальное содержание натрия, %**	**Средний размер зерна, мкм**
	$BaCO_3$	**$SrCO_3$**	**$CaCO_3$**		
КДН-1-1	55 – 60	45 – 40	-	0,16	1,0 – 2,5
КТН-2	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,50	2,5 – 5,0
КТН-3	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,50	1,0 – 2,5
КТА-1-4	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	3,0 – 5,0
КТА-1-5	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	2,0 – 3,0
КТА-1-6	50 – 55	45 – 40	5 – 8	0,04	1,0 – 2,0
КТА-II-7	45 – 53	32 – 28	23 – 19	0,04	5,0 – 11,0
КТА-III-8	15 – 19	38 – 40	45 – 41	0,04	6,0 – 11,0

Примечание: КДН, КТА – **К**арбонат **Д**войной и **Т**ройной соответственно, для получения которого в качестве осадителя использовался в случае КДН карбонат **Н**атрия, а для КТА – карбонат **А**ммония.

Кроме того, регламентируется максимальное содержание других, не указанных в таблице 2, примесей (в % мас.): NO_3 – 0,7; Fe – 0,003; Cl – 0,003; тяжелые металлы (Cu, Pb, Zn) – 0,003; SO_4^{2-} – 0,01; механические примеси – 0,01; влажность – 0,4.

Присутствие в катодном покрытии некоторых примесей в количествах, превышающих допустимые, приводит к снижению термоэлектронной эмиссии, к отравлению катода (часто необратимому).

Хотя исходными материалами для получения карбонатов ЩЗМ являются реактивы марок «ЧДА» и «ХЧ» с содержанием основных веществ более 99%, тем не менее, в них нежелательных примесей может содержаться более установленных для карбонатов ЩЗМ допустимых

уровней. Поэтому исходные растворы перед осаждением карбонатов ЩЗМ подвергают очистке.

Для очистки растворов используют *метод частичного осаждения*. К раствору нитратов ЩЗМ приливают небольшое количество раствора осадителя, а к раствору осадителя – небольшое количество раствора нитратов ЩЗМ. При этом в осадок выпадают в основном карбонаты ЩЗМ и всех других металлов, произведение растворимости у которых меньше, чем у карбонатов ЩЗМ. Кроме того, примеси могут осаждаться в виде основных карбонатов и гидроксидов. Значения произведения растворимости для ряда подобных соединений приведены в таблице 3.

Примеси могут также осаждаться совместно с карбонатами ЩЗМ за счет адсорбции на поверхности кристаллов и за счет окклюзии (захвата раствора во время роста кристаллов трещинами, порами и т.д.).

Таблица 3

Значение произведения растворимости ПР для карбонатов и гидроксидов некоторых металлов при 20 °С

Вещество	ПР, г-ион/л	Вещество	ПР, г-ион/л
$BaCO_3$	$8{,}1\cdot10^{-9}$	$Cu(OH)_2$	$5{,}6\cdot10^{-20}$
$SrCO_3$	$1{,}6\cdot10^{-9}$	$CoCO_3$	$8\cdot10^{-13}$
$CaCO_3$	$4{,}8\cdot10^{-9}$	$CdCO_3$	$2{,}5\cdot10^{-14}$
$FeCO_3$	$2{,}5\cdot10^{-11}$	$Pb(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-20}$
$MgCO_3$	$1\cdot10^{-5}$	$Ni(OH)_2$	$4{,}8\cdot10^{-16}$
$PbCO_3$	$1{,}5\cdot10^{-13}$	$NiCO_3$	$1{,}4\cdot10^{-7}$
$CuCO_3$	$2{,}36\cdot10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$3{,}8\cdot10^{-38}$
$ZnCO_3$	$1{,}45\cdot10^{-11}$	$Fe(OH)_2$	$6{,}3\cdot10^{-16}$

Наиболее полное выделение железа и тяжелых металлов происходит, если для частичного осаждения расходуется 2% от первоначального количества растворов, температура растворов выше 60 °С и время выдержки растворов над осадком более 30 мин. При этом содержание примесей снижается примерно в 100 раз.

Влияние условий проведения осаждения карбонатов ЩЗМ на рост кристаллов

В производстве смешанных карбонатов ЩЗМ регламентируется средний размер кристаллов (таблица 2). При получении мелких кристаллов следует иметь больше зародышей и замедлять их рост, т.е. надо довольно быстро при интенсивном перемешивании сливать концентрированные исходные растворы, оптимальной в этом случае является температура 30 °С – 50 °С. При дальнейшем повышении температуры растворов усиливается рост кристаллов (при 80 °С размер кристаллов становится максимальным).

Условия осаждения оказывают влияние и на форму кристаллов.

При использовании концентрированных растворов нитратов и соды в качестве осадителя, образуются частицы сферической формы, при уменьшении концентрации растворов нитратов образуются кристаллы игольчатой формы. При использовании карбоната аммония в качестве осадителя из концентрированных растворов выпадают кристаллы игольчатой формы, при уменьшении концентрации растворов форма кристаллов приближается к сфероидальной.

Получаемые по принятой в промышленности технологии кристаллы двойных и тройных карбонатов ЩЗМ обладают существенным недостатком – фазовой неоднородностью. Причиной, приводящей к получению неоднородных по составу кристаллов карбонатов ЩЗМ, является протекание процессов ионного обмена между кристаллами и ионами ЩЗМ в растворе:

$$BaCO_{3(кр)} + Sr^{2+}_{(р\text{-}р)} = SrCO_{3\,(кр)} + Ba^{2+}_{(р\text{-}р)}. \qquad (6)$$

В образовавшихся кристаллах $BaCO_3$ ион бария заменяется на ион стронция вследствие меньшей растворимости $SrCO_3$ (таблица 3). При синтезе тройных карбонатов ЩЗМ возможно протекание и других аналогичных процессов ионного обмена. При длительном контакте кристаллов карбонатов ЩЗМ с ионами ЩЗМ в растворе в начале процесса осаждения, вследствие протекания процессов ионного обмена, кристаллы обогащаются наименее растворимым компонентом ($SrCO_3$), а в растворе изменяется соотношение между ионами стронция и бария в пользу последнего. Кристаллы, осаждаемые в конце приливания раствора соды (карбоната аммония), содержат бария больше, чем устанавливалось исходным соотношением. Возможно образование кристаллов с неблагоприятным распределением компонентов по сечению: внутри больше $SrCO_3$ снаружи – $BaCO_3$. Вследствие большей склонности к испарению BaO можно ожидать снижения долговечности катодов при использовании кристаллов с таким распределением компонентов по сечению.

Роль нежелательных ионообменных процессов, протекающих в ходе осаждения карбонатов ЩЗМ, усиливается при повышении температуры и с возрастанием времени контакта образующихся кристаллов с раствором, содержащим ионы ЩЗМ. Следовательно, чтобы уменьшить неоднородность смешанных карбонатов ЩЗМ по фазовому и химическому составу, следует процесс осаждения проводить, по возможности, быстро и при невысокой температуре.

Если изменить порядок слива растворов, т.е. к раствору осадителя приливать смешанный раствор нитратов ЩЗМ, то удастся исключить нежелательные ионообменные процессы (6), т.к. над образующимися

кристаллами (при избытке карбонат-ионов в растворе) практически не будет ионов ЩЗМ. Однако при такой технологии слишком много с карбонатами ЩЗМ соосаждается $NaNO_3$, при последующих обработках не удавалось снизить содержание натрия до требуемого уровня. Только при снижении концентрации раствора осадителя (соды) в 8 раз удалось, например, получить двойной карбонат ЩЗМ с допустимым содержанием натрия.

Известно, регламентируется максимальное допустимое содержание натрия в карбонатах ЩЗМ. При наличии натрия в карбонатных суспензиях последние становятся недостаточно устойчивыми при хранении. Особенно вреден натрий при использовании катафорезного способа нанесения покрытий.

С увеличением температуры растворов с 25 до 60-70 °С при осаждении карбонатов ЩЗМ в них уменьшается содержание соосажденного за счет адсорбции натрия примерно в 1,5 раза. Количество окклюдированного натрия от температуры не зависит, при снижении концентраций раствора осадителя в 8 раз содержание окклюдированного натрия уменьшается в 3-4 раза.

При отмывке осадка горячей водой удаляется практически только натрий, удерживаемый на поверхности кристаллов. Для удаления окклюдированного натрия прибегают к другим технологическим обработкам.

Сушка

Влажные карбонаты ЩЗМ в производстве выгружают никелевым совком на никелевые противни, подвергают сушке-прокалке в сушильных шкафах при 150-250 °С в течение 10-24 часов. Полагают, что кроме удаления влаги, из карбонатов ЩЗМ возгоняются легколетучие органические загрязнения, удаляют остатки карбоната аммония, происходит также разложение бикарбонатов ЩЗМ.

$$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3 + H_2O + CO_2. \qquad (7)$$

Бикарбонаты ЩЗМ довольно неустойчивые соединения, они могут существовать в виде растворов только при температуре ниже 100 °С. Если бикарбонаты ЩЗМ и образуются при осаждении карбонатов в незначительных количествах, то они практически полностью удаляются при промывке. Более вероятно образование бикарбонатов после фильтрации перед прокалкой за счет взаимодействия углекислого газа из воздуха с влажными карбонатами ЩЗМ при комнатной температуре в соответствии с уравнением (7).

При синтезе карбонатов ЩЗМ в небольших количествах образуются и гидроксиды ЩЗМ (вероятно, вследствие гидролиза соды в

водных растворах). Последние могут переходить в бикарбонаты:

$$Ca(OH)_{2\ (р\text{-}р)} + 2CO_{2\ (газ)} = Ca(HCO_3)_{2\ (р\text{-}р)}. \quad (8)$$

Гидроксиды ЩЗМ довольно хорошо растворимы в воде, причем с увеличением температуры растворимость $Ba(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ увеличивается, а для $Ca(OH)_2$ – уменьшается. В соде, идущей на синтез карбонатов ЩЗМ, обычно содержится до 4,5% бикарбоната натрия. Обычно при взаимодействии даже концентрированных растворов нитратов ЩЗМ и бикарбоната натрия образовывались бикарбонаты ЩЗМ в небольших количествах, вероятно, за счет вторичного процесса в соответствии с уравнением (7). Первичным следует считать процесс:

$$Ba(NO_3)_{2\ (р\text{-}р)} + 2NaHCO_{3\ (р\text{-}р)} = BaCO_{3\ (кр)} + 2\ NaNO_3 + CO_{2\ (г)} + H_2O. \quad (9)$$

Известно, что бикарбонат натрия при 350-400 °С теряет воду и углекислый газ и переходит в карбонат натрия. Последнее соединение довольно устойчиво и разлагается при температурах выше температуры плавления (854 °С).

Осадки карбонатов ЩЗМ могут содержать примеси нитрата натрия, который плавится при 307 °С и начинает разлагаться при 380 °С. Кристаллический карбонат аммония разлагается при 58 °С, а нитрат аммония при медленном нагревании разлагается при 190-245 °С, при быстром нагревании он разлагается со взрывом.

Иногда карбонаты ЩЗМ подвергаются прокалке при 400-500 °С в течение 2-4 часов, суспензии с такими карбонатами более стабильны, уменьшается усадка катодного покрытия, предотвращается растрескивание покрытия во время обработки в вакууме. Если прокаленные таким образом карбонаты ЩЗМ обработать горячей деионизованной водой, то возможно удаление части окклюдированного натрия. Вероятно, при прокалке происходит растрескивание кристаллов и вскрытие полостей, ранее заполненных раствором, содержащим натрий.

С целью улучшения однородности карбонатов ЩЗМ следует их прокаливать в атмосфере CO_2 при 500-950 °С. Наряду с гомогенизацией карбонатов ЩЗМ происходит и нежелательное явление – увеличение размеров кристаллов примерно в два раза.

Перед использованием карбонатов ЩЗМ и отбором проб для контроля качества их протирают через сито из никелевой сетки.

Порядок выполнения работы

Оборудование и реактивы:

- нитраты ЩЗМ, карбонат натрия или аммония,
- химические стаканы,
- стеклянная палочка,
- фильтры,
- воронка Бюхнера, колба Бунзена.

1. *Получение кристаллов карбонатов ЩЗМ*

1.1. Рассчитать количества исходных солей, необходимых для получения заданного количества (10-20 г) карбонатов ЩЗМ в соответствии с уравнениями реакции (5) для каждого компонента в отдельности. Вещества-осадители берутся в избытке по сравнению с теоретически рассчитанными количествами: Na_2CO_3 на 10-20%, $(NH_4)_2CO_3$ на 50-70%. При приготовлении раствора $(NH_4)_2CO_3$ для предотвращения разложения в воду добавляют 25%-й раствор аммиака (около 20% по объему). Концентрация растворов нитратов ЩЗМ (суммарная) обычно составляет 8-18%, углекислого натрия 15-20%, углекислого аммония 30-40% (по массе).

1.2. Требуемые количества исходных солей отвешиваются на технических весах с точностью 0,1 г. В качестве тары можно использовать небольшие листки чистой гладкой бумаги. Исходные соли должны иметь реактивную квалификацию «ХЧ» или «ЧДА».

1.3. Растворение исходных солей следует производить в стеклянных термостойких стаканах необходимой емкости при нагреве на электрической плитке (контроль температуры по термометру), используя в качестве мешалок стеклянные палочки. Растворы нитратов ЩЗМ и углекислого натрия можно нагревать до 80-90 °С, а углекислого аммония – только до 40 °С.

1.4. Нитраты ЩЗМ сливают в один стакан.

1.5. Карбонаты ЩЗМ получают путем приливания раствора осадителя к смешанному раствору нитратов ЩЗМ.

1.6. После отстаивания осадка в стакане сливают маточный раствор. Затем осуществляют 2-4 декантации горячей дистиллированной водой (из расчета 5-10 $см^3$ воды на 1 г карбоната ЩЗМ при каждой декантации). Потом осадок количественно переносят на вакуумный фильтр. Предварительно по размеру фарфоровой воронки Бюхнера вырезают два кружка из фильтровальной бумаги, укладывают их в воронку и слегка смачивают дистиллированной водой. С помощью резиновой пробки воронка герметично вставляется в колбу Бунзена,

в которой создается разрежение с помощью водоструйного насоса. Осадок на фильтре несколько раз промывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды до исчезновения нитрат-иона в промывных водах. Осадок при этом разравнивают стеклянной палочкой. После подсушивания осадка на вакуумном фильтре его совместно с бумажным фильтром переносят в чистую сухую фарфоровую чашку (извлекая воронку Бюхнера из колбы Бунзена).

1.7. С целью удаления влаги карбонаты ЩЗМ достаточно выдержать в сушильном шкафу при температуре выше 100 °С в течение суток, для разложения некоторых примесей следует проводить прокалку в муфельной печи при 400-500 °С. Сушку-прокалку проводят до постоянства веса чашки с карбонатом ЩЗМ. В ходе сушки периодически необходимо растирать комочки и перемешивать карбонат ЩЗМ стеклянной палочкой.

1.8. После взвешивания сухого карбоната ЩЗМ на технических весах необходимо оценить практический выход (от теоретически рассчитанного количества). Практический выход карбонатов ЩЗМ на действующих производствах составляет 75-85%.

2. *Исследование свойств карбонатов ЩЗМ*

2.1. Определение гранулометрического состава, среднего размера зерна и формы кристаллов карбонатов ЩЗМ с помощью микроскопа (например, МИН-5 или МИН-3).

Подбором объектива и окуляра добиваются необходимого увеличения, причем окуляр должен иметь сетку или шкалу, цена деления которых определяется заранее. На чистое предметное стекло помещается небольшое количество испытуемого карбоната ЩЗМ и капля воды. Образовавшаяся суспензия размазывается краем другого, покровного, стекла. После этого стекла с покрытием ставят на предметный столик и регулируют поле зрения микроскопа и освещенность. Устанавливают форму кристаллов, зарисовывают их в лабораторный журнал. При наличии в поле зрения микроскопа нескольких десятков частиц можно оценить их размеры (при сравнении со шкалой или сеткой) и рассчитать средний размер.

2.2. Определение основных компонентов в смешанных карбонатах ЩЗМ весовым методом.

После растворения небольшой навески двойного карбоната в уксусной кислоте осаждают барий, в виде хромата (хромат стронция остается в растворе). Стронций из фильтрата переводят в осадок в виде сульфата (в спиртовой среде). По весу осадков хромата бария и

сульфата стронция судят о содержании основных компонентов. При анализе тройного карбоната последний переводится в нитраты. Нитрат кальция растворяется в смеси спирта и эфира, нитраты бария и стронция в такой смеси практически нерастворимы. Кальций находят весовым методом путем осаждения в виде оксалата и переводе его при прокаливании в оксид. Относительная ошибка определения основных компонентов весовым методом до 0,5%.

Варианты выполнения работы

1. Получение карбонатов ЩЗМ заданного преподавателем состава (таблица 2) путем осаждения из растворов.
2. Исследование свойств карбонатов:
   - размер и форма зерна;
   - содержание основных компонентов.
3. Исследование влияния условий осаждения карбонатов (температуры, концентраций исходных растворов, времени и порядка слива, перемешивания и др.) на свойства карбонатов.

Контрольные вопросы

1. Механизм процесса осаждения.
2. Перечислите основные технологические этапы изготовления карбонатов ЩЗМ.
3. Какие условия необходимо соблюдать при осаждении карбонатов ЩЗМ, чем они определяются?
4. В чем проявляется фазовая и химическая неоднородность карбонатов ЩЗМ, получаемых по принятой в производстве технологии, как устранить или уменьшить неоднородность?
5. Какими факторами должна определяться температура и продолжительность термической обработки влажных карбонатов ЩЗМ?
6. Сущность методов определения содержания основных компонентов в карбонатах ЩЗМ.
7. Методика определения среднего размера зерна карбонатов ЩЗМ.

Лабораторная работа 7

Получение монокристалла из раствора

Цель работы: ознакомление с методикой получения монокристаллов из пересыщенных водных растворов.

Теоретическое введение

Монокристалл – отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решетку и характеризующийся анизотропией свойств. Внешняя форма монокристалла обусловлена его атомно-кристаллической структурой и условиями кристаллизации.

Существуют различные способы выращивания монокристаллов в зависимости от агрегатного состояния исходного вещества: из расплава, из газообразного вещества и раствора. Первые два способа требуют высоких температур и давлений (для получения искусственных алмазов), что достаточно сложно реализовать в лабораторном практикуме. Тогда как выращивание из раствора позволяет получать монокристаллы даже в домашних условиях.

Получение кристаллов из раствора сводится к двум способам. Первый из них состоит в медленном испарении растворителя из насыщенного раствора. Второй – в медленном понижении температуры раствора. Чаще всего применяют второй способ. В качестве растворителей используют воду, спирты, кислоты, расплавленные соли и металлы.

Известно, что растворимость веществ зависит от температуры. Обычно с повышением температуры растворимость увеличивается, а с понижением – уменьшается. При этом одни вещества растворяются хорошо, другие – плохо. При растворении веществ образуются насыщенные и ненасыщенные растворы. *Насыщенный* раствор – это раствор, который содержит максимальное количество растворяемого вещества при данной температуре. *Ненасыщенный* раствор – это раствор, который содержит меньше растворяемого вещества, чем насыщенный при данной температуре.

Иногда при приготовлении раствора в особых условиях (осторожное охлаждение горячего насыщенного раствора в замкнутом сосуде) вещество образует не раствор (насыщенный) и осадок, а только раствор, называемый *пересыщенным*. Такие растворы обычно неустойчивы – при введении центра кристаллизации избыточное количество растворяемого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор. *Центрами кристаллизации* могут служить загрязнения на стенках посуды с раствором, пылинки, мелкие

кристаллики растворенного вещества. Всего быстрее и легче кристаллизация начинается тогда, когда в насыщенный раствор помещается маленький кристалл – *затравка*. При этом выделении из раствора твердого вещества будет заключаться не в образовании новых кристалликов, а в росте затравки.

Влияние различных физико-химических факторов на образование зародышей

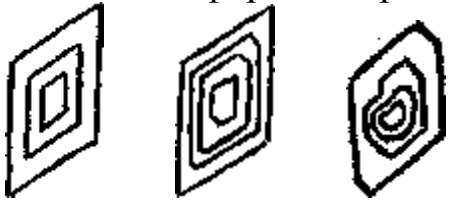
Температура кристаллизации. С ростом температуры растут флуктуации концентрации и уменьшается поверхностное натяжение кристалла. Это приводит к уменьшению устойчивости пересыщенных растворов. При снижении температуры, особенно в случае вязких растворов, вероятность зарождения падает, что может приводить к застекловыванию растворов. Такую особенность проявляют водные растворы некоторых солей, обладающих большой растворимостью (например, растворы сегнетовой соли).

Растворимые примеси. Обычно повышение растворимости основного вещества при введении растворимых примесей способствует росту устойчивости растворов. Понижение растворимости приводит к обратному действию. Для заметного изменения вероятности зародышеобразования описанным путем требуется значительное количество примеси. Известно, однако, когда очень небольшие добавки примесей, практически не влияющие на растворимость, существенно меняют скорость зародышеобразования. Так, ионы тяжелых металлов резко снижают скорость зарождения в растворах KH_2PO_4. Ионы Pb^{2+}, желтая кровяная соль, органические поверхностно-активные вещества препятствуют спонтанной кристаллизации растворов KCl. Видимо, примеси адсорбируются на кристаллических зародышах и препятствуют их дальнейшему росту.

Механические воздействия типа перемешивания, встряхивания, трения очень сильно увеличивают вероятность зарождения.

Влияние различных физико-химических факторов на процесс роста монокристалла

Форма затравочного кристалла. На правильность формы монокристалла влияет правильность формы затравочного кристалла.



а *б* *в*

Рис. 1. Виды кристаллов.

На рис. 1 представлены очертания трёх кристаллов одного и того же вещества при их росте. В случае рис. 1,а число граней во время роста сохраняется. Рис. 1,б дает пример появления новой грани (вверху справа) и снова ее исчезновения.

Очень важно отметить, что скорость роста граней, т.е. скорость перемещения их параллельно самим себе, неодинакова у разных граней. При этом «зарастают» – исчезают именно те грани, которые перемещаются всего быстрее, например левая нижняя грань на рис. 1, б. Наоборот, медленно растущие грани оказываются самыми широкими, как говорят, наиболее развитыми.

Особенно отчетливо это видно на рис. 1,в. Бесформенный обломок приобретает ту же форму, что и другие кристаллы, именно из-за анизотропии скорости роста. Вполне определенные грани развиваются за счет других всего сильнее и придают кристаллу форму, свойственную всем образцам этого вещества.

Скорость охлаждения. Когда охлаждение медленное, а в растворе нет твёрдых примесей (например, пыли), зародышей образуется немного, и постепенно они превращаются в красивые кристаллики правильной формы.

При быстром охлаждении возникает много мелких кристалликов, почти никакой из них не имеет правильную форму, ведь их растёт множество и они мешают друг другу.

Перемешивание раствора. При росте кристаллов из неподвижных растворов (без постоянного перемешивания) пересыщение раствора выше у вершин и рёбер кристалла и меньше в центральных частях грани. Поэтому вершины становятся ведущими источниками слоёв роста. Если пересыщение над центральными участками граней достаточно мало, то вершины обгоняют центры граней. Плоская грань перестает существовать – возникают скелетные формы кристаллов.

При росте кристаллов в достаточно больших объемах вещества, плотность растворов солей внизу ёмкости значительно больше, чем у поверхности жидкости. Это приводит к большей скорости роста вершины нижней части кристалла.

Для выращивания более совершенных кристаллов часто дополнительно перемешивают раствор или закрепляют кристалл на вращающемся держателе.

Температура выращивания. На скорость роста кристаллов из перенасыщенных растворов влияет зависимость растворимости солей от температуры (таблица 1, рис. 1 Приложения 3). Если растворимость хлорида натрия мало зависит от температуры, то концентрация перенасыщенного раствора небольшая и кристаллы NaCl вырастут небольшими.

Таблица 1

Растворимость веществ в воде
(в граммах безводной соли на 100 г воды)

Вещество	**Температура, °С**				**Образующиеся кристаллы**
	10	**20**	**30**	**40**	
NaCl	35,7	35,9	36,1	36,4	NaCl
$KAl(SO_4)_2$	4,0	5,9	8,4	11,7	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
$CuSO_4$	17,2	20,5	24,4	28,7	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
KH_2PO_4	18,3	22,6	28,0	33,5	KH_2PO_4
$NH_4H_2PO_4$	28,0	35,3	43,9	57,0	$NH_4H_2PO_4$
HIO_3	102,0	98,0	95,0	93,0	HIO_3
$LiIO_3$	84,0	82,0	80,0	80,0	$LiIO_3$

Растворимость медного купороса и квасцов при нагревании значительно возрастает, это дает возможность получения перенасыщенных растворов высокой концентрации и кристаллы сульфата меди и алюмокалиевых квасцов могут вырасти значительных размеров.

Кроме того, при выращивании монокристаллов необходимо поддерживать низкотемпературный режим, чтобы полученные кристаллы не растворились из-за случайного повышения температуры.

Особенности исследуемых солей

Хлорид натрия NaCl. Кубический. Обычно куб. При введении примеси соляной кислоты, мочевины наблюдается появление грани октаэдра. Хорошие кристаллы размером больше 1 $см^3$ получить затруднительно. Обычно наблюдается захват включений раствора, расщепление, блочность. При добавлении в насыщенный раствор нескольких капель этилового спирта наблюдается возникновение игольчатых (нитевидных) и тонкопластинчатых кристаллов.

Сульфат алюминия-калия водный (Al-К квасцы) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Кубический. Комбинация октаэдра, куба и ромбододекаэдра. Легко образует прекрасные кристаллы. На гранях октаэдра – хорошо различимые вицинальные пирамиды, иногда единичные, перекрывающие всю грань. С вершинами вицинальных пирамид совпадают ямки травления. При больших пересыщениях – диффузионные площадные включения. На форму кристаллов влияют примеси соляной кислоты, буры и многих красителей.

Сульфат меди-пентагидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Триклинный. Богатая огранка. На форму кристаллов влияет примесь глицерина. Характерно секториальное распределение включений раствора, расщепление некоторых граней.

Дигидрофосфат калия и аммония KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$. Тетрагональный. Призма и пирамида. Часто образует вытянутые

выклинивающиеся кристаллы. Характерно наличие «мертвой области» в скоростях роста грани призмы. Введение примесей изменяет облик кристаллов до игольчатого, но редко меняет огранку. Удобен для изучения процессов расщепления, которое легко проявляется для граней призмы. На этих же гранях – асимметрично расположенные ступенчатые бугры роста. Иногда видны спирали роста.

Йодноватая кислота HIO_3. Ромбическая. Призма и тетраэдр. На гранях призмы наблюдаются своеобразные холмики роста, вытянутые непараллельно ребрам грани.

Порядок выполнения работы

Оборудование и реактивы:

- химические стаканы 50 мл,
- стеклянная палочка,
- чашки Петри,
- набор посуды для водяной бани,
- эксикатор,
- тонкая медная проволока или х/б нить.

Таблица 2

Предлагаемые соли для выращивания

Соль	Химическая формула	Кристаллическая структура	Фото
Хлорид натрия	$NaCl$	куб	
Алюмокалиевые квасцы	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	октаэдр	
Сульфата меди	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	триклинная	
Дигидрофосфат калия KDP	KH_2PO_4	тетрагональная	
Дигидрофосфат аммония ADP	$NH_4H_2PO_4$	тетрагональная	

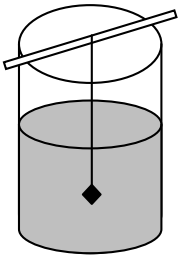
1. *Изучение особенностей роста монокристаллов правильной формы.*

1.1. Растворение при комнатной температуре. В химический стакан объемом 100 мл налить небольшое количество дистиллированной воды (30-50 мл) и поместить его на водяную баню (T_{max} = 65-70 °С). Поднимать температуру следует медленно, так как растворимость соли с ростом температуры повышается. Постепенно растворить соль в воде, для этого маленькими порциями (по 1 ложке) вносится в стакан соль, при этом добавляя следующую порцию только после полного растворения предыдущей порции. Наступает момент, когда соль перестает растворяться, значит достигнуто максимальное растворение для взятой соли.

1.2. Фильтрация раствора. Стакан с раствором при высокой температуре не следует сразу доставать из водяной бани, необходимо дать ему остыть до 35 °С. Раствор отфильтровать от нерастворившейся соли через фильтровальную бумагу.

1.3. Получение затравок. Отфильтрованный раствор перелить в чашку Петри и накрыть листом фильтрованной бумаги во избежании попадания инородных частиц. В течение 5-7 минут начнет выпадать множество маленьких кристалликов. Кристаллы наиболее правильной формы (таблица 2) отобрать с помощью пинцета на фильтровальную бумагу, ополоснуть дистиллированной водой и дать высохнуть. В качестве затравок используются два кристалла: один – правильной формы, другой – неправильной.

1.4. Подготовка к кристаллизации:



- привязать или приклеить отобранный кристалл к нити или проволоке. Другой конец нитки привязать к деревянной палочке («зубочистке») либо стеклянной палочке и установить в стакан, так чтобы затравка оказалась посередине раствора;
- оставшийся раствор после получения затравок вылить в стакан, добавить соль, довести до пересыщенного состояния;
- отфильтровать раствор от нерастворившейся соли;
- нагреть раствор на водяной бане в течение 3-5 минут при постоянном перемешивании, не допуская образования кристаллов на поверхности жидкости;
- вынуть из водяной бани стакан с раствором, дать ему остыть 10-20 секунд или до начала образования на поверхности раствора мелких кристалликов;

– опустить затравку в стакан.

1.5. Кристаллизация. Поместить стакан с раствором в эксикатор и следить за ростом кристалла. Кристаллизация происходит сама, раствор продолжает остывать, вода постепенно испаряется из-за чего кристаллы (затравки) начинают расти. Для разных солей время кристаллизации разное. Когда кристаллы вырастут подходящего размера, их можно вытащить, сполоснуть в проточной воде, протереть салфеткой и покрыть одним-двумя слоями прозрачного лака.

2. *Наблюдение за скоростью роста монокристаллов.*

2.1. Аналогично пунктам 1.1-1.3.

2.2. Выбрать один кристалл-затравку правильной формы, высушить, взвесить на аналитических весах.

2.3. Приготовить раствор для кристаллизации и перелить его в чашку Петри.

2.4. Поместить кристалл в чашку Петри и через равные промежутки времени (5-10 минут) его извлекать для нового взвешивания. По результатам измерений построить график $m = f(t)$ и сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Механизм роста кристаллов.
2. Методы выращивания монокристаллов.
3. Дефектность монокристаллов.
4. Что может служить центром кристаллизации?
5. Чем объясняется неодинаковая скорость роста различных граней одного и того же кристалла?
6. Каким способом можно насыщенный раствор сделать пересыщенным без добавления растворенного вещества?
7. Влияние различных физико-химических факторов на образование зародышей и дальнейший рост.
8. Особенности роста кристаллов нелинейной оптики.

Лабораторная работа 8

Получение кристаллов из расплава

Цель работы: ознакомление с выращиванием кристаллов по методу Чохральского.

Теоретические сведения

В современной полупроводниковой технике к материалам, идущим на изготовление приборов, в частности к кремнию, предъявляется ряд специфических требований. Во-первых, содержание примесей в них должно быть очень малым и, во-вторых, они должны обладать монокристаллической структурой. Второе требование обусловлено тем, что границы между отдельными зернами в поликристаллических полупроводниках оказывают сильное влияние на движение носителей тока, вызывают неконтролируемые изменения в потоках электрических зарядов и резко ухудшают работу приборов. Однако и монокристалл может иметь множество внутренних нарушений, если не создать надлежащих условий при его выращивании. Эти условия определяются выбором метода и режимов выращивания.

Обычно используемые полупроводниковые материалы в отличие от металла обладают свойством расширяться при затвердевании. Если расплав затвердевает непосредственно в тигле, то образующийся кристалл будет оказывать сильное давление на стенки тигля, испытывая такое же давление со стороны стенок. Вследствие этого возникают значительные напряжения в кристалле и в стенках тигля, которые обычно приводят к растрескиванию того или другого. Даже при отсутствии растрескивания качество кристалла оказывается низким, так как большие внутренние напряжения приводят к возникновению множества внутренних дефектов, способствующих образованию новых центров кристаллизации и росту дополнительных кристаллов. Поэтому применение всех методов, в которых выращиваемый кристалл находится в контакте со стенками тигля, исключается.

Свободным от указанных недостатков является распространенный в настоящее время метод выращивания монокристаллов из расплава или метод Чохральского.

Принципиальная схема установки выращивания монокристаллов методом Чохральского представлена на рис. 1. После расплавления загруженного в тигель материала расплав выдерживают при температуре несколько выше температуры плавления для очистки от летучих примесей и газов, которые, испаряясь из расплава, осаждаются на холодных частях камеры.

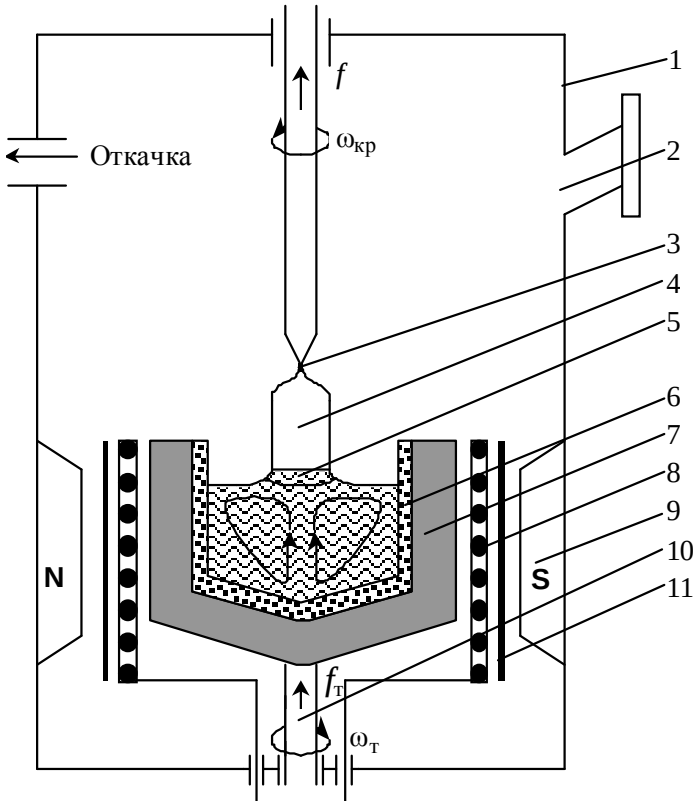


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского: *1* – камера роста; *2* – смотровое окно; *3* – затравка; *4* – монокристалл; *5* – переохлажденный столбик расплава; *6* – тигель из кварцевого стекла; *7* – графитовый стакан; *8* – резистивный нагреватель; *9* – источник магнитного поля; *10* – устройство подъема и вращения тигля; *11* – тепловые экраны.

Затравочный кристалл или затравка представляет собой монокристалл высокого структурного совершенства с минимальной плотностью дислокаций, который вырезается в строго определенном кристаллографическом направлении. Оптимальной является ориентация оси кристалла – затравки в направлении [111].

В тот момент, когда проводится расплавление шихты в тигле, затравочный кристалл ориентирован в нужном кристаллографическом направлении и закреплен в затравкодержателе. Для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава ее прогревают, выдерживая над расплавом. Термоудар затравки может привести к увеличению в ней плотности дислокаций, которые прорастают в выращиваемый кристалл, ухудшая его структурное совершенство.

После прогрева затравку погружают в расплав и оплавляют для удаления поверхностных загрязнений. При этом граница раздела расплав – затравка оказывается расположенной над поверхностью расплава и называется *фронтом кристаллизации*.

При сильном перегреве расплава происходит разрыв столба при вытягивании; при слишком низкой температуре расплава вокруг затравки образуется область переохлаждения, вследствие чего даже

при отсутствии вытягивания происходит заметное наращивание кристалла на затравку. Поэтому вытягивание кристалла необходимо начинать при промежуточной между двумя этими случаями температуре, т. е. когда затравка сцеплена с расплавом и роста кристалла еще не происходит.

Процесс вытягивания кристалла начинают с формирования *шейки* монокристалла, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров.

Шейку формируют с одновременным понижением температуры расплава, с большой линейной скоростью и при больших осевых градиентах температуры. Это приводит к пресыщению вакансиями области монокристалла вблизи фронта кристаллизации, что при соответствующей кристаллографической ориентации затравки облегчает движение и выход на поверхность кристалла дислокаций, проросших из затравки. Для этого затравка должна быть ориентирована так, чтобы плоскости скольжения дислокаций располагались под как можно бóльшими углами к направлению роста кристалла. Такими плоскостями в решетке алмаза (структура кремния и германия) являются плоскости (111).

После формирования шейки происходит разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т.е. выход на диаметр. Для предотвращения увеличения плотности дислокаций угол разращивания делают довольно малым. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. На данном этапе тепловые условия процесса определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области, диаметр и скорость роста кристалла.

После выращивания кристалла заданных диаметра и длины формируют обратный конус, плавно уменьшая диаметр кристалла, для того чтобы при отрыве кристалла от расплава предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в его конечной части. Далее кристалл медленно охлаждают, для чего его поднимают на небольшое расстояние над расплавом и медленно снижают температуру нагревателя. Для обеспечения осевой симметрии теплового поля в расплаве в течение всего процесса выращивания тигель и кристалл одновременно вращают в противоположных направлениях.

Чтобы подавить движение потоков жидкости в электропроводящем расплаве и предотвратить неоднородное распределение примеси в растущем кристалле, тигель с расплавом помещают в магнитное поле,

которое тормозит движение проводящего расплава. Наблюдается эффект магнитной вязкости, т. е. увеличение в магнитном поле вязкости расплава до величины, превосходящей его собственную кинематическую вязкость.

Распределение примеси в монокристалле

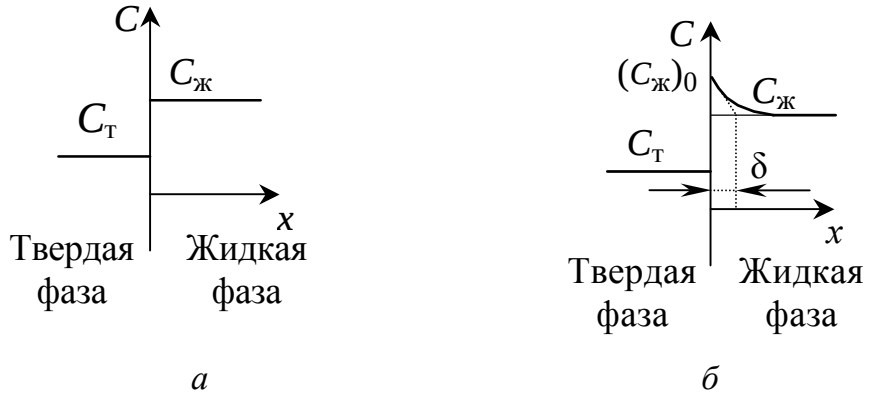
При затвердевании концентрация примеси, входящей в кристалл, обычно отличается от концентрации примеси в жидкости у поверхности раздела. Отношение этих двух концентраций определяет равновесный коэффициент распределения k_0, т. е.

$$C_T = k_0 C_{ж} \;\; или \;\; k_0 = \frac{C_T}{C_{ж}}, \qquad (1)$$

где C_T, $C_{ж}$ – концентрации примеси в твердом теле и расплаве.

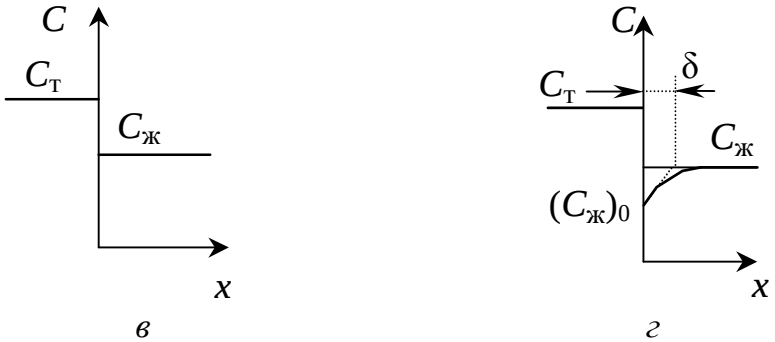
В процессе роста кристалла в случае $k_0 < 1$ происходит постоянное оттеснение примеси в расплав (рис. 2 а,в). Если скорость оттеснения превышает скорость диффузии или скорость перемешивания, то на границе раздела возникнет градиент концентрации.

$k_0 < 1$



а *б*

$k_0 > 1$



в *г*

Рис. 2. Распределение примесей на границе раздела твердой и жидкой фаз: *а*, *в* – в равновесных условиях (скорость кристаллизации бесконечно мала); *б*, *г* – в неравновесных условиях (скорость кристаллизации имеет конечное значение).

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. 2, б,г). В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшейся части слитка $C_т$ будет определяться концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации $C_т = k_0 C_{ж0}$. Значение $C_{ж0}$, как правило, неизвестно, поэтому в неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в твердой $C_т$ и жидкой $C_ж$ фазах осуществляют с помощью эффективного коэффициента распределения k. Под $C_ж$ здесь следует понимать концентрацию примеси в объеме расплава.

Таблица 1

Равновесный коэффициент распределения k_0 примесей в полупроводниках

Примесь / Материал	B	N	Al	Ga	In	P	As	Sb	O
Si	0,8	$7\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$	0,35	0,3	0,023	1,25-1,4
Ge	12-21	–	0,073	0,087	$6\cdot10^{-5}$	0,08	0,02	$3\cdot10^{-3}$	0,1

Распределение примеси по длине образца описывается уравнением

$$C_x = C_0 k_0 (1 - x)^{k_0 - 1}, \qquad (2)$$

где C_x – концентрация примеси в любой точке кристалла, C_0 – первоначальная концентрация примеси в жидкости, x – закристаллизовавшаяся часть расплава.

Анализ уравнения (2) показывает, что концентрация примесей с $k_0 < 1$ увеличивается в кристалле по мере его роста, достигая максимума на конце слитка. Напротив, для кристалла с примесью, имеющей $k_0 > 1$, его конец оказывается наиболее чистым от этого типа примеси.

Неравномерное распределение примесей в кристалле является нежелательным явлением, так как с этим связано и неравномерное распределение электрических и других свойств кристалла.

В связи с этим в настоящее время широко используются два метода получения монокристаллов с равномерным распределением примесей по длине. Первый из них основан на применении зависимости коэффициента распределения k_0 от скорости вытягивания. Другой метод состоит в том, что содержание примесей в расплаве поддерживается постоянным в процессе выращивания монокристалла путем непрерывного питания расплава материалом легирующей присадки в случае $k_0 < 1$ или материалом основного компонента в случае $k_0 > 1$.

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

Ввиду того, что выращивание монокристаллов полупроводниковой электроники из расплава требует высоких температур (для кремния $T_{пл}$ = 1415 °С), что сложно реализовать в лабораторных условиях, задачей данной лабораторной работы явилось ознакомление процессов выращивания из расплава кристаллов олова с $T_{пл}$ = 232 °С.

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка к выращиванию:*

- наплавление олова в тигель проводится на газовой горелке до полного тигля. Во время наплавления производят механическое очищение поверхности и стенок тигля от образующегося оксида;
- тигель с шихтой охладить;
- получившийся слиток и тигель обработать 5М HCl, промыть в воде и высушить;
- закрепить затравку, загрузить тигель.

2. *Выращивание кристаллов* проводится на установке, схема которой представлена на рис. 3:

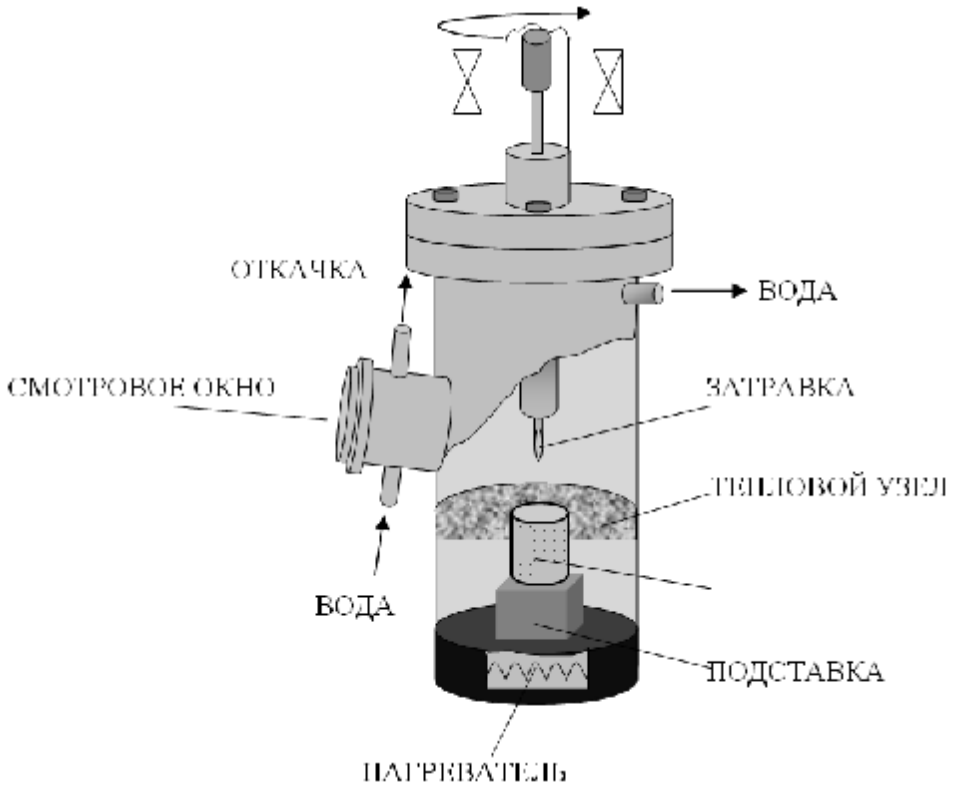


Рис. 3. Схема ростовой камеры.

- установить тигель с оловом в ростовую камеру на подставку, закрепить тепловой узел на тигле. Закрыть камеру крышкой. Включить воду для охлаждения стенок ростовой камеры;
- включить нагреватель камеры. Приблизительное время нагрева до расплавления олова от полутора до двух часов, температура

плавления 240 °С при напряжении на ЛАТРе 165 В. При нагреве олова производится постоянная откачка механическим насосом до давления 10^{-1} мм.рт.ст с целью удаления кислорода и примесей, выделяемых материалами при нагреве. В зависимости от задания преподавателя процесс выращивания можно проводить как в вакууме, так и в инертной среде (аргон) при атмосферном давлении;
- опустить затравку до ее соприкосновения с поверхностью расплава;
- включить вращение затравки (тигель в данной установке неподвижен). Начать подъем затравки. Режим работы указывается преподавателем;
- по окончании процесса вытягивания кристалла выключить двигатели вращения и подъема, снять напряжение с нагревателя в камере;
- по истечении 20 минут перекрыть систему охлаждения;
- открыть камеру и извлечь кристалл.

3. *Определение параметров полученного кристалла:*
   - при помощи штангенциркуля и линейки измерить диаметр и длину кристалла;
   - измерить диаметр кристалла в разных точках кристалла и построить зависимость профиля поперечного сечения от длины кристалла;
   - определить средний размер кристаллитов и их концентрацию в случае поликристалла. Для этого:
     - отпилить часть полученного кристалла;
     - отшлифовать, отполировать поверхность среза на установке центрифугирования, используя специальные насадки;
     - провести химическую полировку в HNO_3:HF:CH_3COOH (5:3:3);
     - провести анизотропное травление в травителе Секко (4,4% $K_2Cr_2O_7$:HF (1:2)) для проявления кристаллической структуры;
     - рассмотреть образец под микроскопом.

4. *Рассчитать распределение примеси в полупроводниках*. Данные для расчета (тип примеси, материал полупроводника, C_0, l) выдаются преподавателем. По расчетным данным построить график распределения примесей по длине вытянутого кристалла.

Контрольные вопросы:

1. Методы выращивания монокристаллов из расплава, их сравнительная характеристика.
2. Особенности метода Чохральского.
3. Влияние условий выращивания на свойства получаемого монокристалла.
4. Распределение примеси в монокристалле.

Лабораторная работа 9

Формирование низкоразмерного кремния

Цель работы: приобретение навыков создания полупроводниковой низкоразмерной среды и исследования ее структурных характеристик в зависимости от технологии формирования.

Теоретические сведения

Современная оптоэлектроника связывает большие перспективы с созданием оптических элементов и приборов на основе пористого кремния.

Один из недостатков монокристаллического кремния заключается в том, что его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Светоизлучающие структуры широкого спектрального диапазона изготавливают на основе других полупроводников (GaAs, GaP, GaN, ZnS, ZnSe и др.), однако решение этой задачи в перспективе все же возможно в рамках кремниевой технологии.

Существуют два подхода в решении данной проблемы. Один из них состоит в легировании кремния редкоземельными элементами (Er, Eu, Gd), в результате чего такой модифицированный кремний обладает излучающими свойствами в инфракрасном диапазоне.

Другой подход заключается в формировании на поверхности или в объеме диэлектрических материалов (например, SiO_2) кремниевых кристаллов нанометровых размеров. Среди подобных технологических приемов наиболее доступным и дешевым является создание нанокристаллов посредством вытравливания в монокристаллах кремния мельчайших пустот, в результате чего оставшиеся области кремния могут иметь размеры в несколько нанометров.

Монокристаллический кремний, пронизанный сетью пор (пустот), получил название пористого кремния. Пористый кремний является низкоразмерным с поперечным размером пор от 10 мкм до 1 нм. Существует классификация пористого кремния:

- микропористый (R < 2 нм);
- мезопористый (2 нм < R < 50 нм);
- макропористый (R > 50 нм).

Основным параметром любого пористого материала является показатель пористости. Этот показатель определяет долю объема материала, занятую порами. Для пористого кремния значения пористости могут находиться в необычайно широком интервале от 5 до 95%.

Характерной особенностью пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до 100 $м^2/см^3$, для мезопористого – от 100 до 300 $м^2/см^3$ и для микропористого – от 300 до 800 $м^2/см^3$. Для сравнения следует отметить, что удельная поверхность монокристаллического кремния составляет всего 0,1-0,3 $м^2/см^3$.

Физические принципы создания низкоразмерного кремния

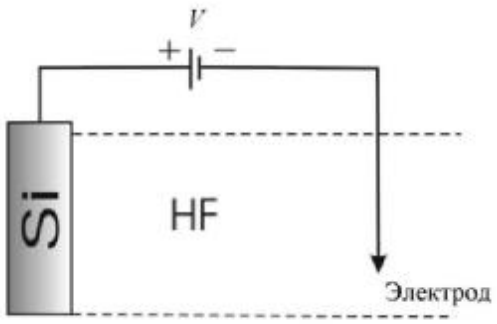


Рис. 1. Упрощенная схема процесса анодизации.

Поверхность Si при контакте с водными растворами HF насыщается водородом и становится химически инертной по отношению к электролиту. Если на электроды подать разность потенциалов, то дырки в кремниевой пластине начинают мигрировать к поверхности раздела кремний–электролит. При этом атомы Si освобождаются от блокирующего их водорода, начинают взаимодействовать с ионами и молекулами электролита и переходят в раствор. Если электролиз проводят при высокой плотности тока, то к поверхности электрода поступает большое количество дырок. Они движутся к границе раздела сплошным фронтом и обеспечивают реакционную способность практически каждому атому Si. Поскольку микровыступы имеют бóльшую поверхность, чем ровные участки, то они растворяются быстрее. Таким образом, поверхность кремниевого анода постепенно выравнивается. Это есть режим *электрохимической полировки*.

Если же электролиз проводить при низкой плотности тока, то количества дырок не хватает для организации сплошного фронта и поэтому происходит локальное растворение кремния на поверхности. Согласно различным моделям, зарождение пор может начинаться на микроуглублениях, дефектах структуры, механически напряженных участках или локальных возмущениях потенциального поля поверхности. С течением времени появившиеся поры продолжают свой рост в глубь электрода за счет дрейфа дырок к кончикам пор, где напряженность электрического поля выше.

Электрохимические реакции в системе «кремний–электролит»

При помещении монокристаллического кремния в электролит, представляющий собой раствор плавиковой кислоты, под действием положительного потенциала на его поверхности могут протекать

многоступенчатые электрохимические реакции:

1. Образование бифторида кремния:

$$Si + 2HF + 2e^{+} = SiF_2 + H_2\uparrow. \qquad (1)$$

2. Химическое восстановление кремния из бифторида кремния:

$$2SiF_2 = Si + SiF_4; \qquad SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6. \qquad (2)$$

3. Химическое окисление бифторида кремния до двуокиси кремния и ее растворение в плавиковой кислоте:

$$SiF_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2HF + H_2\uparrow;$$
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O; \qquad (3)$$
$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6.$$

Если идут реакции (1) и (2), то формируется *пористый кремний*, а если протекают реакции (1) и (3), то происходит процесс *электрополирования* и пористого слоя не образуется.

Анализ реакций, протекающих при анодной обработке кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты, показывает, что процесс образования наноканалов в матрице кремния определяется главным образом двумя факторами:

- процессом доставки ионов фтора в зону реакции и образованием бифторида кремния (фактор, связанный с электролитом и режимом анодной обработки);
- наличием подвижных носителей заряда положительного знака в приповерхностном слое кремниевого анода (фактор, связанный с электрофизическими свойствами кремния).

Формирование наноканалов в n-Si и p-Si

Известно, что в кремнии *n*- и *p*-типа количество дырок различно и поэтому процессы порообразования в *n*-Si и *p*-Si имеют свои особенности.

Рис. 2. Микроструктура пористого кремния на *p*-Si.

В кремнии, легированном *акцепторными примесями*, дырки являются основными носителями и их концентрация составляет 10^{14} –10^{18} см$^{-3}$. Это оказывается достаточным (так как процесс идет с участием дырок) для осуществления процесса анодизации кремния и дополнительной их генерации не требуется. На рис. 2 показана структура пористого кремния на *p*-Si, изображение которой получено с

помощью просвечивающего электронного микроскопа. Размеры пор составляют около 50 нм, а кремниевые нити (темные области на рис. 2) имеют диаметр менее 10 нм.

В *n*-Si, где основными носителями заряда являются электроны, концентрация дырок крайне мала (10^2–10^6 $см^{-3}$), поэтому для протекания анодной электрохимической реакции необходимы не только ионы фтора, но и внешний фактор, стимулирующий генерацию дырок. На рис. 3 показано распределение зарядов на кремниевом аноде *n*-типа проводимости, помещенном в электролит, содержащий плавиковую кислоту. В приповерхностном слое кремния образуется обедненная

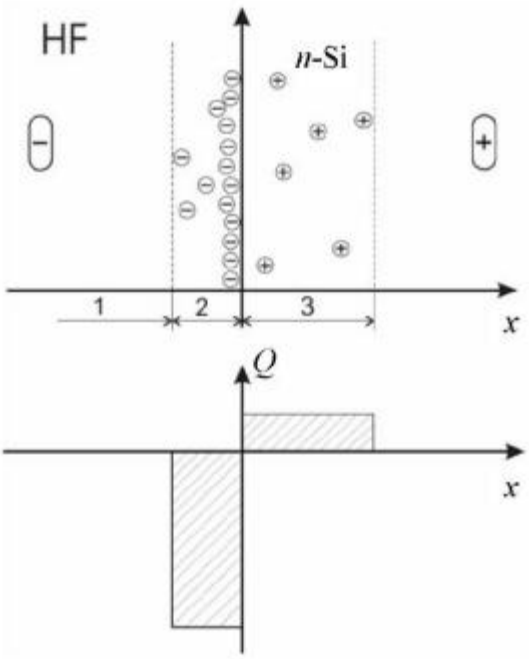


Рис. 3. Распределение зарядов на границе монокристалла кремния и электролита: 1 – электролит; 2 – слой противоионов; 3 – кремний *n*-типа проводимости.

область с положительным объемным зарядом, а в электролите на границе раздела – тонкий слой из отрицательно заряженных ионов. Толщина обедненного слоя в полупроводнике и соответствующий потенциальный барьер определяются степенью легирования кремния. Без дополнительной генерации или инжекции дырок анодная реакция происходить не будет.

Необходимое минимальное количество дырок можно получить за счет фотогенерации (при подсветке Si-электрода) или за счет лавинной генерации без освещения образцов (при анодировании в области высоких напряжений 30-50 В). В реальных условиях на процесс анодной обработки кремния *n*-типа заметное стимулирующее действие могут оказать структурные дефекты. При увеличении степени легирования кремния донорными примесями облегчаются условия для

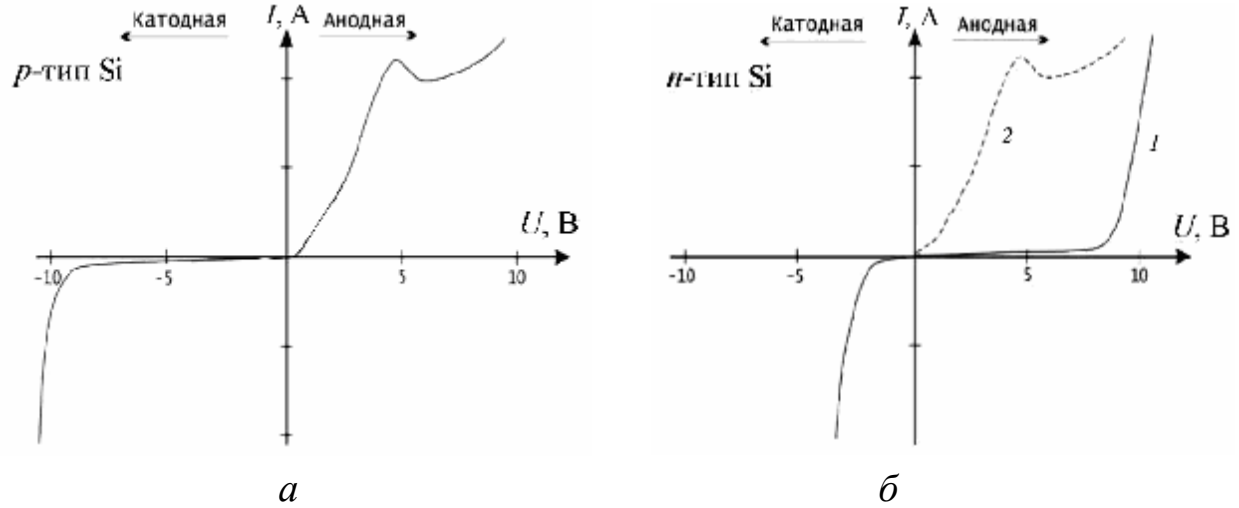
Рис.4. Микроструктура пористого кремния на *n*-Si.
Снимок сделан электронным микроскопом. Размеры пор составляют 0,7-1,0 мкм. Темная область внизу – монокристаллический кремний.

осуществления анодной реакции. Полученная структура пор на кремнии *n*-типа (рис. 4) существенно отличается от структуры на *p*-Si (рис. 2).

Изменяя условия анодирования, можно получать пористый кремний с различной морфологией (геометрией) пор или, иными словами, – пористый кремний различных структурных модификаций. На поперечный размер *R* пор влияют плотность тока анодирования, время процесса, дополнительное освещение образца в электрохимической ячейке, состав электролита, уровень и вид легирования кремния и т. д.

Вольт-амперные характеристики при формировании низкоразмерного кремния

При электрохимическом травлении кремния в растворах плавиковой кислоты можно получить вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 5). Внешний вид ВАХ определяется значениями следующих параметров: типом проводимости образца, составом и концентрацией электролита, режимами освещения, температурой.



а *б*

Рис. 5. Типичные вольт-амперные характеристики для кремния, электрохимически протравленного в растворе плавиковой кислоты: *а* – для *p*-типа проводимости; *б* – для *n*-типа проводимости (1 – без подсветки образца, 2 – с подсветкой образца).

Отличительной особенностью ВАХ для *p*-кремния является быстрый рост тока при малых напряжениях, если образец кремния является анодом. Если же образец кремния является катодом, то ток

начинает течь через систему «кремний–электролит» при значительно больших напряжениях (рис. 5,а).

Для кремния электронного типа проводимости вид ВАХ иной (рис. 5,б). В этом случае прямая ветвь вольт-амперной характеристики будет похожа на прямую ветвь (кривая 2 рис. 5,б) только при принудительной подсветке образца кремния.

На прямых ветвях ВАХ можно выделить три зоны (рис. 6). В области *A* происходит формирование низкоразмерного кремния. В зоне *C* кремний электрополируется. В переходной области напряжений *B* происходит как формирование каналов, так и электрополирование кремния. Результирующая структура в пределах этой области является пористой по своей природе, но диаметр каналов быстро увеличивается, поскольку электрополировка берет верх над морфологией поверхности.

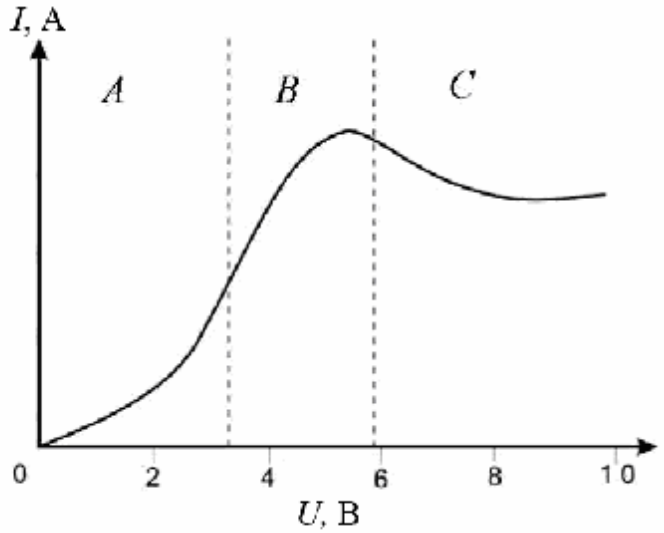


Рис. 6. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики формирования наноканалов в кремнии.

Область *C* наблюдается участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, соответствующим формированию поверхностного анодного оксида, необходимого для электрополирования. На ВАХ в области *C* может отсутствовать падение тока. В этом случае наблюдается участок насыщения.

Если же процесс анодирования *n*-Si осуществляется в темноте, то подъем прямой ветви начинается с больших напряжений (кривая 1 рис. 5,б). Обратная ветвь, наоборот, начинает резко возрастать при маленьких напряжениях.

Следовательно, снимая прямые и обратные ветви ВАХ без принудительной подсветки образцов кремния при его электрохимическом травлении в растворах плавиковой кислоты, можно судить о типе электропроводимости кремния.

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка образцов кремния:*

- в качестве образцов используются пластины кремния *n*- и *p*-типа, полированные с одной стороны;
- для снятия оксида образцы помещают в химический раствор ($NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ = 1 : 1 : 7) на 1-3 минуты. Раствор подогревается до 50-60 °С;
- после химической обработки кремниевые образцы промывают в дистиллированной воде и высушивают на воздухе. Подготовленные образцы помещают в плотно закрывающуюся чистую и сухую тару.

2. *Приготовление электролита для процесса анодирования.*

Получить у преподавателя состав электролита. Объем электролита рассчитывают опытным путем, исходя из размеров участка образца кремния, на котором необходимо сформировать пористый слой, и размеров электрохимической ячейки. Для того чтобы рассчитать нужное количество электролита, образец необходимого размера закрепляют в ячейке, затем наливают воду до такого уровня, чтобы заданная часть образца погрузилась в воду. Затем воду из ячейки выливают в мерный стакан и измеряют объем. Для указанных размеров образцов и используемой в работе ячейки объем электролита не превышает 50 мл.

Порядок приготовления электролита:

1. Надеть халат и резиновые перчатки.
2. Включить вытяжной шкаф.
3. При помощи фторопластовой мензурки отмерить необходимое количество жидкостей.
4. Смешать жидкости. Кислоту влить в последнюю очередь.

Нужно помнить, что плавиковая кислота растворяет стекло, поэтому нужно использовать только фторопластовую химическую посуду. Электролит заливают в электрохимическую ячейку после того, как в ней уже закреплены катод и анод.

3. *Подготовка электрохимической ячейки и ее подключение.*

В качестве электрохимической ячейки используется конструкция, схематическое изображение которой представлено на рис. 7. Электрохимическая ячейка, изготовленная из органического стекла объемом 80 $см^3$. Пластина кремния устанавливается вертикально в ячейку и закрепляется на электроде зажимом. Для принудительного освещения поверхности кремния галогеновой лампой в электроде

предусмотрено отверстие. Величина фототока регулируется удаленностью галогеновой лампы.

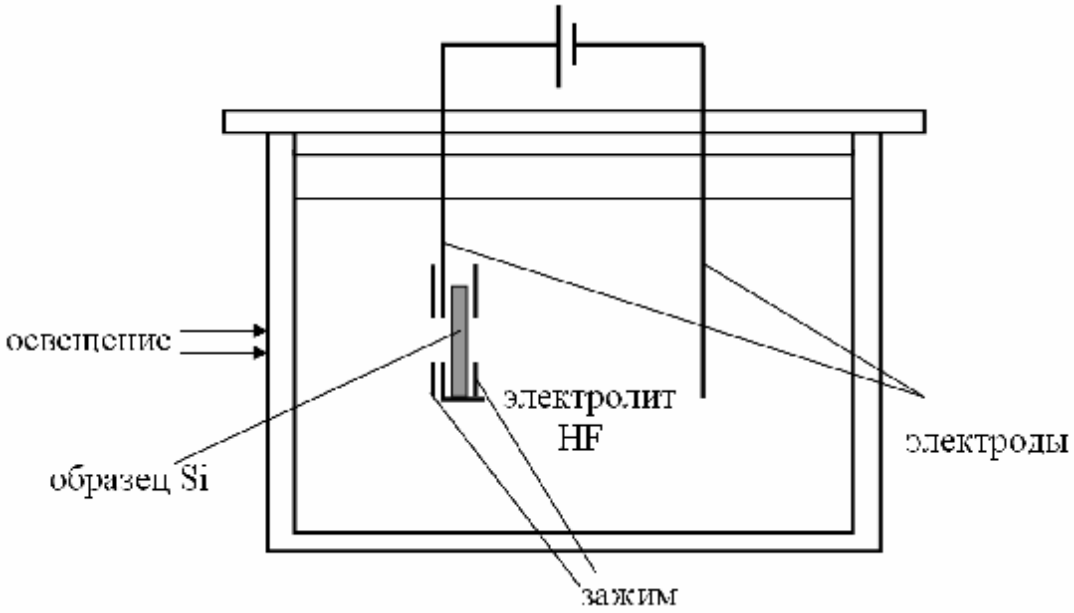


Рис. 7. Общий вид ячейки с жидкостным контактом.

В ячейке используется никелевый электрод в виде пластины. Поскольку в ячейке применены прижимные контакты к образцу и электродам, то требуется тщательная зачистка всех металлических частей контактов перед заливкой электролита. После зачистки контакты необходимо промыть в этиловом спирте и просушить.

- Ячейку промыть в дистиллированной воде, просушить.
- Закрепить электрод и кремниевый образец в ячейке.
- Залить электролит в ячейку.
- От источника питания положительный потенциал подается на кремниевый образец, а отрицательный – на никелевый электрод.

В качестве блока питания используется источник питания постоянного тока, работающий в двух режимах: гальваностатическом и потенциостатическом.

Для реализации гальваностатического режима устанавливают по шкале прибора источника питания необходимый ток I, рассчитываемый по заданной преподавателем плотности тока j по формуле $I = j \cdot S$, где S – площадь образца, погруженного в электролит. Напряжение поднимают до величины, пока не погаснет индикатор напряжения и не загорится индикатор тока. Гаснущий индикатор напряжения является свидетельством выхода источника питания на работу в гальваностатическом режиме (стабилизатора тока).

Для реализации потенциостатического режима по шкале вольтметра источника питания устанавливают заданное преподавателем значение напряжения. Значение тока при этом выводится на 1-1,5 А. В

этом режиме ток будет изменяться, а напряжение на ячейке оставаться стабильным.

4. *Анодирование кремниевого образца.*

Технологические режимы могут варьироваться изменением напряжения или тока, сменой режима работы источника питания, изменением времени анодирования, включением дополнительного освещения образца во время анодирования.

При необходимости использования дополнительного освещения установить галогеновую лампу на заданном расстоянии, определяемом в сантиметрах. Закрепить ее на кронштейне. Отсутствие или наличие дополнительного освещения задает преподаватель.

Установить на источнике питания заданные режимы тока или напряжения. Включить тумблер источника питания и проводить процесс анодирования в течение заданного преподавателем времени. Ток или напряжение (в зависимости от режима работы источника питания) измерять через 0,5 минуты.

Все технологические режимы и динамику процесса анодирования представить в виде таблицы. Смену режимов отделять в таблице свободной строкой. Наличие или отсутствие дополнительного освещения ячейки фиксировать записью в соответствующей строке.

Таблица

Результаты измерения и данные технологических режимов

Режим работы источника питания	Текущее время	Время анодирования, мин	Ток, мА	Напряжение, В
Гальваностатический Потенциометрический (нужное подчеркнуть)				
Световой режим (описать режим)				
Расстояние между электродами, мм				
Получение пористого кремния				

5. *Отключение установки.*

Отключить источник питания. Вылить электролит во фторопластовую емкость для последующей утилизации. Вынуть образец из электрохимической ячейки, промыть в дистиллированной воде и просушить на воздухе.

Исследование структурных характеристик низкоразмерного кремния

1. Визуально осмотреть образец. Описать цвет образца, равномерность цветовой окраски.
2. Исследовать поверхность образца в оптическом микроскопе МИИ-4М, сделав микрофотографии не менее трех характерных участков. За характерные участки принять участки с различной цветовой окраской. По микрофотографиям сделать выводы о плотности расположения пор по поверхности, конфигурации пор, величине их диаметра.

Варианты выполнения работы

1. Получить низкоразмерную полупроводниковую среду в заданных технологических режимах; построить зависимость тока или напряжения от времени.
2. Исследовать полученную пористую низкоразмерную среду с помощью оптического микроскопа МИИ-4М, определяя ее структурные характеристики: диаметр пор, расстояния между порами, форму пор, плотность по поверхности.
3. Исследовать влияние природы и концентрации электролита на структурные характеристики пористого кремния.

Контрольные вопросы

1. Пористый кремний: понятие, свойства, отличие от монокристаллического кремния.
2. Классификация пористого кремния по размеру пор.
3. Присутствие носителей заряда какого знака необходимо для получения низкоразмерного кремния?
4. Какие составы электролитов используются при формировании низкоразмерного кремния?
5. ВАХ при получении пористого кремния на образцах *n*- и *p*-типа.
6. Какой потенциал подается на кремниевый образец при анодировании?
7. Что произойдет, если плотность тока на кремниевом образце превысит критическую?
8. Как влияет вязкость электролита на процесс формирования низкоразмерного кремния при анодировании?
9. На каком участке ВАХ можно получить поры большого диаметра при прочих равных условиях?

Лабораторная работа 10

Синтез и исследование люминофоров

Цель работы: синтез люминофоров заданного состава, исследование спектра его излучения и установление связи между составом люминофора и его свойствами.

Теоретические сведения

В качестве источников люминесцентного свечения используются неорганические соединения – люминофоры (кристаллофосфоры). Люминесценция многих твердых тел сильно зависит от наличия в них незначительных примесей, определяющих как цвет свечения, так и саму способность к люминесценции.

Эти примеси получили название ***активаторов***, а содержащие их люминофоры стали рассматриваться как твердые растворы активатора в основном веществе, называемом ***основанием*** люминофора. В качестве основного вещества обычно выступает полупроводник с довольно широкой запрещенной зоной, активатором являются атомы тяжелых металлов. В процессе синтеза люминофора для облегчения образования кристаллов и улучшения условий внедрения атомов активатора используют ***плавни*** – хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Однако не только примеси, но также незанятые узлы решетки (вакансии) и смещенные в междоузлия атомы основного вещества (междоузельные атомы) определяют наиболее важные оптические свойства люминофора.

Спектральный состав излучения

Люминесценция характеризуется определенным ***спектральным составом излучения***, который описывается ***спектром люминесценции***. Спектр излучения для большинства люминофоров мало зависит от способа возбуждения. Характер полосы излучения связан, прежде всего, с химическим составом основы (ширина запрещенной зоны) и химическим составом активатора.

Основа : активатор	λ_{max}, нм	цвет
ZnS:Ag	455	синий
ZnS:Zn	466	сине-голубой
ZnS:Au	472	голубой
ZnS:Cu	527	зеленый
ZnS:Mn	587	оранжево-желтый

Концентрация активатора мало влияет на вид спектра, но оказывает существенное влияние на интенсивность излучения (рис. 1).

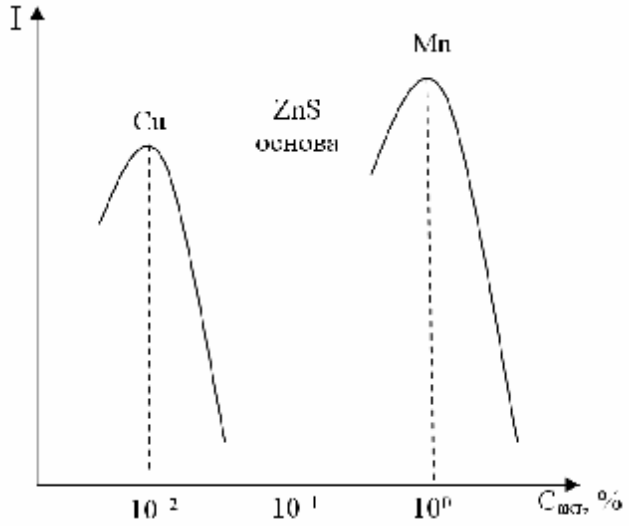


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения от концентрации активатора.

Спад кривой справа называется концентрационное тушение (гашение), т.е. снижение люминесценции при увеличении концентрации активатора. Данное явление может наблюдаться также при повышении температуры (температурное гашение), концентрации примесей (примесное гашение), чрезмерном измельчении (трибогашение).

Активатор вводиться в строго оптимальном количестве. Так, активаторы типа Cu (Ag, Au, Zn) дают максимальную яркость в пределах 0,01-0,1%, а типа марганца и хрома требуют 1-5%. Это связано с различным характером вхождения активатора в кристаллическую решетку: атомы меди в междоузлия, а марганца замещают катионные узлы.

Тип кристаллической решетки может влиять на характер спектра люминесценции. Например, Zn_2SiO_4:Mn – виллемит существует в нескольких формах:

α-форма – зеленое свечение;

β-форма – желтое свечение;

γ-форма – красное слабое свечение.

На практике обычно получают смесь форм и, следовательно, получается сложный спектр.

На характер спектра влияет интенсивность возбуждения и температура, особенно для двухактиваторного люминофора. С повышением температуры наблюдается расширение спектра без смещения максимума.

Влияние состава основного вещества на люминесцентные свойства сульфидных фосфоров

ZnS и CdS образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов (твердые растворы замещения). Спектры излучения ZnS – CdS фосфоров с увеличением содержания CdS сдвигаются в сторону длинных волн (рис. 2,3). Этот сдвиг связан с тем, что при замене Zn на Cd положение уровня центра свечения по отношению к валентной зоне не изменяется, но ширина запрещенной зоны E_g плавно уменьшается по мере роста соотношения [ZnS] : [CdS].

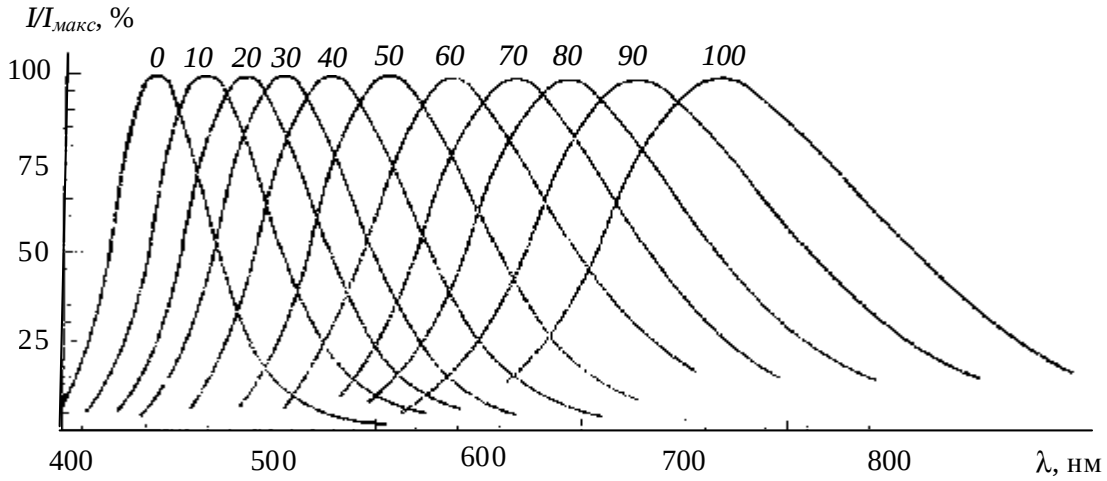


Рис. 2. Спектры излучения ZnS·CdS(Ag)-фосфоров.
Цифры над кривыми – концентрация CdS в мас.%

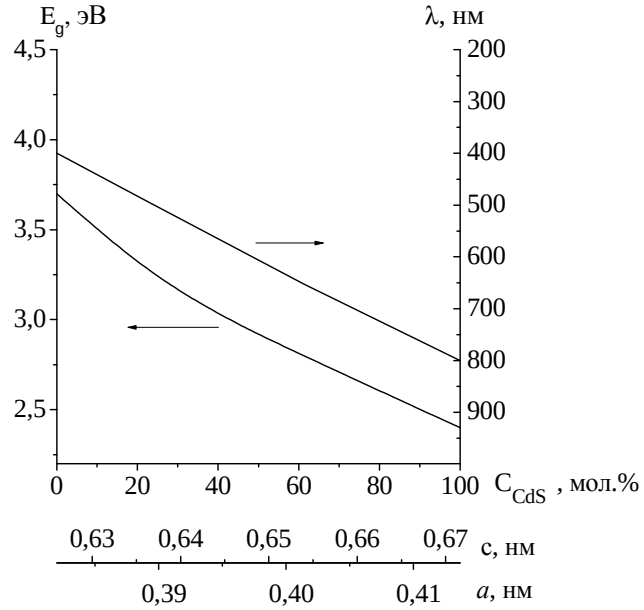


Рис. 3. Зависимость положения максимума полос излучения ZnS·CdS-фосфоров от содержания CdS. На шкале под осью абсцисс указаны значения постоянных решетки.

Уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении содержания CdS в системе ZnS – CdS связано с ростом периода решетки при образовании твердого раствора. В соответствии с законом Вегарда изменение периода решетки твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}S$ в зависимости от состава описывается уравнением:

$$a_{Zn_xCd_{1-x}S} = xa_{ZnS} + (1-x)a_{CdS}, \quad (1)$$

где a_{ZnS} – период решетки ZnS (0,382 нм); a_{CdS} – период решетки CdS (0,413 нм). Из этого выражения следует, что рост содержания CdS в твердом растворе ZnS – CdS приводит к увеличению периода решетки. Следствием этого является уменьшение ширины запрещенной зоны и энергии квантов, выделяющихся при электронных переходах.

Халькогенидам цинка и кадмия присуща так называемая «самоактивированная» и активированная люминесценции. Самоактивированная люминесценция обусловлена либо собственными дефектами, либо их ассоциатами с примесью галогенов или трехвалентных катионов.

Самоактивированная люминесценция наблюдается для чистых порошков сульфидов цинка и кадмия и селенида цинка без добавок активирующих примесей, но в присутствии хлоридного плавня.

ZnS (300 К, гексаг.) $\rightarrow \lambda_{max}$ = 450 нм
CdS (300 К, гексаг.) $\rightarrow \lambda_{max}$ = 760 нм
ZnSe (300 К, куб.) $\rightarrow \lambda_{max}$ = 605-610 нм

Особенность этих полос излучения является то, что при снижении температуры они смещаются в длинноволновую область. Помимо самоактивированной люминесценции у «чистых» халькогенидов наблюдается т.н. краевое излучение с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны: УФ в ZnS (380-390 нм), синее в ZnSe (460-470 нм) и зеленое в CdS (520 нм). Оно возникает только при низкой температуре (90 К и ниже или при комнатной температуре, но при очень высокой плотности возбуждения).

Выбор условий проведения процесса прокаливания

Важнейшими параметрами процесса синтеза люминофоров являются температура и время прокаливания шихты. Они выбираются из соображений полноты прохождения твердофазных реакций и получения люминофора заданного гранулометрического состава. В случае, если одновременно протекают синтез люминофорного основания и люминофора (люминесцентные соединения кислородных кислот), активирующие добавки образуют, как правило, смешанные кристаллы с основанием. Эти люминофоры выдерживают последующее

механическое измельчение без значительного ухудшения люминесцентных свойств, и поэтому время прокаливания выбирается из соображений полноты прохождения реакций.

Иначе обстоит дело с люминофорами типа сульфидов цинка, обладающих сильным трибогашением. Трибогашение сопровождается для ZnS:Cu и ZnS:Ag визуальным потемнением порошка вследствие выделения в отдельную фазу сульфидов меди и серебра, так что при размоле ZnS-люминофоров происходит разрушение центров свечения. Для исключения измельчения важно получать эти люминофоры с требующимся зерном уже при синтезе.

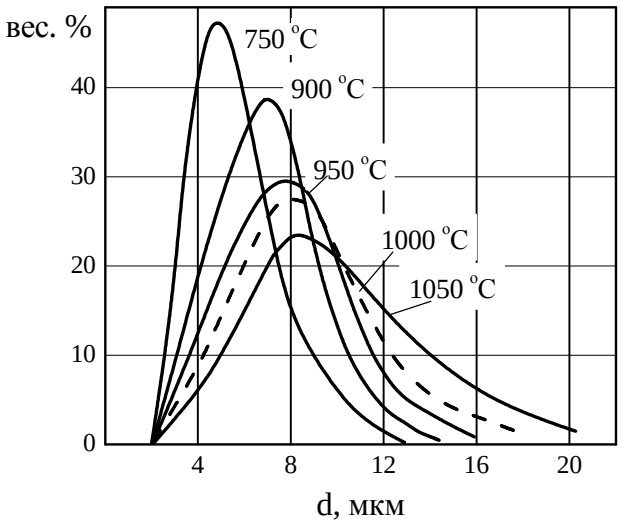


Рис. 4. Распределение зерен по линейному размеру в люминофорах ZnS:Ag, обработанных $CH_3COOH + NH_4Cl$ и прокаленных с 2% NaCl при указанных температурах в течение 30 мин.

Средний диаметр частиц ZnS-люминофоров зависит от температуры и времени синтеза следующим образом:

$$d_{ср} = A\sqrt{t}\, e^{-\frac{E}{kT}}, \qquad (2)$$

где $d_{ср}$ – диаметр частиц люминофора, T – температура синтеза, t – время синтеза, E – энергия активации, A – константа.

Анализ данного выражения и зависимостей, представленных на рис. 4-6, подтверждает, что основную роль в росте кристаллов при синтезе цинк – сульфидных люминофоров играет температура прокаливания, а не время выдержки люминофора при прокалке.

Поэтому при необходимости получения мелкозернистых люминофоров следует выбрать для прокалки минимальную температуру, обеспечивающую образование центров свечения в разумное время. При необходимости получения люминофора с небольшим содержанием очень мелких зерен выгоднее повысить температуру, сохранив время равным необходимому для прогрева всей массы люминофора, а не увеличивать длительность прокалки при той же температуре.

Выбор значения температуры прокаливания определяется не только необходимым размером кристаллов получаемого люминофора, но и интенсивностью его свечения, а также длительностью послесвечения.

Сульфид цинка кристаллизуется в двух модификациях: сфалеритной и вюрцитной. Сфалеритная модификация имеет

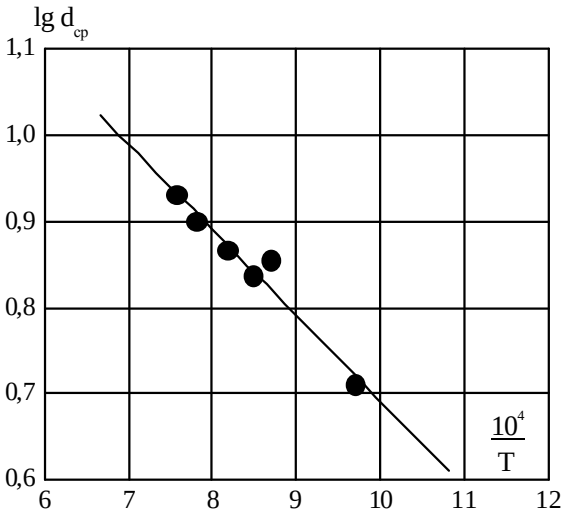


Рис. 5. Зависимость среднего линейного размера зерен от температуры прокалки для ZnS:Ag люминофоров.

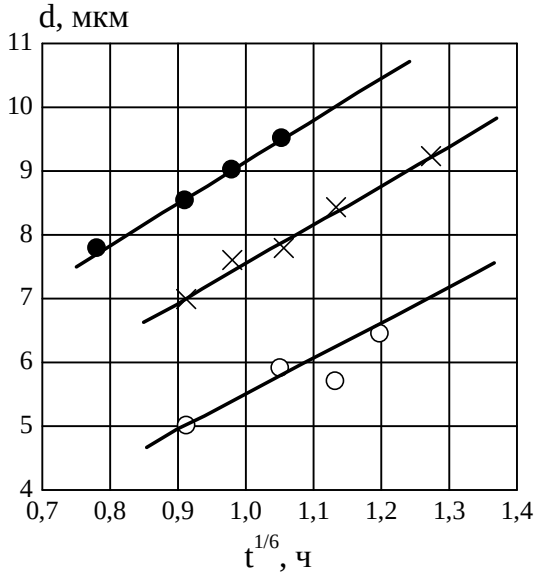


Рис. 6. Зависимость среднего линейного размера зерен от времени прокалки для ZnS:Ag-люминофоров.

плотнейшую кубическую упаковку, вюрцитная – плотнейшую гексагональную упаковку. Структура свежеосажденного ZnS является сфалеритной, которая, к сожалению, имеет плохую светимость. Но при температурах выше 1100 °С, начинается более менее умеренное образование кристаллов вюрцита, обладающего после активации длительным послесвечением. И чем выше температура, тем больше по размеру образуются вюрцитовые кристаллы, тем выше светимость получаемого люминофора.

Порядок выполнения работы

Оборудование и реактивы:

- сульфид цинка и сульфид кадмия марки д/л,
- раствор плавня,
- раствор активатора,
- 2-3 колбы на 100 мл, пипетки объемом на 5, 10, 20 мл,
- чашка Петри, часовое стекло, стеклянная лопаточка, ступка с пестиком,
- кварцевая трубка или тигель.

Как уже отмечалось выше, проникновение в кристаллы люминофора примесей может существенно изменить его свойства. Особенно чувствительны к влиянию примесей цинксульфидные люминофоры. Количество загрязнений, которое может испортить люминофор, в этом случае составляет величину порядка $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$г на 1 г люминофора. Это необходимо помнить при выполнении работы, в одну из задач которой входит и освоение приемов синтеза,

обеспечивающих указанную степень чистоты.

Прежде всего, перед тем как приступить к выполнению работы, необходимо приготовить рабочую посуду, которая должна быть закреплена за определенной операцией, определенным материалом и тщательно вымыта. Вся посуда, предназначенная для работы с люминофором, отмывается вначале соляной кислотой, затем водопроводной водой, после чего промывается дистиллированной и бидистиллированной водой. Стеклянные лопаточки, фарфоровые ступки, чашки Петри, кварцевые пробирки высушиваются в сушильном шкафу, завернутыми в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли.

1. *Приготовление шихты.* Изготовление люминофора начинается с приготовления шихты, которая состоит из основного вещества, плавня и активатора. Отвесить в чашку Петри с точностью до 0,01 г 2 г сульфида цинка д/л или смеси сульфида цинка и сульфида кадмия в заданном процентном соотношении и в том же количестве. Исходя из концентрации раствора плавня, отмерить такой объем раствора, в котором содержится весовое количество хлористого натрия, составляющее 4% от веса сульфида. Раствор слить в чашку Петри, прибавить туда же раствор активатора и массу тщательно перемешать.

2. *Приготовление раствора активатора.* Предварительно, исходя из заданного состава люминофора, следует рассчитать количество соли соответствующего металла, необходимого для активации 2 г сульфида цинка или смеси сульфидов цинка и кадмия. Затем из имеющегося в лаборатории раствора соли этого металла приготовить раствор такой концентрации, в 2-3 мл которого и содержалось бы количество металла, требуемое для получения люминофора заданного состава, отмерить точный объем этого раствора и добавить его в шихту.

3. *Термическая обработка шихты.* Чашка с влажной шихтой, содержащей плавень и активатор, ставится в сушильный шкаф и прогревается при температуре 105-110 °С. Во время сушки чашка с шихтой должна быть завернута в фильтровальную бумагу для предохранения от пыли. Шихту в период высушивания нужно периодически перемешивать. Если продукт пылит, то сушка закончена. По окончании высушивания и охлаждения препарат переносится в чистую фарфоровую ступку и тщательно растирается. Растертую шихту помещают в кварцевую пробирку, уплотняют, постукивая пробиркой по столу, и помещают ее в печь, заранее разогретую до 800-850 °С, выдерживая препарат при этой температуре 20-30 минут. После окончания прокалки кварцевую пробирку вынимают и охлаждают на воздухе. Затем люминофор высыпают на фильтровальную бумагу и под

УФ излучением производится его отборка: при помощи скальпеля снимаются загрязненные поверхностные части люминофора, отличающиеся по цвету, яркости от основной массы. Центральную, равномерно светящуюся часть осторожно раздавливают стеклянной палочкой и переносят годный люминофор в пробирку, делают на ней этикетку с указанием состава люминофора, температуры и времени прокалки, даты изготовления и фамилии студента.

4. *Приготовление образцов для спектрального исследования.* Небольшое количество люминофора 50-100 мг (не взвешивать), полученных в результате синтеза, а также заводского производства – по указанию преподавателя – помещают на полученные у лаборанта стеклянные экранчики (10×20 мм). Смачивают каждый из них несколькими каплями дистиллированной воды, аккуратно гомогенизируют стеклянной палочкой и образовавшуюся пасту по возможности равномерно распределяют по всей площади экранчика. Получив гладкий ровный слой люминофора, подсушивают его на воздухе и помещают экранчик на вращающийся столик спектральной установки люминесцирующим слоем вверх. Дальнейшую работу производят на спектральной установке, описание которой приведено ниже.

Фотометр для исследования спектров люминесценции

Фотометр предназначен для измерения интенсивности свечения люминофора в узких спектральных интервалах, заключенных в диапазоне от 400 до 630 нм, т.е. от фиолетового до красного. Это позволяет построить спектры люминесценции, сравнить интенсивность свечения различных образцов, рассчитать координаты цветности излучения люминофоров.

Фотометр (рис. 7) включает следующие основные узлы:

I. ультрафиолетовый осветитель (УФО) с блоком питания;
II. вращающийся столик-держатель образцов с фокусирующей системой;
III. стандартный монохроматор МУМ;
IV. узел приемника излучения;
V. электронный блок.

I. УФО с блоком питания

1 – источник питания,
2 – корпус УФО,
3 – люминесцентная лампа,
4 – «черный фильтр», пропускающий УФ-область.

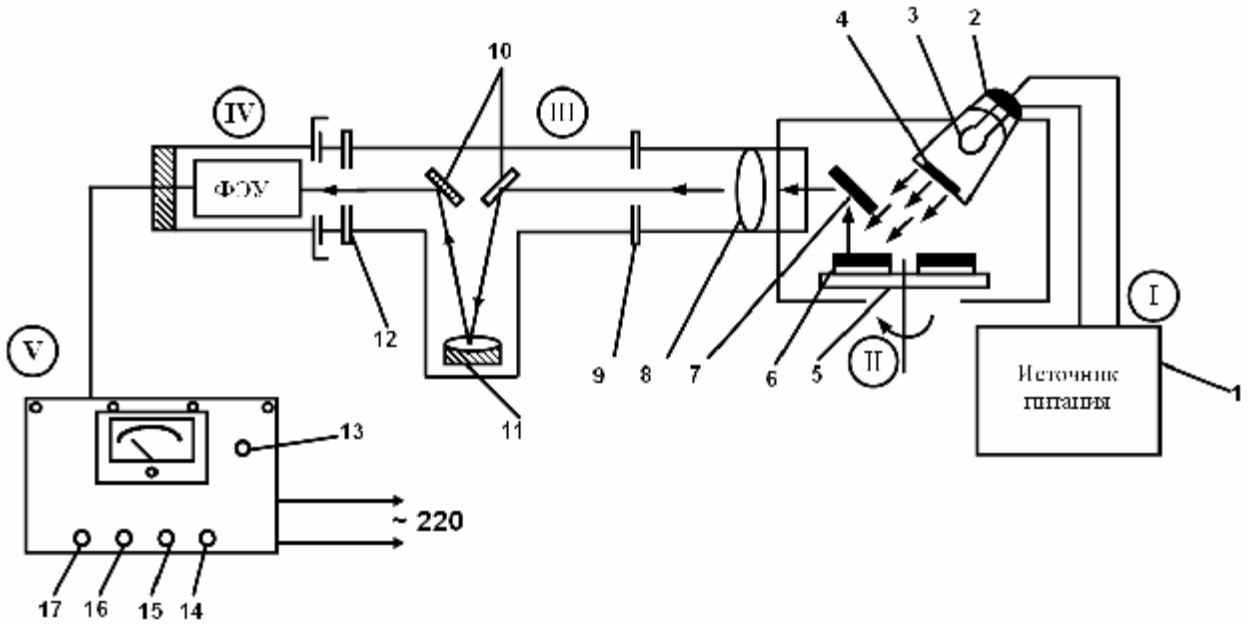


Рис. 7. Общая схема фотометра.

II. Вращающийся столик с фокусирующей системой

5 – столик,
6 – люминесцирующий образец,
7 – зеркальце,
8 – конденсорная линза.

III. Монохроматор МУМ

9 – входная щель,
10 – плоские зеркала,
11 – дифракционная решетка
12 – выходная щель.

IV. Узел приемника излучения

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

V. Электронный блок с измерительным прибором

13 – тумблер включения сети,
14 – установка нуля,
15 – компенсатор темнового тока,
16 – переключатель чувствительности,
17 – регулятор напряжения ФЭУ.

Осветитель, конструктивно выполненный в виде фары (*2*), снабжен специальной люминесцентной лампой (*3*), излучающей как в видимой, так и преимущественно в ближней ультрафиолетовой областях спектра. С целью «вырезания» видимого участка, в осветитель введен так называемый «черный фильтр» (*4*), имеющий максимум пропускания в области 360 нм и практически непрозрачный для видимого спектра. Лампа работает от специального блока питания (*1*).

Столик (*5*), благодаря вращению вокруг вертикальной оси, позволяет проводить спектральные измерения параллельно нескольких образцов (*6*) размером 10×20 мм. Для надежной воспроизводимости положения каждого из образцов столик снабжен легким фиксатором, действие которого можно ощутить при поворачивании его в пределах 10-15°. Свет люминесценции зеркальцем (*7*) направляется на фокусирующую линзу (*8*).

Монохроматор имеет оптическую систему, отлаженную для измерений. Излучение от люминофора через конденсорную линзу (*8*) попадает на входную щель (*9*) и посредством зеркала (*10*) заполняет вогнутую дифракционную решетку (*11*), которая выполняет роль фокусирующего и диспергирующего элемента. Дифрагированное решеткой излучение направляется в выходную щель (*12*).

В монохроматоре применена вогнутая дифракционная решетка с переменным шагом нарезки и криволинейными штрихами, что позволяет значительно компенсировать расфокусировку и другие аберрации.

Приемник монохроматического света в описываемой установке представляет собой фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с плоским торцевым фотокатодом и многокаскадной вторично-электронной умножительной системой. Во избежание засветки ФЭУ посторонним светом, входную часть монохроматора и весь блок ФЭУ рекомендуется закрывать темной плотной тканью.

Электронный блок включает в себя устройство, позволяющее достигать указанные выше цели, то есть высоковольтный регулируемый стабилизированный выпрямитель, а также усилитель постоянного тока, поскольку падающий на фотокатод ФЭУ световой поток имеет очень малую интенсивность и электрический сигнал, получаемый на выходе ФЭУ, требует дополнительного усиления. Управление блоком несложно и сводится по существу к манипулированию двумя ручками: «компенсатор темнового тока» и «переключатель чувствительности».

Ручку «напряжение ФЭУ» рекомендуется **не трогать**.

Порядок регистрации спектров люминесценции

1. Установить экранчики с люминофорным покрытием в пазы вращающегося столика.

Не следует устанавливать образцы слишком близко друг к другу во избежании получения суммарного излучения нескольких образцов.

Целесообразно исследовать одновременно не более 4 образцов.

2. Включить тумблер блока питания ультрафиолетовой лампы и повернуть столик так, чтобы первый образец оказался точно под лампой.

3. Установить переключатель чувствительности электронного блока в положение «×I», включить тумблер «сеть» для 5-7 минутного прогрева блока и через 20-30 секунд компенсатором темнового тока установить стрелку прибора на нуль.
4. Установить с помощью ручки на лицевой стороне монохроматора длину волны 400 нм и сделать отсчет по прибору для данного люминофора.
5. Повернуть столик так, чтобы следующий образец оказался точно под лампой и записать показания для данного люминофора.
6. Установить следующую длину волны (например, 410 нм) и измерить интенсивность свечения всех образцов люминофоров так, как это изложено выше.

По окончании измерений отключить высокое напряжение, выключить тумблер «сеть» электронного блока, выключить блок питания ультрафиолетовой лампы и аккуратно удалить со столика все исследованные образцы.

Расчет координат цветности по спектрам люминесценции

Определение координат цветности в той или иной колориметрической системе (RGB, XYZ или любой другой, например, ABC, базирующейся на каких-либо трех линейно независимых цветах A, B и C) в принципе совершенно идентично и связано с нахождением координат цветности суммы спектральных цветов, образующих цвет свечения, характеризуемый данным контрольным спектром.

Действительно, поскольку любое сложное излучение в отличие от спектрального (монохроматического), определяемого лишь длиной волны, характеризуется некоторым распределением энергии по спектру, задаваемым в большинстве случаев спектром излучения, то его можно представить как сумму отдельных монохроматических излучений.

Вместе с тем, каждый монохроматический цвет (M) в рамках той или иной колориметрической системы описывается совершенно однозначно на основе тех трех цветов (XYZ), которые приняты в данной системе в качестве основных.

$$M = x \cdot X + y \cdot Y + z \cdot Z,$$

где x, y, z – координаты цветового графика (рис. 8), всегда положительны и подчиняются условию $x + y + z = 1$, которое позволяет перейти от объемного тела цветов к плоскости.

Любой цвет (т. M, рис. 8) задается двумя параметрами: цветовым тоном или тональностью, определяемым преобладающей длиной волны излучения (т. N, рис. 8) и насыщенностью, определяемую чистотой цвета (соотношением отрезков CN и CM в %).

Рис. 8. Цветовой график системы XYZ.

Чтобы определить цветовую тональность т.М, необходимо соединить ее с опорной точкой С и провести линию до пересечения цветового графика. Опорная точка цветового графика С соответствует белому цвету (x_C = 0,310 y_C = 0,316). При определении насыщенности цвета необходимо учитывать, что если CN = CM, то насыщенность 100%, если CM = 0, то насыщенность 0%.

Для определения координат цветности конкретного люминофора в каждой колориметрической системе введены так называемые функции смешения (или кривые смешения), из которых можно легко узнать, в каких соотношениях следует смешать основные для данной колориметрической системы цвета, чтобы получить любой спектральный (монохроматический) цвет с данной длиной волны.

Для удобства пользования ими при расчетах весь видимый диапазон длин волн от 380 до 770 нм разбит на небольшие (5-20 нм) интервалы и соответствующие множители («удельные ординаты кривых смешения») сведены в таблицу. Для колориметрической системы XYZ МОК (1931 г.) значения ординат кривых смешения цветов представлены в таблице 1.

Спектр излучения, координаты цветности которого надлежит рассчитать, разбивается соответственно на интервалы 5-20 нм и для каждой длины волны в начале избранных интервалов измеряется ордината, соответствующая интенсивности излучения (в произвольном масштабе) при этой длине волны (P_λ). Для каждой длины волны получают произведение удельной ординаты смешения (из таблицы) и

ординаты из спектра $X_\lambda \cdot P_\lambda$, а затем их суммируют по всем длинам волн: $\Sigma(X_\lambda \cdot P_\lambda)$. Аналогично получают произведения $Y_\lambda \cdot P_\lambda$ и $Z_\lambda \cdot P_\lambda$, а также суммы $\Sigma(Y_\lambda \cdot P_\lambda)$ и $\Sigma(Z_\lambda \cdot P_\lambda)$.

Таблица 1

Удельные ординаты кривых смешения колориметрической системы XYZ

Длина волны, нм	Удельные ординаты			Длина волны, нм	Удельные ординаты		
	X_1	Y_1	Z_1		X_1	Y_1	Z_1
380	0,0014	0,0000	0,0065	570	0,7621	0,9520	0,0021
390	0,0042	0,0001	0,0201	580	0,9163	0,8700	0,0017
400	0,0143	0,0004	0,0679	590	1,0263	0,7570	0,0011
410	0,0435	0,0012	0,2074	600	1,0622	0,6310	0,0008
420	0,1344	0,0040	0,6456	610	1,0026	0,5030	0,0003
430	0,2839	0,0116	1,3856	620	0,8544	0,3810	0,0002
440	0,3483	0,0230	1,7471	630	0,6424	0,2650	0,0000
450	0,3362	0,0380	1,7721	640	0,4479	0,1750	0,0000
460	0,2908	0,0600	1,6692	650	0,2835	0,1070	0,0000
470	0,1954	0,0910	1,2876	660	0,1649	0,0610	0,0000
480	0,0956	0,1390	0,8130	670	0,0874	0,0320	0,0000
490	0,0320	0,2080	0,4652	680	0,0468	0,0170	0,0000
500	0,0049	0,3230	0,2720	690	0,0227	0,0082	0,0000
510	0,0093	0,5030	0,1582	700	0,0114	0,0041	0,0000
520	0,0633	0,7100	0,0782	710	0,0058	0,0021	0,0000
530	0,1655	0,8620	0,0422	720	0,0029	0,0010	0,0000
540	0,2904	0,9540	0,0203	730	0,0014	0,0005	0,0000
550	0,4334	0,9950	0,0087	740	0,0007	0,0003	0,0000
560	0,5945	0,9950	0,0039	750	0,0003	0,0001	0,0000

Координаты цветности при этом получаются элементарным подсчетом:

$$x = \frac{\sum X\lambda \cdot P\lambda}{\sum X\lambda \cdot P\lambda + \sum Y\lambda \cdot P\lambda + \sum Z\lambda \cdot P\lambda};$$

$$y = \frac{\sum Y\lambda \cdot P\lambda}{\sum X\lambda \cdot P\lambda + \sum Y\lambda \cdot P\lambda + \sum Z\lambda \cdot P\lambda};$$

$$z = \frac{\sum Z\lambda \cdot P\lambda}{\sum X\lambda \cdot P\lambda + \sum Y\lambda \cdot P\lambda + \sum Z\lambda \cdot P\lambda}.$$

В условиях нашей лаборатории спектры, полученные на спектральной установке, базирующейся на монохроматоре МУМ, перед проведением расчетов координат цветности требуют некоторой корректировки. Это связано с тем, что в качестве фотоприемника в установке использован фотоэлектронный умножитель, фотокатод

которого имеет разную чувствительность в различных участках спектра. В синей и сине-зеленой областях корректировка не требуется и ординаты (P_λ) из полученного на нашей установке спектра при подсчете следует умножить на удельные ординаты X_λ, Y_λ и Z_λ без изменения.

Для длин волн, больших 500 нм, ординаты спектра следует умножить на поправочный коэффициент, взятый из следующей таблицы:

Таблица 2

l, **нм**	***K***	l, **нм**	***K***	l, **нм**	***K***
500	1,00	570	0,45	640	0,14
510	0,96	580	0,38	650	0,12
520	0,89	590	0,32	660	0,10
530	0,80	600	0,27	670	0,09
540	0,71	610	0,23	680	0,08
550	0,62	620	0,20	690	0,07
560	0,53	630	0,17	700	0,06

Поскольку измерения обычно производятся сразу для нескольких образцов, первичную запись данных следует вести по такой форме:

Длина волны, нм	Показания прибора, мкА		
	1 образец	2 образец	3 образец

По этим данным строятся спектры люминесценции, либо в координатах $I = f(\lambda)$, либо в виде нормированного спектра $I/I_{max} = f(\lambda)$. При этом разные «выбросы» и «провалы» тока на отдельных длинах волн можно не принимать во внимание, а вычертить спектр плавными линиями. При расчете координат цветности полезно занести данные по другой форме:

№ п/п	λ, нм	*I*, мкА	*K*	Удельные координаты			Произведения		
				X_λ	Y_λ	Z_λ	$X_\lambda \cdot P_\lambda$	$Y_\lambda \cdot P_\lambda$	$Z_\lambda \cdot P_\lambda$
							$\Sigma(X_l \cdot P_l)$	$\Sigma(Y_l \cdot P_l)$	$\Sigma(Z_l \cdot P_l)$

Полученные, как это было указано выше на основе этих сумм, значения координат цветности наносятся на цветовой график системы XYZ и определяются цветовой тон и насыщенность данного цвета.

Контрольные вопросы

1. Люминесценция и люминофоры: понятие, классификация.
2. Механизмы люминесценции.
3. Спектральный состав люминофоров.
4. Основы синтеза люминофоров.
5. Выбор условий проведения синтеза люминофоров.
6. Количественное определение цвета.

Лабораторная работа 11

Изготовление и испытание оксидного катода

Цель работы: ознакомление с технологией производства оксидного катода; получение работоспособного катода и исследование его свойств.

Теоретические сведения

Оксидный катод – наиболее экономичный и дешевый из всех типов термоэлектронных катодов – используется традиционно в приемно-усилительных лампах и электронно-лучевых трубках. В приборах СВЧ он прочно удерживает позиции в мощных импульсных клистронах и лампах бегущей волны (ЛБВ) с отбором импульсного тока до 5 А/см^2 в течение более 10 тысяч часов, в ЛБВ для спутников связи – с отбором тока до 0,15 А/см^2 в течение 100 тысяч часов.

Эмиссионная характеристика оксидного катода

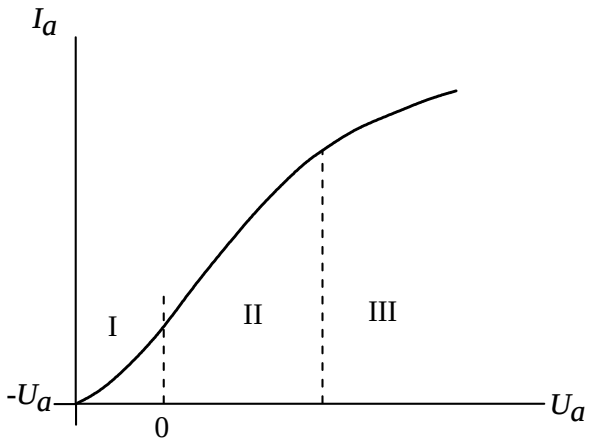


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика диода с оксидным катодом: I – участок начальных токов; II – область пространственного заряда; III – область насыщения тока.

На рис. 1 представлена вольт-амперная характеристика диода с оксидным катодом, которая имеет три участка.

На участке начальных токов величина тока экспоненциально возрастает по мере уменьшения тормозящего поля:

$$I_a = I_0 e^{-\frac{eU_a}{kT}}.$$

При $U_a = 0$, $e^{-\frac{eU_a}{kT}} = 1$, $I_a = I_0$.

Ток анода при отсутствии внешнего напряжения должен бы равняться току насыщения эмиссии. Однако в случае оксидного катода на величину начальных токов большое влияние оказывает контактная разность потенциалов $\varphi_a - \varphi_к$, так как работа выхода электронов для оксидного катода (1,2-1,4 эВ) всегда значительно меньше, чем работа выхода металлического анода.

$$I_a = I_0 e^{-\frac{[eU_a + (\varphi_a - \varphi_к)]}{kT}} = AT^2 e^{-\frac{\varphi_a + eU_a}{kT}},$$

где A – эмиссионная характеристика материала, φ_a, $\varphi_к$ – работа выхода электронов из материала анода и катода, соответственно.

Из этого выражения следует, что если даже анодное напряжение

будет отсутствовать ($U_a = 0$), между анодом и катодом будет действовать тормозящее электрическое поле, препятствующее движению электронов к аноду. Для нейтрализации этого поля на анод потребуется подать положительное анодное напряжение. В результате, величина тока в области начальных токов зависит от работы выхода анода, которая, в свою очередь, является весьма изменчивой величиной. Она меняется во время работы за счет испарения бария из оксида и конденсации продуктов испарения катода на холодном аноде.

Второй участок вольт-амперной характеристики соответствует режиму пространственного заряда и описывается законом «трех-вторых» (G – первеанс диода):

$$I_a = GU_a^{3/2}.$$

На вольт-амперной характеристике диода с оксидным катодом (рис. 1) не наблюдается резко выраженного участка насыщения в отличие от металлических катодов. Величина тока продолжает расти с увеличением напряжения анода и после того, как исчезнет пространственный заряд, что связано с «сильным» по сравнению с металлическими катодами проявлением эффекта Шоттки, сущность которого состоит в том, что внешнее ускоряющее поле понижает потенциальный барьер на поверхности катода, понижает работу выхода и, соответственно, увеличивает эмиссию. Ускоряющее поле проникает внутрь пор оксидного покрытия, а также внутрь кристаллов оксида, т.к. в отличие от металлов оксид не является экраном от воздействия электрического поля. При этом эффективная эмитирующая поверхность катода увеличится, т.к. эмиссия электронов будет осуществляться с поверхности зерен оксида не только обращенной в сторону анода, но и с поверхности, которая находится внутри пор. Проникновение поля внутрь эмиссионно-активного вещества вызывает увеличение энергии электронов, находящихся на локальных донорных уровнях, что приводит к понижению работы выхода электрона.

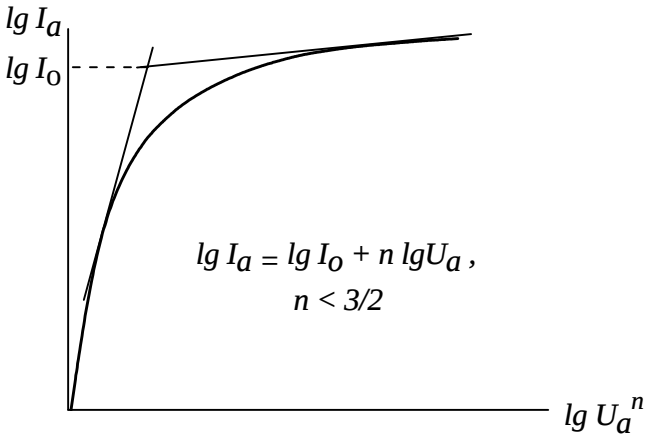


Рис. 2. Схема графического приведения тока насыщения к нулевому полю.

Благодаря аномально большому значению эффекта Шоттки, у оксидного катода принято оценивать эмиссию оксидного катода по току насыщения, приведенному к нулевому полю (рис. 2).

Приготовление карбонатной суспензии и нанесение покрытия на керн катода

Рецептура карбонатных суспензий для оксидных катодов подбирается в зависимости от типа прибора, требований к покрытию, способа нанесения (таблица). В состав таких суспензий, наряду с карбонатами щелочно-земельных металлов (ЩЗМ), входят органические растворители, играющие роль жидкой среды и пластификаторов, а также биндеры (клеящие связующие вещества).

Таблица

Рецептура карбонатных суспензий для нанесения покрытий методом пульверизации

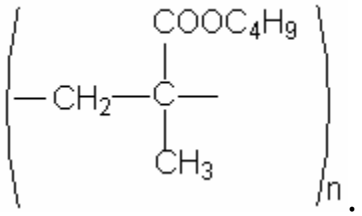
Номер суспензии	Масса карбоната, г	Объем жидкостей, см^3			
		метанол	диэтилоксалат	изоамилацетат	биндер
1	4500 (КНД-1)	2700	360	-	5000 (1)
2	4500 (КНД-1)	-	-	1980	2520 (2)
3	4500 (КТА-1-4)	-	-	1980	2520 (2)

Примечание: Биндер 1 - на основе коллоксилина; биндер 2 - на основе ПБМА.

В качестве растворителей используют этиловый и метиловый спирты, ацетон, амилацетат. Роль пластификаторов выполняют диэтилоксалат, дибутилфталат, этиленгликоль – жидкости с высокой температурой кипения и относительно большой вязкостью. Пластификаторы увеличивают пластичность покрытия и замедляют скорость его высыхания, что уменьшает усадку и отслаивание покрытия от керна при высыхании. Связующие вещества вводятся в суспензию с целью прочного прикрепления покрытия к керну катода и хорошего сцепления частиц карбонатов ЩЗМ друг с другом. Наличие таких веществ способствует сохранению геометрических размеров покрытия с момента его нанесения до превращения карбонатов в оксиды ЩЗМ при последующей вакуумно-термической обработке, когда в результате спекания происходит упрочнение покрытия.

В качестве связующих веществ чаще используют растворы коллоксилина в изоамилацетате. Коллоксилины – эфиры азотной кислоты и хлопковой целлюлозы. Обычно используют коллоксилин состава $C_6H_6O_3(ONO_2)_2$ с содержанием азота 12,5%. В производственных условиях приготовление биндеров производится путем растворения коллоксилина в изоамилацетате в стеклянных бутылях при вращении в течение 24 часов (на 1 г коллоксилина берут 33 мл изоамилацетата). После фильтрования контролируют качество биндера путем измерения его вязкости (по времени истечения определенного объема из калиброванной пипетки при известной температуре). Азотнокислые эфиры целлюлозы являются взрывчатыми

веществами, и это обстоятельство, в частности, затрудняет их использование. В последнее время все чаще используют безопасные в обращении полимеры, например, полибутилметакрилат - $[C_8H_{14}O_2]_n$ или



Биндер готовят путем растворения полибутилметакрилата (ПБМА) в изоамилацетате ($C_7H_{14}O_2$) (из расчёта 1 г ПБМА на 31,5 мл $C_7H_{14}O_2$).

Карбонатное покрытие должно быть однородным по толщине, плотности, шероховатости, иметь прочное сцепление с керном, обеспечивать достаточно высокую тепло- и электропроводность на границе с керном и не содержать примесей. При плохом контакте оксидного слоя с керном катода, малой тепло- и электропроводности оксидного слоя наблюдается искрение – пробой между катодом и анодом с разрушением части оксидного покрытия.

Для нанесения карбонатных покрытий на керны катодов применяют различные методы, а именно пульверизация, электрофорез, объемная печать, пленочный метод, плазменное напыление.

Вакуумная обработка катода в разборной диодной лампе

Одним из завершающих этапов в изготовлении электровакуумных приборов является откачка. Под откачкой ЭВП понимают процесс удаления как свободных (заполняющих свободное пространство прибора), так и связанных (сорбированных оболочкой и деталями) газов. Обычно сначала удаляют свободные газы, далее подвергают обезгаживанию оболочку и детали прибора, затем разлагают катодное покрытие. С целью ускорения газовыделения из оболочки и деталей их нагревают (обычно до температур, превышающих рабочие). Тем не менее, связанные газы удаляются довольно медленно: от нескольких минут до нескольких часов. Причем их количество бывает в 10-20 раз меньше, чем количество газов, удаляемых из свободного пространства, т.е. удаляется лишь незначительная часть связанных газов (в основном из поверхности и из приповерхностного слоя), что, тем не менее, приводит к снижению скорости газовыделения в готовом работающем приборе до уровня скорости поглощения газов геттером.

Термическую обработку катодов ЭВП широкого применения в ходе откачки обычно проводят быстро (десятки секунд) и при возможно более высоких температурах (ток накала подогревателя может быть на 40% выше рабочего). Катоды ЭВП повышенной долговечности

обрабатывают более продолжительное время (минуты), постепенно (ступенчато) повышая ток накала подогревателя и при меньших температурах.

При подаче тока накала на подогреватель катода и подъеме температуры сначала происходит термическое разложение сухого вещества биндера (его в катодном покрытии около 2% по массе).

При дальнейшем подъеме температуры катода происходит разложение карбонатов ЩЗМ до оксидов и углекислого газа:

$$MeCO_3 = MeO + CO_2.$$

Индивидуальные карбонаты ЩЗМ полностью разлагаются (равновесное давление углекислого газа достигает 760 мм рт. ст.) при следующих температурах:

$CaCO_3$ – 845-865 °С;
$SrCO_3$ – 1211 °С;
$BaCO_3$ – 1454 °С.

В условиях откачки карбонаты ЩЗМ начинают заметно диссоциировать при меньших температурах: $CaCO_3$ – 515 °С; $SrCO_3$ – 705 °С; $BaCO_3$ – 790 °С. Максимальное газовыделение в ходе термического распада этих карбонатов наблюдается соответственно при следующих температурах: 650, 870, 980 °С. Вероятно, температуру 980 °С можно считать наиболее разумным верхним пределом при термической обработке карбонатных покрытий, так как она характеризует интенсивное разложение самого термостойкого карбоната в покрытии – $BaCO_3$. При этой температуре произойдет довольно быстро полное разложение всех карбонатов ЩЗМ. Так как один из продуктов реакции (углекислый газ) удаляется в ходе откачки, то нет необходимости доводить температуру катода до 1454 °С.

В ходе термического разложения карбонатного покрытия до оксидов происходит его усадка до 30% от первоначального объема, поэтому при быстром подъеме температуры возможно растрескивание и отслаивание покрытия от керна катода.

При разложении карбонатного покрытия возможен процесс:

$$C + CO_2 = 2CO,$$

образующийся при этом газообразный оксид углерода является хорошим восстановителем оксида бария.

Уже в ходе вакуумно-термической обработки катода (без токоотбора) происходит частичное активирование оксидного катода и еще до тренировки ЭВП (в ходе тренировки процесс активирования завершается) катод обычно дает ток эмиссии не менее 40% от номинального (рабочего).

Тренировка и испытание катода в диодной лампе

Тренировкой называется заключительная технологическая операция изготовления прибора, когда между электродами подают напряжения, обеспечивающие улучшение и стабилизацию параметров, повышение надежности и долговечности прибора. Процесс тренировки можно проводить либо в конце откачки, либо после отпайки прибора.

Тренировка обычно состоит из двух этапов:

1 этап. *Окончательное активирование катода*. Катод нагревают постепенно (ступенчато) до температуры на 30-40% (800-1000 °С) выше рабочей температуры катода. При этом в катоде происходят физико-химические процессы формирования структуры оксидного слоя, образования в толще катода свободного бария и его диффузия на поверхность.

Оптимальная температура окончательного активирования тем ниже, чем меньше давление остаточных газов в приборе. При температурах активирования выше оптимальной начинается интенсивное испарение бария и оксидов ЩЗМ с катода и напыление их на электроды и изоляторы прибора.

2 этап. *Стабилизация параметров и характеристик прибора*. Катод нагревают до температуры на 10-20% выше рабочей температуры, а на электроды подаются экспериментально подобранные положительные относительно катода потенциалы. При этом происходит интенсивный отбор тока с катода, вызывающий электронную бомбардировку электродов прибора и их обезгаживание; диссоциацию и ионизацию молекул остаточных газов быстролетящими электронами; электролитическое разложение оксидов ЩЗМ в оксидном покрытии.

Полностью отактивированный слой (ОС) обычно имеет пористую шероховатую внешнюю (эмиссионную) поверхность (рис. 3). В катодах с активными кернами в результате химических реакций с присадками на границе оксидный слой – керн образуется тонкий запорный слой (ЗС) – полупроводниковая прослойка, которая, несмотря на малую толщину (не более 0,1 мкм), обладает значительно большим сопротивлением, чем оксидный слой.

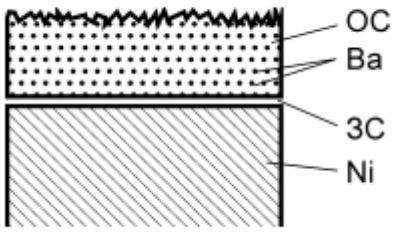


Рис. 3. Структура оксидного катода.

Активированный оксидный слой является реакционноспособной системой, чувствительной к микроколичествам посторонних веществ. Обычно при взаимодействии активированного оксидного слоя с остаточными газами (O_2, CO_2, H_2O и др.) происходит существенное уменьшение термоэлектронной эмиссии и отравление

катода. Отравление может быть обратимым и необратимым, оно зависит от давления и состава остаточных газов, температуры.

Процесс изготовления ЭВП в производстве обычно завершается их испытаниями либо их заменяет *третий этап тренировки* – активный прогон приборов при подаче на электроды предельно допустимых рабочих напряжений. Это позволяет провести окончательную стабилизацию параметров и характеристик приборов и отбраковать потенциально ненадежные приборы.

Порядок выполнения работы

Оборудование и реактивы:

- стакан на 50 мл,
- стеклянная палочка,
- смесь карбонатов бария, стронция, кальция,
- биндер,
- КПУ (катодно-подогревательный узел, рис. 4).

1. *Приготовление карбонатной суспензии.* По усмотрению преподавателя можно использовать готовые (заводские) смеси карбонатов или приготовить самостоятельно (см. лабораторная работа 6). В качестве биндера используется раствор ПБМА в изоамилацетате. Для приготовления суспензии в сухой стакан вносится навеска карбонатов ЩЗМ (в соотношении на 1 г карбоната ЩЗМ 1-1,5 $см^3$ биндера) и смешивается с биндером. Суспензия должна быть гомогенной, сметаноподобной.

2. *Нанесение суспензии на керн катода.* Используемые в лаборатории детали (ножка, КПУ) уже прошли все необходимые обработки еще в заводских условиях.

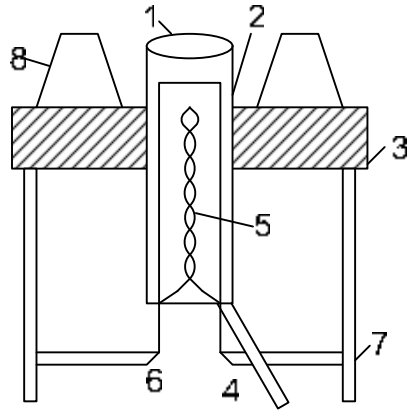


Рис. 4. Конструкция КПУ (возможно использование КПУ других типов): 1 – оксидное покрытие; 2 – трубочка с колпаком; 3 – керамическое основание; 4 – выводы катода; 5 – алундированный подогреватель; 6 – выводы подогревателя; 7 – держатели; 8 – выступы на керамическом основании.

Поэтому перед нанесением покрытия на керн катода следует его протереть этиловым спиртом (или окунуть несколько раз в спирт, не допуская попадания спирта внутрь трубки КПУ).

Перед нанесением покрытия необходимо взвесить собранную ножку с КПУ на аналитических весах (предварительно подсушив в сушильном шкафу). В условиях студенческой лаборатории при «единичном производстве» катодов целесообразней всего использовать метод намазывания. Для этого окунают заостренную спичку в суспензию и наносят капельку ее на торец катода при осторожном соприкосновении. В случае стекания суспензии на боковую поверхность трубки покрытие с этой поверхности счищают (лезвием бритвы) после сушки.

3. *Сушка покрытия.* КПУ с ножкой ставят (в вертикальном положении) в сушильный шкаф на несколько минут для сушки (при температуре 60-80 °С), при этом удаляются растворители и происходит закрепление карбонатного покрытия на керне. Далее необходимо осуществить контроль катода на привес покрытия на аналитических весах.

4. *Вакуумная обработка катода в разборной диодной лампе.* Откачка разборной лампы осуществляется на откачном посту, схема которого приведена на рис. 5.

КПУ, собранный на ножке, устанавливается в панельку (штырьки ножки – в отверстия панельки) с целью включения в электрическую схему для испытания катода на эмиссионную способность. С помощью шлифового соединения, надвигая колпак (с анодным выводом), изолируют систему от атмосферы.

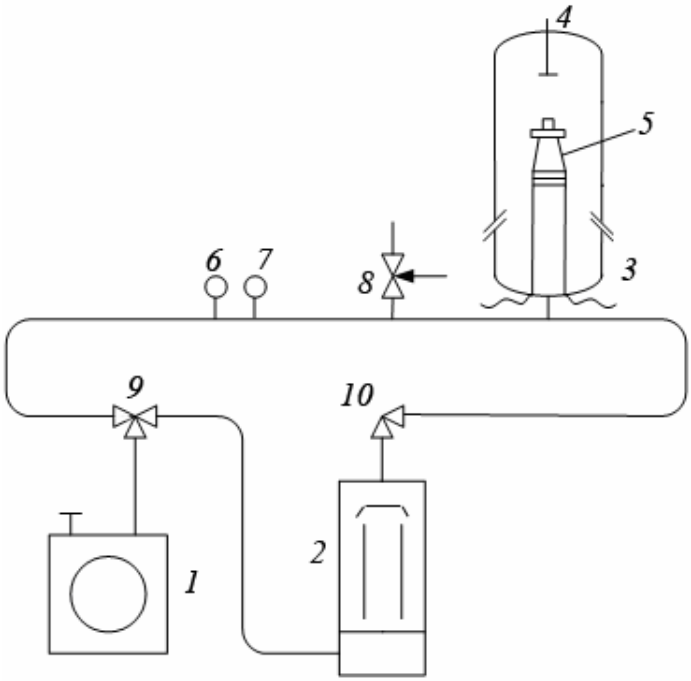


Рис. 5. Схема откачного поста для вакуумной обработки катода:
1 – вращательный масляный насос; 2 – пароструйный насос: 3 – разборная лампа; 4 – вывод анода; 5 – КПУ, собранный на ножке, панелька; 6 – ПМИ-2; 7 – ПМТ-2; 8 – кран для напуска воздуха; 9 – трехходовой кран; 10 – угловой кран.

Устанавливают краны в нужное положение: кран (8) закрыт, кран (10) открыт, кран (9) открыт на выхлоп пароструйного насоса. Включают вакуумметр (ВИТ), его термопарную часть. Включают вращательный масляный насос. По достижении в системе давления менее 0,1 мм рт. ст. (термоЭДС более 2 мВ) включают нагреватель пароструйного насоса, одновременно подают воду на охлаждение его корпуса. Через 15-25 минут насос начинает нормальную работу (давление будет резко уменьшаться; термоЭДС возрастет до 8-9 мВ).

Стеклянную оболочку разборной лампы нельзя нагревать в печи с целью обезгаживания из-за наличия шлифового соединения со смазкой. Поэтому удаление адсорбированных внутренними стеклянными поверхностями газов и паров производят за счет длительной откачки при комнатной температуре (контроль по давлению: термо-ЭДС остается неизменной 5-10 мин); обезгаживание деталей КПУ производится за счет их нагревания излучением с подогревателя в ходе вакуумно-термической обработки катода.

5. *Термическое испытание катода*. После достижения в разборной лампе минимального давления остаточных газов (10^{-3} мм рт. ст. или 10^{-1} Па) приступают к термической обработке катодного покрытия. С этой целью включают тумблер «Напряжение накала подогревателя катода», предварительно повернув до отказа влево ручку регулятора ($U_н$ = 0). После этого через равные промежутки времени (0,5 или 1 минуту) скачками повышают $U_н$ на 1 В (до 12-13 В). Одновременно наблюдают за изменениями давления. Перед тренировкой диодной лампы напряжение накала снижают до 6 В.

6. *Тренировка катода*. Принципиальная электрическая схема для тренировки изображена на рис. 6.

Предлагается тренировку вести в два этапа:

1. Активирование перекалом с токоотбором в течение 3-10 мин ($U_н$ = 10-12,5 В; U_a = 50-250 В);

Обычно нормальным (рабочим) напряжением накала катода считают $U_н$ = 6,3 В. Первый этап тренировки проводят следующим образом: устанавливают $U_н$ = 10 В; включают тумблер «высокое напряжение» и регулятором подают на анод напряжение U_a = 50 В; размыкая шунтирующий провод нажатием кнопки (3), измеряют анодный ток (I_a) с помощью микроамперметра. При этом сначала используют диапазон на 1000 мкА (переключатель (4) замкнут, и большая часть тока идет через сопротивление R = 20 Ом, так как сопротивление микроамперметра составляет 537 Ом). Затем повышают анодное напряжение скачками по 50 В и каждый раз фиксируют I_a (при

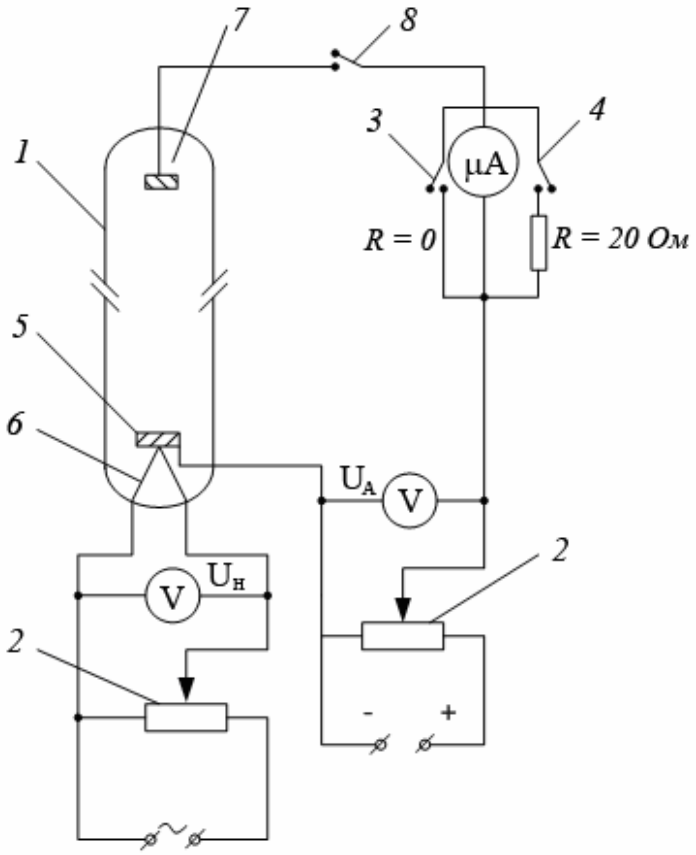


Рис. 6 Принципиальная электрическая схема для тренировки и измерения анодного тока диодной разборной лампы: 1 – разборная диодная лампа; 2 – регулятор напряжения; 3 – кнопка для включений микроамперметра; 4 – переключатель диапазонов измерения тока; 5 – оксидный катод; 6 – подогреватель катода; 7 – анод; 8 – тумблер для подачи напряжения на анод.

нажатии кнопки (4). Аналогичные операции производят при напряжениях накала 11 и 12 В.

2. Стабилизация параметров в течение 5-20 мин
($U_н$ = 7-7,5 В; U_a = 150 В).

Второй этап тренировки проводят при неизменных U_a = l50 В и $U_н$ = 7-7,5 В, измеряя анодный ток через минуту. Обычно на первом этапе тренировки эмиссионная способность катода растет, а на втором этапе несколько падает за счет отравления катода.

Внимание! Измерение тока эмиссии проводится в статическом режиме. Чтобы избежать перегрузки (перегрева) и отравления катода, напряжение на анод следует подавать **на короткое время** (несколько секунд).

Варианты выполнения работы

1. Получить вольт-амперные характеристики оксидного катода $I_a = f(U_a)$ при $U_н$ = 10-12 В. Для более точного обнаружения точки

перегиба на характеристиках следует построить их в логарифмических координатах.

2. Получить накальную характеристику $I_a = f(U_н)$ при U_a = const (в области насыщения).
3. Оценить плотность отбираемого тока, А/см^2, для этого измерить величину эмитирующей поверхности и тока эмиссии при рабочей температуре катода (700-900 °С). Катоды с отбором тока в непрерывном режиме могут иметь плотность тока до 0,3 А/см^2.
4. Измерить температуру катода (например, оптическим пирометром), вычислить постоянную в уравнении Ричардсона-Дэшмана (A) и работу выхода электрона (φ).

Контрольные вопросы

1. Катоды: назначение, виды, параметры.
2. Вольт-амперная характеристика оксидного катода.
3. Как оценивается эмиссионная способность оксидного катода?
4. Какие компоненты входят в состав карбонатных суспензий?
5. Сущность методов нанесения карбонатных покрытий на керны катодов.
6. Назначение процесса откачки электровакуумного прибора.
7. Какие процессы происходят в катодном покрытии во время вакуумно-термической обработки?
8. Назначение процесса тренировки ЭВП.
9. В чем состоит процесс активирования оксидного катода?
10. Как следует проводить процесс тренировки?

Раздел 2. Технология тонких пленок и покрытий

Лабораторная работа 12

Получение тонких пленок методом термического испарения в вакууме

Цель работы: ознакомление с технологией получения тонких металлических пленок методом вакуумного термического испарения; исследование влияния режимов процесса вакуумного термического испарения на параметры формируемой пленки.

Теоретические сведения

Для получения тонких пленок применяются следующие методы:

- химические;
- электрохимические;
- термическое испарение в вакууме;
- катодное распыление;
- магнетронное распыление и т.д.

Из всех перечисленных методов одним из наиболее универсальных и разработанных является метод термического испарения в вакууме. В камере для осаждения создают давление не выше 10^{-4} мм рт. ст. и затем нагревают испаряемое вещество в специальном испарителе. Испарением в вакууме можно получать и металлические, и диэлектрические пленки.

Температуру, при которой упругость паров испаряемого вещества достигает 10^{-2} мм рт. ст., условно принято называть *температурой испарения* данного вещества.

Процессы, происходящие при испарении, определяются в первую очередь степенью вакуума в системе. Вакуум должен быть таким, чтобы атомы испаряемого вещества не претерпевали соударений с молекулами остаточных газов при движении к подложке. Например, длина свободного пробега молекул азота составляет $5 \cdot 10^{-3}$ см при давлении 1 мм рт. ст. Поэтому при изготовлении пленок методом термического испарения необходимо давление не выше 10^{-4} мм рт. ст. В этом случае испаренные атомы распространяются прямолинейно и подчиняются известным из оптики законам Ламберта:

1. Интенсивность испускания под углом φ относительно нормали к испускающей поверхности пропорциональна $\cos\varphi$.
2. Скорость роста пленки (количество атомов металла, попадающих в единицу времени на 1 $см^2$ подложки) в случае точечного источника обратно пропорциональна квадрату расстояния от источника до подложки.

Скорость испарения, т.е. количество материала, испаряемого в 1 с с 1 см^2 испарителя, может быть определена по следующей формуле:

$$\omega = 0{,}0585 \cdot P \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где ω – скорость испарения г·см$^{-2}$·с$^{-1}$; P – давление насыщенного пара; M – молекулярный вес; T – абсолютная температура, К.

Если на пути движения молекулярного потока испаренного вещества поместить подложку, то на ее поверхности образуется тонкая пленка сконденсированного вещества. Для большинства металлов конденсация их паров при комнатной температуре не сопровождается отражением атомов от подложки. Однако для некоторых металлов наблюдается полное или частичное отражение атомов от поверхности конденсатора.

При выборе режимов испарения, а также при вычислении толщины слоя по количеству испаренного вещества большое значение приобретает вопрос о том, сколько атомов остается на подложке, не отразившись.

Если через N обозначить число молекул, ударившихся в единицу времени о поверхность конденсатора, то скорость конденсации молекул

$$\nu = N \cdot \alpha,$$

где α – коэффициент аккомодации, представляющий собой отношение числа молекул, фактически сконденсировавшихся на подложке, к числу молекул, ударяющихся о подложку в одно и то же время.

Конденсация атомного пучка на стеклянной поверхности зависит от температуры. При температуре выше критической атомы испаренного металла полностью отражаются от конденсатора. Критическая температура зависит от природы конденсируемого вещества, природы подложки, степени ее очистки и от плотности падающего атомного пучка. Критическая температура возрастает с увеличением интенсивности падающего пучка. Поэтому, кроме понятия критической температуры, существует понятие критической плотности потока.

Критической плотностью атомного пучка (потока) при данной температуре называется такая плотность, ниже которой конденсированная пленка не может быть образована. Значение критической плотности является функцией температуры подложки и широко меняется для различных металлов. Теоретически эта зависимость определена Френкелем и имеет следующий вид:

$$V_{кр} = A \cdot e^{-U/kT},$$

где $V_{кр}$ – критическая плотность пучка; T – температура подложки;

U – энергия связи атома с подложкой; A – постоянная величина, зависящая от рода испаряемого вещества.

Распределение конденсата по поверхности подложки зависит от формы испарителя, а также от расположения испарителя относительно подложки. В зависимости от формы испарителя испарение может происходить или равномерно во всех направлениях, или в каком-то определенном направлении.

С этой точки зрения испарители могут быть классифицированы следующим образом:

– *Точечные испарители*. Их излучающая поверхность невелика по сравнению с расстоянием до подложки. Испарение происходит равномерно во всех направлениях.
– *Направленные испарители*. Например, небольшая плоская излучающая поверхность. Испарение в этом случае происходит по закону косинуса.
– *Проволочные испарители*. Излучающая поверхность представляет собой цилиндр с малым, по сравнению с другими размерами, диаметром.

Если распыление производится из точечного или небольшого плоского направленного испарителя, и подложка расположена параллельно испарителю, то толщина пленки на подложке может быть определена по формуле:

$$d = \frac{m}{4\pi\gamma} \cdot \frac{1}{h^2},$$

где d – толщина пленки; m – масса вещества, испаренного с 1 см^2 площади; γ – плотность вещества пленки; h – расстояние от испарителя до подложки.

Испарение вещества в вакууме может производиться несколькими способами. Для испарения легкоплавких веществ чаще всего используются тигли, нагревание которых может осуществляться токами высокой частоты, при помощи вольфрамовой спирали, путем пропускания тока через материал тигля и т.д. Для испарения тугоплавких металлов применяется проволока, покрытая испаряемым металлом электролитически и нагреваемая электрическим током. Для большинства металлов весьма простым и удобным способом является испарение из спиралей и лодочек. В этом случае навеска распыляемого материала помещается внутри спирали или лодочки. В качестве материалов нагревателя используются W, Mo, Pt.

Несмотря на свои широкие возможности метод получения тонких пленок путем термического испарения в вакууме имеет существенные

недостатки: неоднородность по толщине пленок, нанесенных на большие площади, высокая инерционность процессов термоиспарения, трудности с получением пленок ряда сплавов, соединений, тугоплавких металлов и, наконец, недостаточная прочность сцепления пленки с подложкой.

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка подложек*

Адгезия тонкой пленки к подложке определяется чистотой ее поверхности. Поэтому перед помещением в вакуумную систему подложка должна быть тщательно очищена от возможных загрязнений. Предварительная очистка поверхности стекла, металла, керамики производится в следующей последовательности:

1.1. обезжиривание путем кипячения в 20%-ном растворе соды;

1.2. обработка хромовой смесью. Подложки помещают в плоскую фарфоровую чашку, заливают хромовой смесью, нагревая до температуры 50-70 °С, и выдерживают при этой температуре 3-5 минут;

1.3. обработанную хромовой смесью подложку моют сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой;

1.4. вымытую подложку ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре 120-130 °С в течение 15-20 минут.

При обработке подложек **категорически!** запрещается брать их руками. Необходимо пользоваться пинцетом.

2. *Получение металлических пленок на установке ПОРА-1М*

Термическое испарение металлов (преимущественно Al и Cu) производится на вакуумной установке ПОРА-1М, упрощенная вакуумная схема которой представлена на рис.1.

Основной частью поста является стеклянный колпак, рабочее пространство которого разделено на 2 камеры. В каждой камере распыляется только один какой-то металл. Навеска металла в виде отрезка проволоки помещается под стеклянный колпак внутрь вольфрамовой спирали.

В качестве подложки используется покровное стекло, предварительно обработанное по вышеуказанной методике.

2.1. После загрузки подложек и навесок металла закрыть кран «натекатель» (9) и «напуск воздуха в форвакуумный насос», открыть водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса, включить тумблер «сеть» и форвакуумный насос.

2.2. Открыть краны «Байпас» и «Форвакуум».

2.3. Когда давление в системе достигнет 10^{-1} мм рт. ст., закрыть кран «Байпас».

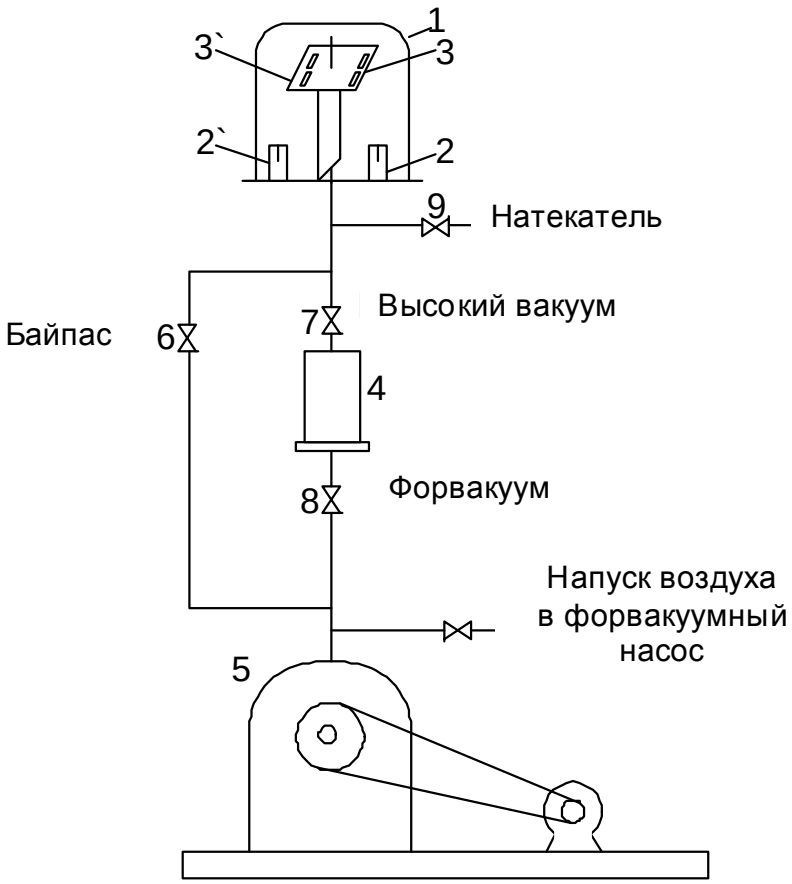


Рис. 1. Схема установки ПОРА – 1М: 1 – стеклянный колпак; 2,2' – вольфрамовые спирали (2 – для получения Al; 2' – для получения Cu); 3,3' –подставки, на которые помещаются подложки (3 – для пленки Al; 3' – для пленки Cu).

2.4. Включить нагреватель диффузионного насоса.

2.5. После прогрева диффузионного насоса (20-30 минут) и если давление под колпаком не выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. открыть кран «Высокий вакуум».

Если давление под колпаком выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. необходимо закрыть кран «Форвакуум», открыть кран «Байпас» и откачать систему до давления запуска диффузионного насоса.

2.6. Откачать систему до давления 10^{-4} мм рт. ст..

2.7. Установка готова к распылению образца. Для этого необходимо включить тумблер «распылитель» и, вращая рукоятку «накал испарителя»; постепенно увеличить ток через вольфрамовую спираль. Контроль тока производится косвенно по вольтметру «накал испарителя».

Нужный режим испарителя подбирается опытным путем, наблюдая за испарением через подложку. Нагреватель при этом становится невидимым, если толщина напыленной пленки около 1000 Å. После окончания процесса распыления необходимо выключить распылитель и через 10-15 минут произвести выгрузку образца. Для этого необходимо закрыть кран «Высокий вакуум» (кран «Байпас» закрыт), открыть кран

«Натекатель», напустить воздух в рабочий объем, без усилия снять колпак и положить его на подставку. Подложки с нанесенной пленкой следует извлекать с помощью пинцета.

Не выключая поста, можно загрузить новые подложки, навески металла и произвести напыление последующих образцов (по заданию преподавателя). Для этого необходимо закрыть краны «Форвакуум» и «Натекатель» (кран «Высокий вакуум» закрыт), открыть кран «Байпас» и откачать установку до давления 10^{-1} мм рт. ст., закрыть кран «Байпас», открыть краны «Форвакуум» и «Высокий вакуум», откачать установку до рабочего давления и произвести напыление пленки.

3. *Исследование полученных пленок.*

Методики измерения параметров полученной пленки (количества распыленного вещества, толщины, электрического сопротивления и др.) представлены ниже (Лабораторная работа № 16).

Варианты выполнения работы

1. Влияние расстояния между подложкой и испарителем на параметры и качество пленки.
2. Влияние температуры испарения или напряжения накала на скорость испарения и параметры пленки.
3. Зависимость электрического сопротивления пленки от ее толщины.
4. Влияние степени вакуума на качество получаемых пленок.

Контрольные вопросы

1. Как влияет степень вакуума на процесс испарения?
2. Преимущества и недостатки метода термического испарения в вакууме.
3. Как влияет температура подложки на процесс конденсации пленки?
4. Виды испарителей.

Лабораторная работа 13

Нанесение тонких пленок методом катодного распыления

Цель работы: ознакомление с технологией получения тонких металлических пленок методом катодного распыления; исследование влияния режимов процесса катодного распыления на параметры формируемой пленки.

Теоретические сведения

Недостатки метода термического испарения в вакууме существенно повысили интерес к получению тонких пленок ионной бомбардировкой.

Метод катодного распыления имеет четыре разновидности:

1. катодное распыление (диодная система);
2. ионно-плазменное распыление (триодная система);
3. катодное распыление с применением распылителя магнетронного типа;
4. катодное реактивное распыление.

Процесс нанесения тонких металлических пленок методом катодного распыления заключается в использовании характерного для тлеющего разряда разрушения катода под действием ионной бомбардировки.

Отличительным признаком тлеющего разряда является своеобразное распределение потенциала, характеризующееся большой величиной катодного падения потенциала (порядка нескольких сотен вольт). Это падение потенциала связано с наличием около катода объемного положительного заряда. Под действием ударов положительных ионов происходит распыление материала катода, и распыленное вещество осаждается на близлежащих холодных поверхностях. Скорость катодного распыления зависит от давления и рода газа, материала катода и параметров разряда. Рассматривая процесс катодного распыления, целесообразно разделить его на три этапа:

1. выбивание атомов с поверхности катода;
2. диффузия распыленного вещества к подложке;
3. конденсация.

1. Выбивание атомов с поверхности катода под действием ионной бомбардировки

В настоящее время существует много различных теорий процесса катодного распыления. Наиболее распространенной является теория

Венера, согласно которой ион, ударившийся о катод, вызывает колебания узлов кристаллической решетки, которые распространяясь в направлении поверхности металла, могут сообщить поверхностному атому энергию, достаточную для распыления.

Скорость катодного распыления возрастает с увеличением:

- катодного падения потенциала (увеличивается энергия ионов, бомбардирующих катод);
- тока разряда (увеличивается количество бомбардирующих частиц);
- массы падающего иона (увеличивается импульс бомбардирующих частиц).

Скорость катодного распыления обратно пропорциональна теплоте сублимации материала катода, которая характеризует энергию связи атомов в решетке.

Кроме этих факторов на распыление оказывает влияние состав газа. При распылении в молекулярных газах возможно образование под действием разряда химического соединения на поверхности катода (нитриды, оксиды и т. д.). В этом случае распыляется уже не сам металл, а химическое соединение. Такое распыление получило название ***реактивного***. Реактивное распыление – один из путей получения пленок таких тугоплавких соединений, как оксиды и нитриды металлов. При этом, меняя состав газовой фазы, (например, соотношение химически активной и инертной компонент) можно получить пленки различного химического состава и с разными свойствами.

2. Диффузия распыленных атомов в газовой фазе

В условиях тлеющего разряда при давлениях, которые обычно используются (0,1-5 мм рт. ст.), длина свободного пробега почти всегда меньше пути, проходимого распыленными частицами. При этом характер их движения является диффузионным и часть распыленных атомов, сталкиваясь с молекулами газа, изменяют свое направление и возвращаются обратно на катод. Это явление получило название обратной диффузии. В результате обратной диффузии распыленных частиц на катод изменяется скорость распыления, или, точнее, скорость конденсации уменьшается с увеличением давления и расстояния катод-подложка.

В общем случае зависимость скорости распыления от давления и параметров может быть описана эмпирической формулой вида:

$$V = A \cdot \left(\frac{U \cdot i}{h \cdot p} \right)^B ,$$

где U – величина катодного падения потенциала; i – ток разряда; h – среднее расстояние между катодом и подложкой; p – давление газа;

A и B – эмпирические константы, зависящие от рода газа и материала катода.

3. Конденсация атомов на поверхности при катодном распылении

Процесс конденсации при катодном распылении существенно отличается от конденсации при термическом испарении. Так, при катодном распылении отсутствует критическая температура конденсации, и конденсация металлической пленки осуществляется практически при любых плотностях пучка. Методом катодного распыления без охлаждения подложки удается осадить такие металлы, которые при вакуумном испарении конденсируются только при дополнительном охлаждении. Энергия связи с подложкой при катодном распылении оказывается выше, чем при термическом испарении, что обеспечивает высокую адгезию пленки к подложке.

Большая площадь распыляемой мишени, выполняющей функции источника атомов осаждаемого вещества, позволяет осаждать равномерные по толщине пленки на подложках больших размеров. Катодное распыление позволяет получать пленки металлов с низкими температурами конденсации, пленки тугоплавких металлов и соединений с контролируемыми свойствами. Большим преимуществом катодного распыления является то, что при распылении сплавов получаемые пленки мало отличаются по составу от исходного материала.

Основным недостатком этого метода является необходимость для поддержания разряда относительно высокого давления аргона, что повышает вероятность загрязнения пленки газовыми включениями. Кроме того, при высоком давлении длина свободного пробега частиц составляет несколько миллиметров, поэтому они теряют свою энергию и изменяют направление движения при соударениях с молекулами остаточного газа. В результате поток осаждаемых на поверхность подложки частиц является хаотическим, что затрудняет возможность использования при распылении свободных масок, дающих размытое изображение элементов из-за эффекта «подпыления».

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка подложек* аналогично п.1 лаб. раб. 12.
2. *Получение пленок методом катодного распыления* производится на установке, схема которой представлена на рис.1.

Основной частью поста является стеклянный колпак (1), в котором в пространстве между катодом (2) и анодом (3) подается высокое напряжение и зажигается тлеющий разряд. Катод выполнен из медного цилиндра.

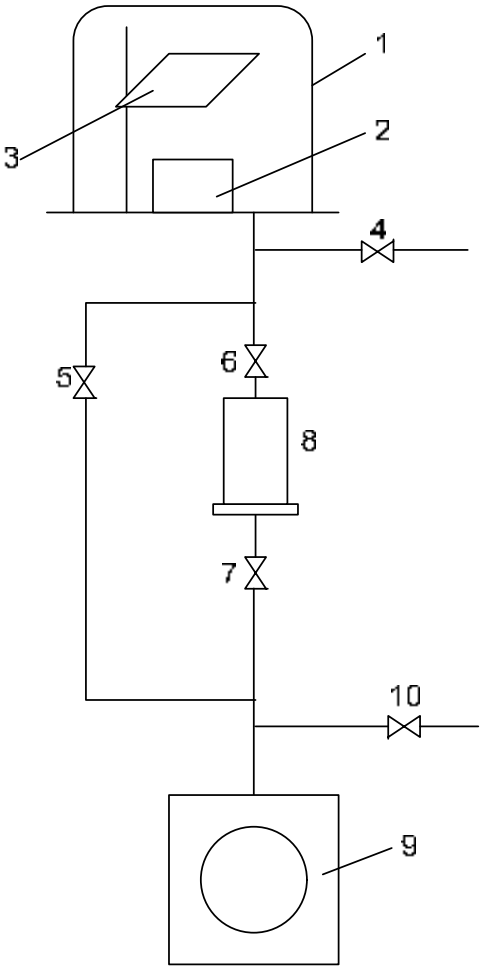


Рис. 1. Схема установки катодного распыления: 1 – стеклянный колпак; 2 – катод; 3 – анод с подложками; 4 – натекатель; 5,6,7,10 – вакуумные краны; 8 – паромасляный насос; 9 – форвакуумный насос.

Подложка помещается на соответствующую подставку, служащую анодом. После загрузки при закрытом кране (4) открыть водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса (8), включить форвакуумный насос (9). При этом кран (6) должен быть закрыт и открыты краны (5) и (7). При достижении давления 10^{-1} мм рт. ст. закрыть кран (5) и включить нагреватель диффузионного насоса.

После прогрева диффузионного насоса (20-30 минут) и если давление под колпаком не выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. открыть кран (6) и откачать систему до давления порядка 10^{-4} мм рт. ст..

Если давление под колпаком выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. необходимо закрыть кран (7), открыть кран (5) и откачать систему до давления запуска диффузионного насоса.

С помощью крана (4) из специального баллона (камеры) напустить в систему до требуемого давления соответствующий газ (Ar). Включить высокое напряжение и установить необходимый ток разряда (по миллиамперметру). Время обработки подложек, так же как и ток разряда, и расстояние от катода до подложек устанавливается

преподавателем.

По истечении заданного времени выключить высокое напряжение, а после остывания катода закрыть кран (6) и напустить воздух (4) в систему, произвести выгрузку и, если требуется, загрузку подложек. После загрузки новых подложек необходимо закрыть краны (4) и (7) (краны (5) и (6) закрыты), открыть кран (5), откачать установку до давления 10^{-1} мм рт. ст., закрыть кран (5) и открыть краны (7) и (6), откачать установку до рабочего давления и произвести напыление пленки.

Можно работать и, не включая диффузионный насос, производя распыление катода в атмосфере остаточных газов. В этом случае, не открывая водопроводный кран для охлаждения диффузионного насоса, (вакуумные краны (6) и (7) закрыты), открываем кран 5 и откачиваем систему до предельно допустимого вакуума и производим распыление катода.

3. *Исследование полученных пленок*.

Методики измерения параметров полученной пленки (количества распыленного вещества, толщины, электрического сопротивления и др.) представлены ниже (Лабораторная работа № 16).

Варианты выполнения работы

1. Определить толщину полученной пленки.
2. Вычислить скорость напыления пленок.
3. Исследовать зависимость скорости распыления и толщины пленки от тока разряда.
4. Исследовать зависимость толщины пленки от расстояния между катодом и подложкой.

Контрольные вопросы

1. Как происходит ионизация и возникает тлеющий разряд?
2. Этапы процесса катодного распыления.
3. Влияние параметров процесса катодного распыления на режим осаждения пленки.
4. Принцип действия диодной распылительной системы.
5. Особенности реактивного распыления.
6. Сравнительная характеристика методов получения тонких пленок: термического испарения в вакууме и катодного распыления.

Лабораторная работа 14

Получение пленок методом ионно-плазменного распыления

Цель работы: ознакомление с технологией получения тонких металлических пленок методом ионно-плазменного распыления; исследование влияния режимов процесса ионно-плазменного распыления на параметры формируемой пленки.

Теоретические сведения

Важнейшей характеристикой процесса распыления является коэффициент распыления S:

$$S = k\frac{m_1 m_2}{\lambda(E)(m_1 + m_2)} \cdot E,$$

где k – коэффициент, характеризующий состояние поверхности мишени; m_1 и m_2 – массы налетающего иона и атома мишени; E – энергия иона; $\lambda(E)$ – средняя длина свободного пробега иона в материале мишени.

Коэффициент распыления определяется как отношение числа выбитых атомов к числу ионов, падающих на мишень. Величина S для металлов в твердом и жидком состоянии отличается не очень сильно. Исключение составляет область высоких температур, при которых становится существенным термическое испарение материала мишени.

В некотором диапазоне энергий зависимостью λ от энергии можно пренебречь, и коэффициент распыления будет пропорционален энергии ионов. Однако при увеличении энергии длина свободного пробега увеличивается, и S достигает максимального значения, причем положение максимума сильно зависит от массы ионов и соответствует диапазону от 10^3 эВ для легких ионов водорода или гелия до 10^5 эВ для тяжелых ионов. При дальнейшем повышении энергии S начинает уменьшаться в связи с резким увеличением длины свободного пробега, т.е. переходом из области катодного распыления в область ионной имплантации. Энергетический спектр атомарного потока при катодном распылении определяется условиями проведения процесса. Основная масса распыленных атомов имеет энергию от нескольких единиц до нескольких десятков эВ. Процесс переноса вещества при катодном распылении в отличие от вакуумно-термического испарения уже не является кинетическим, т.к. рабочее давление в камере составляет обычно от 10^{-1}–10^{-2} мм рт.ст., а длина свободного пробега частиц падает соответственно до 0,05-5 см и становится соизмеримой с расстоянием

источник–подложка. При этом механизм переноса является диффузионно-кинетическим или даже диффузионным, когда скорость процесса зависит от концентрации частиц и их коэффициента диффузии в газовой фазе.

Для достижения больших скоростей осаждения необходимо снизить давление в камере с тем, чтобы свободный пробег атомарных частиц был больше расстояния мишень-подложка и повысить плотность ионного тока на распыляемую мишень для увеличения плотности атомарного потока. Эти условия можно выполнить в том случае, когда горение разряда будет поддерживаться дополнительным источником электронов.

Триодная система или система ионно-плазменного распыления состоит из трех независимо управляемых электродов (рис. 1): источника электронов (1), анода (2) и мишени (3). В качестве источника электронов используется вольфрамовый термокатод. Мишенью служит распыляемый материал. Между катодом и анодом прикладывается напряжение (100-200 В). Затем в рабочую камеру напускается рабочий газ до давления 10^{-3} мм рт. ст. и возбуждается разряд.

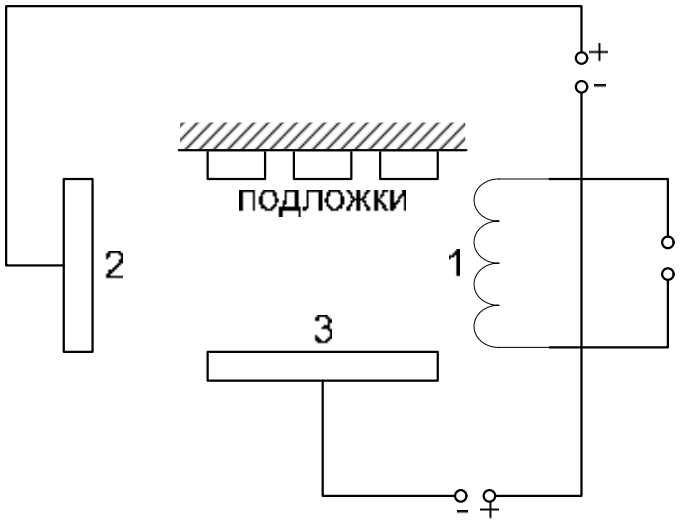


Рис. 1. Схема трехэлектродной системы распыления.

Пока мишень находится под потенциалом плазмы, направленной бомбардировки ее поверхности не происходит. Тем не менее, возникающие в разряде ионы с низкой энергией при своем хаотическом движении могут бомбардировать и мишень, и подложку. При этом удаляются загрязнения, которые остались после предварительной химической обработки. Когда на мишень подается отрицательный потенциал (до 4000 В), положительные ионы бомбардируют ее поверхность с энергией, достаточной для распыления. Ионы легко теряют свою кинетическую энергию при соударениях с атомами газа,

так как массы сталкивающихся частиц практически равны. Поэтому ионы достигают мишени с энергией, приобретенной ими в электрическом поле на последней длине свободного пробега λ перед нею, т.е. с энергией, пропорциональной λE, где E – напряженность поля у мишени. Эта энергия может быть существенно ниже $U_м$.

При давлении 10^{-3} мм рт. ст. средняя длина свободного пробега равна, например, 50 мм. Поэтому лишь небольшое число распыленных атомов претерпевают столкновения с молекулами и ионами газа в пространстве мишень-подложка. Это приводит к высокой скорости осаждения пленок и заметному уменьшению загрязнения пленки остаточными газами.

Скорость распыления регулируется изменением тока эмиссии термокатода, давлением и напряжением на мишени. При постоянной плотности плазмы скорость распыления регулируется только напряжением на мишени и может изменяться в широких пределах. С одной стороны, это обеспечивает широкий диапазон варьирования скоростей напыления, а с другой – может обусловить невоспроизводимость процесса образования пленок. В связи с этим целесообразным является такой режим работы системы распыления, когда регулирование скорости осуществляется одним параметром.

Таким образом, можно указать на следующие преимущества триодной системы распыления по сравнению с диодной:

- достигаются более высокие скорости осаждения;
- уменьшается пористость и повышается чистота пленок;
- осуществляется более гибкое управление процессом осаждения;
- полученные пленки обладают лучшей адгезией к подложке;
- безынерционность (достаточно снять потенциал с мишени, как распыление мгновенно прекращается).

Высокочастотное плазменное распыление

Основной причиной, которая делает невозможным распыление диэлектриков при постоянном потенциале мишени, является накопление электростатического заряда на поверхности распыляемого образца в начальный период распыления. Для нейтрализации этого заряда мишень помещается в высокочастотное поле. Находясь под переменным потенциалом, мишень поочередно бомбардируется положительными ионами и электронами плазмы. Бомбардировка мишени ионами приводит к ее распылению, а электроны нейтрализуют образующийся на поверхности положительный заряд.

Скорость осаждения пленки регулируется следующими факторами: частотой и амплитудой ВЧ напряжения, температурой подложки, наличием внешнего магнитного поля.

Описание трехэлектродной установки

Экспериментальная установка, изображенная на рис. 2, позволяет получить металлические и диэлектрические пленки методом ионно-плазменного распыления.

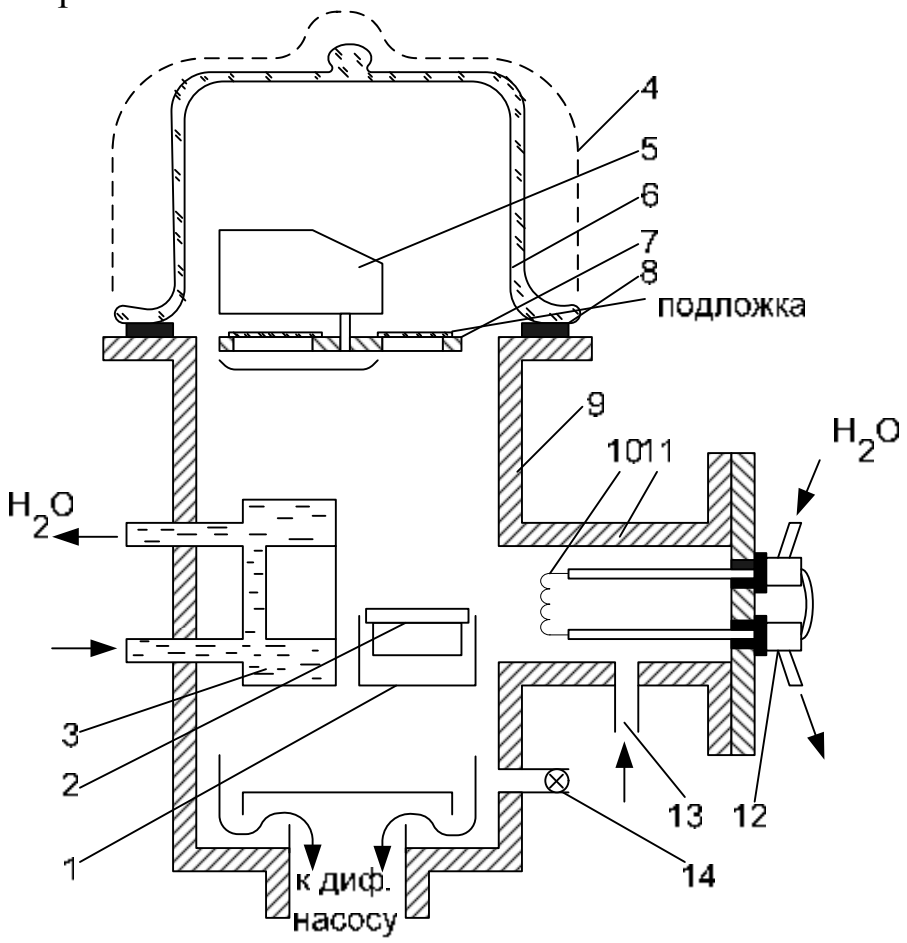


Рис. 2. Схема экспериментальной установки ионно-плазменного распыления.

Рабочая камера (9) имеет форму цилиндра и выполнена из нержавеющей стали. Сверху она закрывается стеклянным колпаком (6) с резиновым уплотнением (8). В боковой камере (11) расположен вольфрамовый термокатод (10), который разогревается пропусканием по нему тока до температуры 2800 °С, достаточной для требуемой эмиссии электронов. Полый цилиндрический анод (3) изготовлен из нержавеющей стали. Катодные выводы (12) и анод имеют водяное охлаждение, необходимое для предохранения от перегрева.

Мишенью служат распыляемый материал (2). Она расположена в нижней части рабочей камеры. Диаметр мишени равен 50 мм. С нерабочей стороны она закрыта экраном (1), имеющим нулевой потенциал. Расстояние между мишенью и экраном везде меньше длины темного катодного пространства. Это необходимое условие для того, чтобы между экраном и мишенью не зажегся разряд.

Устройство для крепления подложек состоит из диска (7), на

котором расположено несколько подложек. Диск приводится во вращение электромотором (5). Это позволяет последовательно получать пленки на всех подложках в едином цикле без разгерметизации вакуумной камеры. Расстояние между мишенью и подложками составляет 90 мм. Напуск рабочего газа в систему осуществляется через штуцер (13), а напуск атмосферы для разгерметизации камеры - вентилем (14).

Вакуумная схема установки, изображенная на рис. 3, состоит из рабочей камеры (1), системы откачки и напуска рабочего газа. Откачка осуществляется форвакуумным насосом (4) типа 3 НВР-1Д и диффузионным насосом (7) типа Tungsram. Напуск плазмообразующего газа осуществляется и регулируется с помощью игольчатого натекателя (2) типа НК-2Р. Давление в системе измеряется вакуумметром ВИТ-2 сдатчиком ПМТ-2 (10). Ручки управления вакуумными коммуникациями «Затвор диф. насоса» (8), «Байпас» (6), «Напуск воздуха в насос» (3) и «Форвакуум» (5) выведены на переднюю стенку каркаса.

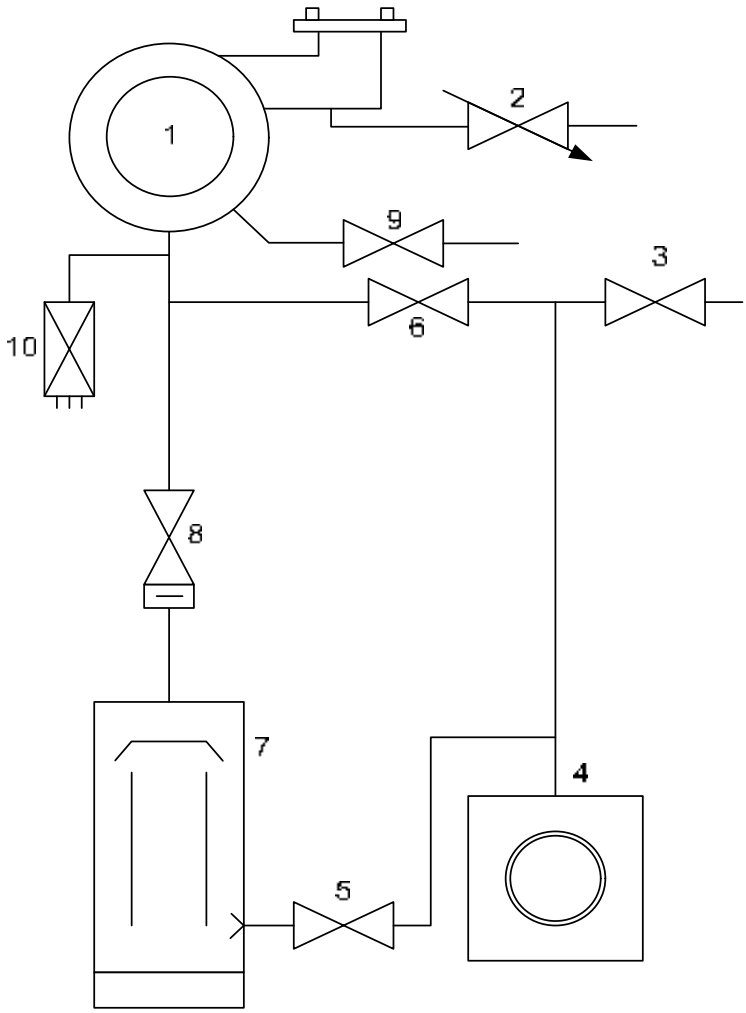


Рис. 3. Вакуумная схема установки ионно-плазменного распыления.

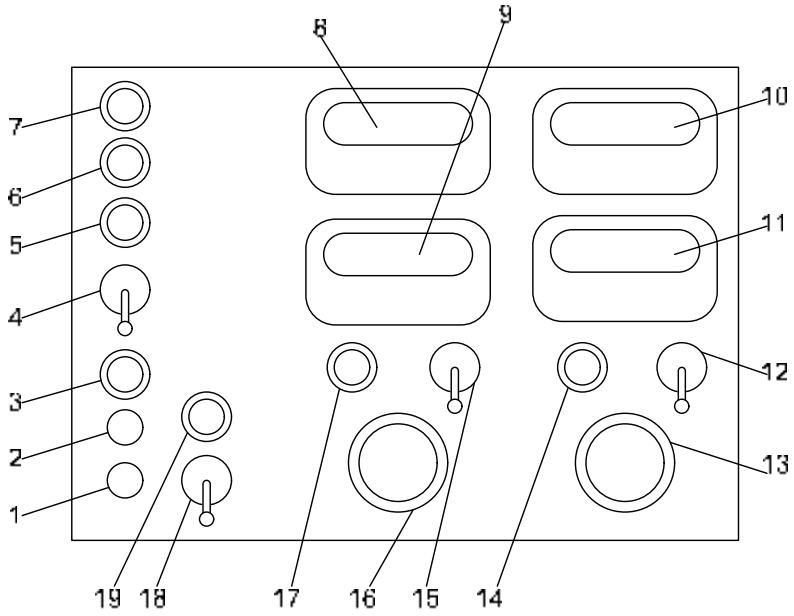


Рис. 4. Пульт управления установкой ионно-плазменного распыления:
1 – кнопка отключения форвакуумного насоса; 2 – кнопка включения форвакуумного насоса; 3 – индикатор включения форвакуумного насоса; 4 – тумблер «Накал катода»; 5 – индикатор включения накала катода; 6 – индикатор «Затвор диф. насоса открыт»; 7 – индикатор «Затвор диф. насоса закрыт»; 8 – прибор «Ток мишени»; 9 – прибор «Напряжение на мишени»; 10 – прибор «Ток разряда»; 11 – прибор «Напряжение разряда»; 12 – тумблер «Разряд»; 13 – ручка «Регулировка тока разряда»; 14 – индикатор включения разряда; 15 – тумблер «Мишень»; 16 – ручка «Регулировка тока мишени»; 17 – индикатор включения мишени.

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка подложек* аналогично п.1 лаб. раб. 12.
2. *Получение пленок методом ионно-плазменного распыления* производится на установке, схема которой представлена на рис. 3.

Очищенные подложки закрепить в держателе и закрыть систему колпаком.

Исходное положение:
Вентили «Байпас», «Форвакуум», «Затвор диф. насоса» – закрыты. Вентиль «Напуск воздуха в насос» – открыт. Все тумблеры выключены, ручки «Регулировка тока разряда» и «Регулировка тока мишени» – в крайнем левом положении. Натекатель и кран «Напуск воздуха в систему» – закрыты.

Включение установки
2.1. Закрыть вентиль «Напуск воздуха в насос». Открыть воду.
2.2. Включить форвакуумный насос нажатием верхней кнопки «Фор.насос». При этом загорается зеленый индикатор над кнопкой и белый индикатор «Затвор диф. насоса закрыт».

2.3. Открыть вентили «Байпас» и «Фор.насос».
2.4. Когда давление в системе достигнет 10^{-1} мм рт. ст., закрыть вентиль «Байпас».
2.5. Включить тумблер «Диф. насос», при этом загорается зеленый индикатор.
2.6. После прогрева диффузионного насоса (20-30 минут) и если давление под колпаком не выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. открыть вентиль «Затвор диф. насоса» вращением его против часовой стрелки. При этом загорается красный индикатор «Затвор диф. насоса открыт».

Если давление под колпаком выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. необходимо закрыть вентиль «Форвакуум», открыть вентиль «Байпас» и откачать систему до давления запуска диффузионного насоса.

2.7. Откачать систему до предельного вакуума (~$5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).
2.8. С помощью натекателя установить требуемое давление рабочего газа.
2.9. Включить тумблер «Накал катода». При этом загорается зеленый индикатор. За счет газовыделений с катода величина вакуума может ухудшиться. После обезгаживания катода давление в системе должно восстановиться.
2.10. Включить тумблер «Разряд». Загорается зеленый индикатор. Поворачивая ручку «Регулировка тока разряда» установить требуемый ток. В момент зажигания разряда значение вакуума за счет газовыделений со стенок системы может ухудшиться. Если показания вакуумметра при этом упадут ниже 40 дел. – немедленно выключить тумблеры «Разряд» и «Накал катода». Через несколько минут после зажигания разряда давление в системе должно установиться до первоначального значения.
2.11. Включить тумблер «Мишень». Загорается зеленый индикатор. Плавно поворачивая ручку «Регулировка тока мишени» по часовой стрелке, установить нужное напряжение на мишени. С этого момента начинается процесс распыления мишени и осаждения пленки на подложке.

Во время распыления необходимо постоянно следить за показаниями приборов. При зашкаливании стрелок приборов «Ток разряда» или «Ток мишени» немедленно выключить тумблеры «Разряд» и «Мишень».

2.12. После получения пленки нужной толщины напряжение на мишени уменьшить до нуля. Выключить тумблер «Мишень». Ручку «Регулировка тока разряда» вывернуть против часовой стрелки до упора. Тумблеры «Разряд» и «Накал катода» выключить.

2.13. Закрыть натекатель (до упора).

2.14. Через 10-15 мин закрыть «Затвор диф. насоса». Открыть кран «Напуск воздуха в систему». Снять колпак. Извлечь из держателя подложки с пленкой.

В случае необходимости повторного напыления поместить на держатель новые подложки. Закрыть кран «Напуск воздуха в систему» и камеру колпаком. Закрыть вентиль «Форвакуум». Открыть вентиль «Байпас». Когда давление в системе достигнет величины 10^{-1} мм рт. ст. закрыть вентиль «Байпас», открыть вентили «Форвакуум» и «Затвор диф. насоса».

Далее проделать указания пунктов с 2.7 по 2.14.

Выключение установки

После пункта 2.14 выполнить следующее:

Установить колпак на систему. Выключить тумблер «Диф. насос». Через 20 мин закрыть вентиль «Форвакуум» и выключить форвакуумный насос нажатием нижней кнопки «Фор. насос». Открыть вентиль «Напуск воздуха в насос». Закрыть воду.

3. *Исследование полученных пленок.*

Методики измерения параметров полученной пленки (количества распыленного вещества, толщины, электрического сопротивления и др.) представлены ниже (Лабораторная работа № 16).

Варианты выполнения работы

1. В качестве мишени использовать диск из Fe, Ni, Cu, Mo, V (по заданию преподавателя). В качестве плазмообразующего газа использовать аргон с содержанием примесей 0,05%.
2. Получить зависимость скорости осаждения пленки (V) или толщины (d) от следующих параметров:
   – $d = f(t)$ при $U_м$=const, $I_р$= const, p = const;
   – $V = f(U_м)$ при $I_р$= const, p = const, t = const;
   – $V = f(I_р)$ при $U_м$=const, p = const, t = const.

Параметры процесса распыления должны задаваться преподавателем и находиться в следующих пределах: время распыления t = 1–20 мин; ток разряда $I_р$ = 200–600 мА; напряжение мишени $U_м$ = 800–3200 В.

Контрольные вопросы

1. Принцип действия триодной распылительной системы.
2. Коэффициент распыления.
3. Принцип высокочастотного распыления.
4. Преимущества и недостатки методов термического, катодного и ионно-плазменного распыления.

Лабораторная работа 15

Получение пленок методом магнетронного распыления

Цель работы: ознакомление с технологией получения тонких пленок методом магнетронного распыления; исследование влияния режимов процесса магнетронного распыления на параметры формируемой пленки.

Теоретические сведения

Магнетронные системы относятся к системам ионного распыления, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (обычно аргона), образующихся в плазме аномального тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

Магнитное поле, воздействуя на тлеющий разряд, изменяет главным образом характер движения электронов. Под действием магнитного поля электроны совершают сложные циклоидальные движения по замкнутым траекториям вокруг силовых линий поля. Вблизи поверхности мишени с увеличением напряженности магнитного поля радиус спирали уменьшается. Следовательно, возрастает эффективная длина пути, проходимого электронами. В результате многократных столкновений электронов с атомами рабочего газа резко увеличивается степень ионизации газа, и возрастает плотность ионного тока (примерно в 100 раз по сравнению с диодными распылительными системами без магнитного поля), что приводит к существенному (в 50-100 раз) увеличению скорости распыления материала мишени.

Поскольку магнитное поле увеличивает траекторию движения электронов, то, как уже говорилось, возрастает число их столкновений с атомами газа, и можно считать, что наложение магнитного поля эквивалентно увеличению давления газа. В первом приближении эквивалентное давление можно представить следующим образом:

$$p_э \approx p_o \cdot \omega_e \cdot \tau_e,$$

где p_o – рабочее давление в отсутствие магнитного поля; ω_e – циклотронная частота электрона; τ_e – время между столкновениями электрона с атомами рабочего газа. В типичных магнетронных распылительных системах (МРС) $\omega_e \cdot \tau_e \approx 300$.

Эффективность процесса плазмообразования в МРС в 5-6 раз выше, чем в диодных без магнитного поля. Энергетическая эффективность процесса распыления, определяемая зависимостью коэффициента распыления от энергии ионов, имеет максимальное значение в диапазоне 300-500 эВ. Давление рабочего газа лежит при этом в пределах от 0,3 до 1,5 Па, разрядный ток составляет 0,25-100 Å.

Основными достоинствами МРС является их универсальность (можно получать пленки любых материалов), высокая скорость распыления и возможность ее регулирования в широких пределах. Получаемые пленки имеют высокую чистоту, низкую пористость и высокую адгезию к подложке.

Однако в МРС невысокий коэффициент использования материала мишени (25% для плоской мишени), и для его увеличения необходимо усложнять либо форму мишени, либо конструкцию магнитной системы. На поверхности мишени (или между мишенью и анодом) возможно возникновение сильноточных дуг вследствие структурных неоднородностей, а также наличия на поверхности мишени загрязнений или оксидных пленок.

Существует большое число разнообразных конструкций магнетронных устройств, отличающихся способом создания магнитного поля (в некоторых случаях его конфигурацией), конструкцией катодного узла и геометрией мишени.

Разработаны три базовые конструкции магнетронных устройств: цилиндрическая, планарная и с кольцевым конусообразным катодом. Все они представляют собой двухэлектродную распылительную систему, т.е. содержат анод и катод-мишень, изготовленный из распыляемого материала и находящийся под отрицательным потенциалом. Для формирования области плазмы используется магнитное поле, силовые линии которого имеют значительную кривизну, проходят через поверхность катода-мишени и должны быть перпендикулярны силовым линиям электрического поля. Зона разряда (плотной плазмы тлеющего разряда низкого давления) представляет собой замкнутую конфигурацию и локализована над определенным участком поверхности катода-мишени в зоне магнитного поля, с которого и происходит интенсивное распыление.

Для нанесения тонких пленок обычно использую плоские (планарные) магнетроны (источники магнетронного распыления), состоящие из следующих основных частей: катодный узел, магнитный блок и анод.

Катодный узел является важнейшим элементом МРС. Он состоит из мишени, выполненной из распыляемого материала и ее водоохлаждаемого держателя. Существует много конструкционных

вариантов катодных узлов с прямым или косвенным охлаждением проточной водой. Прямой контакт проточной воды с тыльной стороной мишени обеспечивает максимальную эффективность процесса охлаждения, но применение этого способа ограничено из-за опасности прорыва воды при образовании трещины в мишени или при чрезмерном увеличении зоны эрозии.

Магнитная система состоит из магнита, создающего поле с требуемой индукцией, и полюсных наконечников, непосредственно примыкающих к мишени и обеспечивающих формирование магнитного поля требуемой конфигурации. В качестве источников магнитного поля чаще всего применяются постоянные магниты на основе бариево-стронциевых ферритов, сплавов кобальта с редкоземельными элементами. У этих материалов высокая коэрцитивная сила и остаточная индукция; они могут длительно сохранять эти параметры в нормальных условиях распыления. Ферритовые магниты не подвержены коррозии, что позволяет располагать их внутри водоохлаждаемого катодного узла. Кроме постоянных магнитов применяют и электромагниты, но значительно реже. Необходимость дополнительного сильноточного источника для питания обмоток электромагнита, высокие требования к надежности электрической изоляции, усложняющие конструкцию катодного узла, и некоторые другие факторы приводят к тому, что в промышленных установках для осаждения пленок с помощью МРС предпочитают использовать постоянные магниты.

Магнетронные распылительные системы на постоянном токе могут работать только с мишенями из проводящих материалов. Если используются высокочастотные источники питания, то возможно распыление также и мишеней из непроводящих материалов (ВЧ-магнетроны).

К основным рабочим характеристикам МРС относятся напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность на катоде, давление рабочего газа и магнитная индукция.

Таким образом, МРС расширили технологические возможности диодных распылительных систем:

- увеличить более чем на порядок скорость нанесения пленок, приблизив ее к скорости термического испарения в вакууме, уменьшить на порядок рабочее давление, а значит, и вероятность попадания газовых включений в пленку;
- исключить интенсивную бомбардировку подложек высокоэнергетичными электронами, т.е. снизить неконтролируемый нагрев подложек;
- заменить высоковольтное оборудование низковольтным.

Описание магнетронной распылительной установки

Магнетронная распылительная система (рис.1) смонтирована на металлическом фланце (7), соединенном с вакуумной системой трубопроводом. Распыляемая мишень (катод) (6) толщиной 10 мм и диаметром рабочей части 50 мм изготовлена из меди вакуумной плавки и закрепляется на корпусе магнетрона (9) через резиновое уплотнение прижимным фланцем. Постоянное магнитное поле создается магнитным блоком, состоящим из центрального (8) и периферийных (5) постоянных магнитов, закрепленных на основании блока (10), изготовленного из магнитомягкого материала.

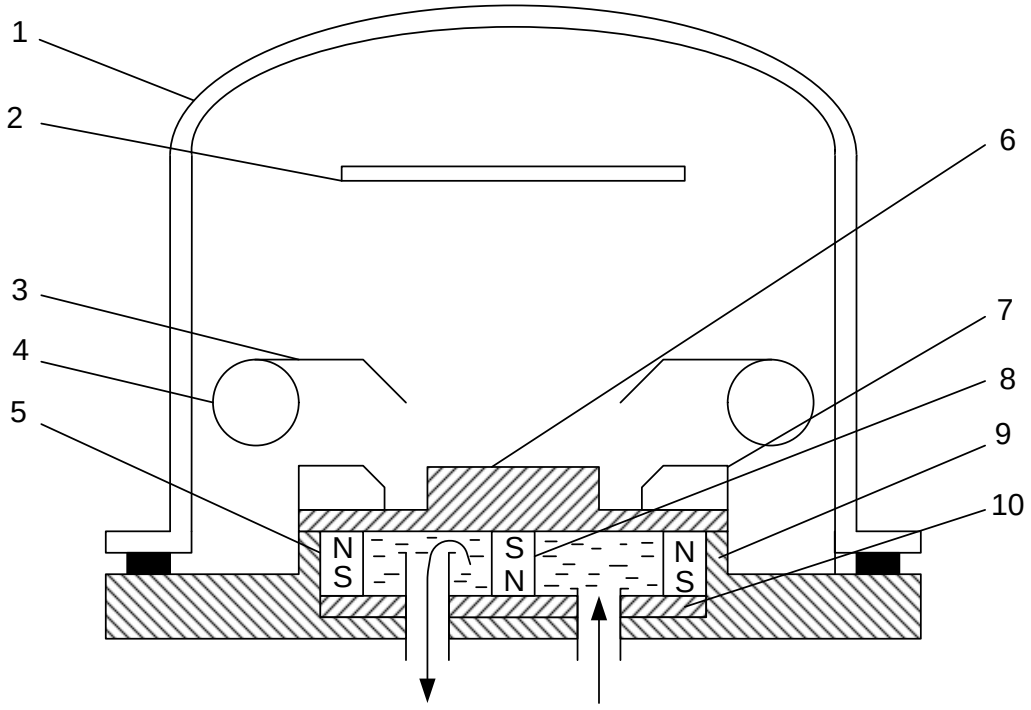


Рис. 1. Магнетронная распылительная система: 1 – стеклянный колпак; 2 – подложкодержатель; 3 – дополнительный электрод; 4 – анод; 5 – периферийные магниты; 6 – катод; 7 – фланец; 8 – центральный магнит: 9 – корпус магнетрона; 10 – основание магнитного блока.

Магнитный блок создает над поверхностью катода магнитное поле (порядка 0,02-0,05 Тл). Составляющая этого поля параллельна плоскости катода. Мишень магнетрона имеет принудительное охлаждение проточной водой. Анод (4) изготовлен из латунной трубки и также охлаждается проточной водой. Расстояние от катода до анода составляет 25 мм.

Анод и корпус магнетрона закреплены на фланце с помощью изолирующих стоек (на рисунке не показаны). Питание разрядной цепи магнетрона производится от источника постоянного тока с напряжением до 2000 В и максимальным током до 1 А (схема разрядной цепи магнетрона приведена на рис. 2).

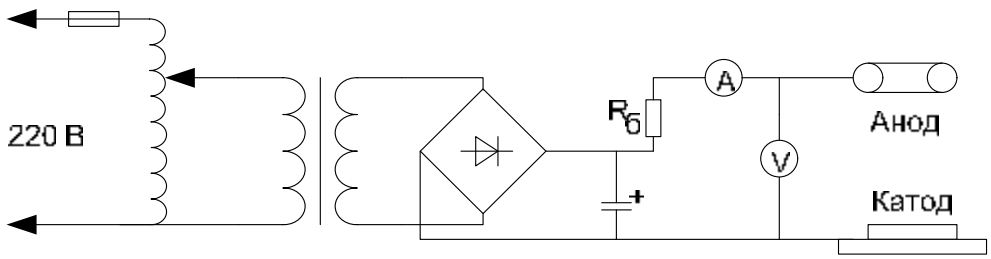


Рис. 2. Электрическая схема магнетрона.

Подложкодержатель (2) расположен от мишени на расстоянии, которое можно изменять в пределах от 35 мм до 90 мм. Стеклянная подложка закрепляется на подложкодержателе с помощью зажимов так, чтобы обеспечивался хороший тепловой контакт подложки с подложкодержателем. Подложкодержатель имеет нулевой потенциал, то есть заземлен. Между подложкодержателем и мишенью магнетрона расположен дополнительный горообразный электрод (3) диаметром 140 мм, изготовленный из меди. Медные трубки охлаждения анода и мишени магнетрона, являющиеся одновременно электрическими выводами этих электродов, изолированы от фланца керамическими изоляторами и герметизированы клеем К-400. Вывод дополнительного электрода также изолирован и герметизирован. Напуск атмосферного воздуха и рабочих газов осуществлялся через трубку, выходной конец которой расположен во фланце магнетронного узла. Давление рабочего газа устанавливается с помощью натекателя.

Порядок выполнения работы

1. *Подготовка подложек* аналогично п.1 лаб. раб. 12.
2. *Получение пленок методом магнетронного распыления* производится на установке, схема которой представлена на рис. 3.

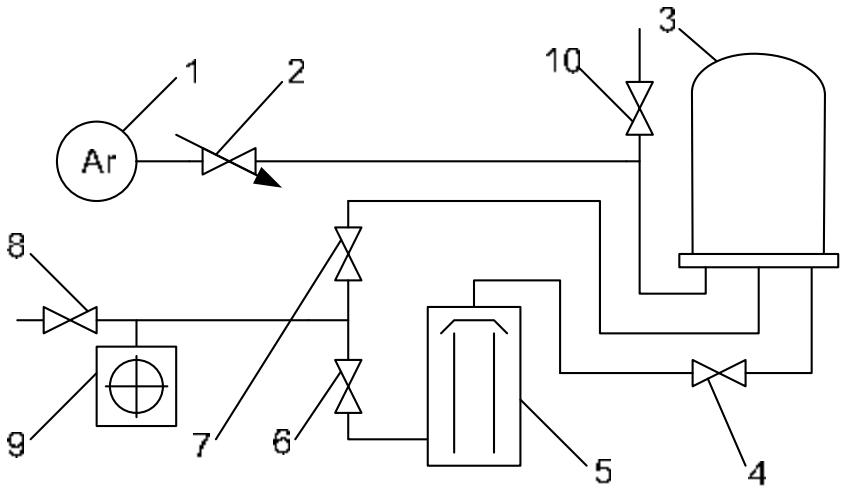


Рис. 3. Вакуумная схема экспериментальной установки:
1 – объем с рабочим газом; 2 – натекатель; 3 – рабочая камера; 4 – кран «Высокий вакуум»; 5 – диффузионный насос; 6 – кран «Форвакуум»; 7 – кран «Байпас»; 8 – автоматический клапан «Напуск воздуха в насос»; 9 – форвакуумный насос; 10 – напуск воздуха в рабочую камеру.

Вакуумная схема экспериментальной установки (рис. 3) состоит из рабочей камеры, системы откачки, системы напуска рабочих газов и средств измерения давления.

Откачка системы осуществляется форвакуумным насосом типа 2НВР-5ДМ (9) и диффузионным насосом типа Н-5С-М (5) до давления 10^{-4} мм рт.ст. Напуск плазмообразующего газа производится с помощью натекателя (2). Давление остаточных и рабочих газов измеряется вакуумметром ВИТ-3 с термопарным датчиком типа ПМТ-2.

Исходное положение:

Краны «Байпас», «Форвакуум», «Высокий вакуум» – закрыты. Так как используемый форвакуумный насос снабжен автоматическим краном напуск воздуха в насос, то в исходном положении он всегда закрыт. Все тумблеры выключены. Натекатель и кран «Напуск воздуха в рабочую камеру» – закрыты.

Включение установки

2.1. Установить подложку на подложкодержателе и закрыть колпак.

2.2. Включить электропитание установки и водяное охлаждение диффузионного насоса.

2.3. Открыть краны «Байпас» (7) и «Форвакуум» (6). Тумблером «Форвакуумный насос» включить форвакуумный насос. При этом загорается индикатор «Форвакуумный насос включен».

2.4. По достижении давления в системе 10^{-1} мм.рт.ст. или 12 делений по шкале вакуумметра ВИТ-3 закрыть кран (7) и тумблером «Диффузионный насос» включить диффузионный насос. При этом загорается индикатор «Диффузионный насос включен».

2.5. После прогрева диффузионного насоса (20-30 минут) и если давление под колпаком не выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. открыть кран «Высокий вакуум» (4).

Если давление под колпаком выросло выше 10^{-1} мм рт. ст. необходимо закрыть кран (6), открыть кран (7) и откачать систему до давления запуска диффузионного насоса.

2.6. Откачать систему до предельного вакуума (~10^{-4} мм рт.ст.). Внимательно следить за напором воды.

2.7. С помощью натекателя установить требуемое давление рабочего газа (примерно $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.).

2.8. Включить тумблер «Высокое напряжение». При этом загорается индикатор «Высокое напряжение включено».

2.9. Поворачивая ручку ЛАТРа установить требуемое напряжение зажигания, т.е. зажечь разряд. С этого момента начинается процесс распыления мишени и осаждение пленки на подложке.

2.10. После получения пленки нужной толщины напряжение на мишени

ручкой ЛАТРа уменьшить до нуля. Выключить тумблер «Высокое напряжение».

2.11. «Промыть» вакуумную камеру рабочим газом до остывания подложки, то есть после выключения разряда в течение 5 мин не закрывать натекатель.

2.12. Закрыть натекатель и кран (4).

2.13. Переключить трехходовой кран на емкости с рабочим газом на подачу воздуха. Открыть натекатель, напустить воздух под колпак. Поднять колпак и извлечь подложку.

Выключение установки

– Закрыть колпак. Выключить тумблер «Диффузионный насос».
– Через 25-30 мин закрыть кран (6) и выключить форвакуумный насос. Закрыть воду и отключить установку от электросети.

При проведении серии экспериментов смена подложки происходит без выключения насосов. Для этого после пункта 2.13 выполняется следующая последовательность действий:

2.14. установить чистую подложку и закрыть колпак;

2.15. закрыть кран (6) и открыть кран (7), трехходовой кран на емкости с рабочим газом переключить на подачу рабочего газа;

2.16. при достижении давления в системе 10^{-1} мм рт.ст. закрыть кран (7), открыть краны (6) и (4) и перейти к п.2.6 и далее по порядку.

3. *Исследование полученных пленок.*

Методики измерения параметров полученной пленки (количества распыленного вещества, толщины, электрического сопротивления и др.) представлены ниже (Лабораторная работа № 16).

Варианты выполнения работы

1. Определить скорость напыления пленок.
2. Определить зависимость скорости распыления и толщины пленки от параметров разряда.
3. Определить адгезию пленок к подложке либо методом термоудара, либо воздействием ультразвуковых колебаний. Полученные результаты можно сравнить с результатами аналогичных измерений на пленках, полученных методом термического испарения в вакууме.

Контрольные вопросы

1. Особенности магнетронного распыления.
2. Устройство магнетронной распылительной установки.
3. Сравнительная характеристика методов термического, катодного, ионно-плазменного и магнетронного распыления.

Лабораторная работа 16

Методы изучения свойств тонких пленок

Цель работы: ознакомление с методиками исследования свойств тонких пленок, получаемых методами термического испарения в вакууме и ионно-плазменными технологиями.

Теоретические сведения

Получение высококачественных пленок с заранее заданными и воспроизводимыми параметрами предопределяет необходимость строгого контроля при их нанесении. В качестве основных параметров тонких пленок обычно рассматриваются следующие: толщина, электрическое сопротивление, адгезия скорость нанесения.

Определение толщины получаемых пленок

Существует несколько способов определения толщины полученной пленки, а именно:

- путем вычислений через плотность напыленного вещества,
- с использованием интерферометрии,
- спектральные измерения.

Первый способ основан на следующем соотношении:

$$d = \frac{m}{S\gamma},$$

где d – толщина пленки; m – масса напыленного вещества; S – площадь пленки; γ – плотность вещества пленки.

В данном определении толщины используется известное допущение: несмотря на то, что плотность пленок и плотность массивного металла отличаются друг от друга, при расчете толщины пленки берутся табличные значения γ. Измеряются размеры образца и рассчитывается площадь.

Массу осажденного вещества можно определить как гравиметрическим методом, т.е. по разности масс подложки до и после напыления, так и аналитически. Так как в лаборатории чаще других получают пленки Al и Cu, ниже приведены методики для их количественного определения.

Определение меди

Подложку с пленкой помещают в стаканчик на 50 мл, наливают небольшое количество разбавленной азотной кислоты (около 10 мл) и растворяют пленку при нагревании. Полученный раствор охлаждают и

переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 10 мл 10% раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор выливают в кювету и делают замер оптической плотности на фотометре ЛМФ-69 на красном светофильтре № 2 и кювете l = 20 мм. Замер оптической плотности делается три раза и затем усредняется. Пользуясь калибровочным графиком и полученным значением оптической плотности, находят концентрацию металла C и количество меди в исследуемом растворе: $m = C \cdot 100$ (мг) (можно ввести поправку на холостой опыт).

Определение алюминия

Подложку с пленкой помещают в стакан на 50 мл, прибавляют 10 мл HCl 1М, растворяют пленку при нагревании. Охлаждают раствор и переносят его в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают пипеткой 1 мл раствора и помещают в мерную колбу на 50 мл. Добавляют 2 мл 5М HC1, 3 мл раствора крахмала и 5 мл раствора ацетата аммония. Разбавляют примерно до 45 мл, добавляют 2 мл раствора алюминона, перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Охлаждают водой до комнатной температуры, доводят до метки дистиллированной водой и определяют прозрачность раствора на приборе ЛМФ-69. При расчете вводится поправка на холостой опыт

$$D_р - D_х = D_о,$$

где $D_р$ – оптическая плотность рабочего раствора; $D_х$ – оптическая плотность холостого раствора; $D_о$ – оптическая плотность истинная.

Зная $D_о$, находят по калибровочному графику концентрацию металла C и рассчитывают количество алюминия (m): $m = C \cdot 100$ (мг).

Измерение толщины пленок с помощью микроинтерферометра МИИ-4М

Микроинтерферометр Линника МИИ–4М предназначен для визуальной оценки, измерения и фотографирования высоты неровностей тонкообработанных поверхностей. Принцип действия прибора основан на явлении интерференции света. Для получения двух систем волн, способных интерферировать, пользуются разделением светового пучка, исходящего из одной точки источника света (1), на наклонной плоскопараллельной пластинке с полупрозрачным делительным покрытием (4) (рис.1). Разделительная пластинка делит падающий на нее пучок света пополам: одну половину она отражает, другую пропускает.

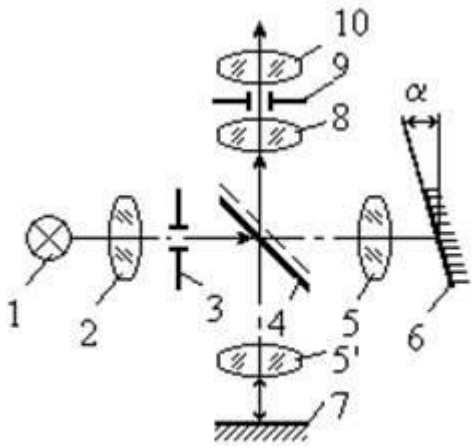


Рис. 1. Упрощенная оптическая схема МИИ-4: 1 – осветитель; 2 – конденсор; 3,9 – диафрагмы; 4 – светоделительное полупрозрачное зеркало; 5,5' – микрообъективы; 6 – эталонное зеркало; 7 – исследуемая поверхность; 8-10 – окуляр.

Отраженный пучок лучей собирается в фокусе объектива на исследуемой поверхности (7). Второй пучок лучей, пройдя через разделительную пластинку, собирается в фокусе объектива (5) на эталонном зеркале (6), отразившись от которого, снова попадает на разделительную пластинку (4). При этом часть лучей проходит через пластинку и не участвует в образовании изображения, а другая часть отражается от нее и интерферирует с лучами первой ветви микроинтерферометра, образуя изображение интерференционных полос в бесконечности. Это изображение объективом (5') переносится в фокальную плоскость окуляра (10).

Таким образом, изображения интерференционных полос и исследуемой поверхности в фокальной плоскости окуляра налагаются друг на друга. Разность хода интерферирующих лучей от центра поля к краям увеличивается и проходит все значения: 0, λ/2, λ, 3/2λ, 2λ и т.д., где λ – длина волны света. В точках поля, где разность хода равна λ, 2λ, 3λ и т.д., в результате интерференции волн получаются светлые полосы, а в точках, где разность хода равна 1/2λ, 3/2λ, 5/2λ и т.д. – темные полосы.

Перемещение исследуемой поверхности вверх или вниз на какую-нибудь малую величину вызывает изменение хода лучей на двойную величину перемещения поверхности, так как свет проходит это расстояние дважды. Изменение хода лучей в одной ветви прибора вызывает изменение разности хода интерферирующих лучей, в результате чего полосы в поле зрения смещаются. Если на исследуемой поверхности имеется бугор или впадина, то в этом месте имеется разность хода и, следовательно, полосы смещаются.

Конструкция МИИ – 4М

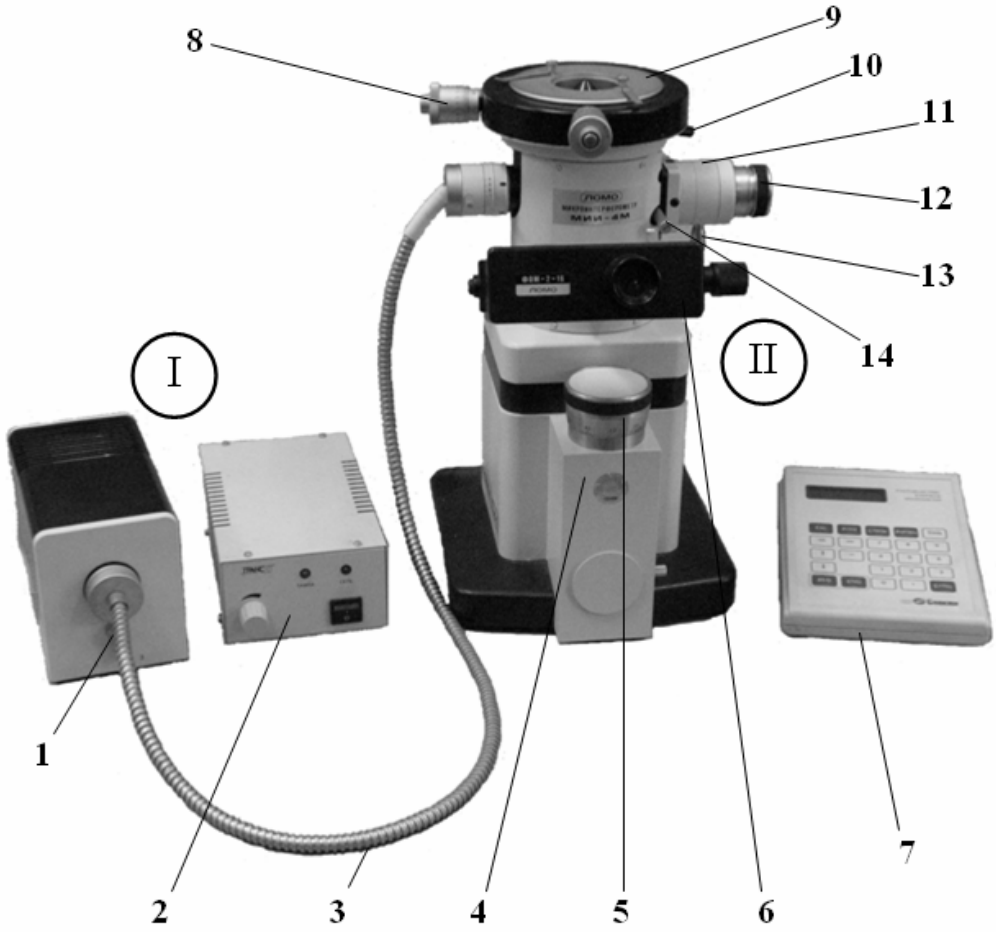


Рис. 2. Общий вид микроинтерферометра.

I. Осветитель

1 – рукоятка выбора светофильтра;
2 – блок питания осветителя;
3 – волоконно-оптический жгут.

II. Микроинтерферометр

4, 5 – механизм точной фокусировки;
6 – фотоэлектрический окулярный микрометр ФОМ-2-16;
7 – блок управления фотоэлектрического окулярного микрометра;
8, 10 – винты перемещения предметного столика;
9 – предметный столик;
11 – кольцо для изменения направления полос;
12 –винт для смещения полос;
13 – винт изменения ширины полосы;
14 – шторка.

При работе микроинтерферометра с монохроматическим светом включается один из интерференционных светофильтров поворотом рукоятки (1) в положения «1» или «3».

При помощи двух микрометрических винтов (8) столик (9) можно перемещать в двух взаимно перпендикулярных направлениях; величину перемещения столика отсчитывают по шкалам барабанов винтов. Столик можно также поворачивать вокруг вертикальной оси и закрепить в нужном положении винтом (10).

Фокусировка микроинтерферометра на объект осуществляется перемещением головки микроинтерферометра при вращении микрометрического винта (5). Величина вертикального перемещения головки микроинтерферометра отсчитывается по шкале микрометрического винта.

Изменение направления полос производится вращением кольца (11) вокруг интерференционной головки. Винт (12) служит для смещения интерференционных полос в поле зрения микроинтерферометра. Ширина полос изменяется вращением винта (13) вокруг оси.

Рукоятка (14) служит для включения шторки. При включенной шторке лучи не попадают в объектив; в этом случае с микроинтерферометром можно работать как с металлографическим микроскопом. На торце рукоятки (14) нанесена стрелка, указывающая положение шторки: положение стрелки «↑» – работа как на микроскопе; положение стрелки «←» – работа как на микроинтерферометре.

Порядок выполнения работы на микроинтерферометре Линника МИИ-4М

1. Включить блок питания (2).
2. Включить фотоэлектрический окулярный микрометр (6) в сеть.
3. С помощью линейки и иголки сделать ровную царапину на плёнке на всю ее глубину, но так чтобы не повредить стекло.
4. Установить образец с плёнкой исследуемой поверхностью вниз на предметный столик (9), так чтобы луч света попадал в область царапины.
5. Повернуть рукоятку (14) так, чтобы стрелка на ней стояла вертикально вверх («↑») (режим работы – микроскоп).
6. Сфокусировать микроинтерферометр на резкое изображение исследуемой поверхности с помощью микрометрического винта (5).
7. При помощи двух микрометрических винтов (8) передвигать предметный столик с образцом, пока в окуляре (6) не будет видна царапина.
8. Ослабить винт (8) и повернуть столик, так чтобы царапина была параллельна горизонтальной линии в окуляре (6) (рис. 3).
9. Найти наиболее ровную область царапины и перевести прибор в режим работы «Микроинтерферометр». Для этого повернуть

рукоятку (14) так, чтобы стрелка на ней была в горизонтальном положении («←»). В поле зрения должны быть видны интерференционные полосы.

10. Если интерференционные полосы не видны, немного вращая микрометрический винт (5), можно добиться их появления в поле зрения. Если наиболее резкие и контрастные интерференционные полосы получились не в центре поля окуляра, необходимо ослабить контргайку и, вращая винт (11), привести интерференционные полосы в центр поля окуляра (6).
11. С помощью кольца (10) установить интерференционные полосы вертикально (перпендикулярно царапине) (рис. 4).
12. Интервал между интерференционными полосами можно изменять с помощью винта (12).
13. При правильной настройке микроинтерферометра в его поле зрения должны быть одновременно видны исследуемая поверхность и интерференционные полосы, сдвинутые в месте прохождения царапины (рис. 4). Для определения величины неровности (толщины пленки) необходимо измерить величину интервала между полосами, величину сдвига полос и вычислить высоту неровности.
14. Величина интервала между полосами и сдвига полосы в месте прохождения царапины выражается числом делений шкалы барабана винтового окулярного микрометра (6). **Для большей точности измерений наводку пунктирной линии сетки микрометра лучше производить по середине, а не по краю полосы.**

В случае пленок большой толщины величина сдвига полосы в царапине может превышать один интервал между полосами. При работе в монохроматическом свете, когда интерференционная картина представляет собой чередующиеся черные и светлые полосы (рис. 4), трудно определить сдвиг именно выбранной полосы. В этом случае измерения лучше проводить в белом свете.

15. Среди цветных интерференционных полос, наблюдаемых в поле зрения окуляра при использовании белого света, выбрать одну полосу, лучше темного цвета (коричневую, темно-синюю, темно-фиолетовую) и выставить пунктирную вертикальную линию на ее середину. Произвести отсчет N_1 по шкале фотоэлектрического окулярного микрометра (6) и занести результаты в таблицу.
16. Переместить пунктирную вертикальную линию на середину той же полосы в месте ее сдвига при прохождении царапины. Это будет полоса того же цвета, но в царапине. Произвести отсчет N_2. Величина сдвига в делениях шкалы микрометра составит $(N_2 - N_1)$.

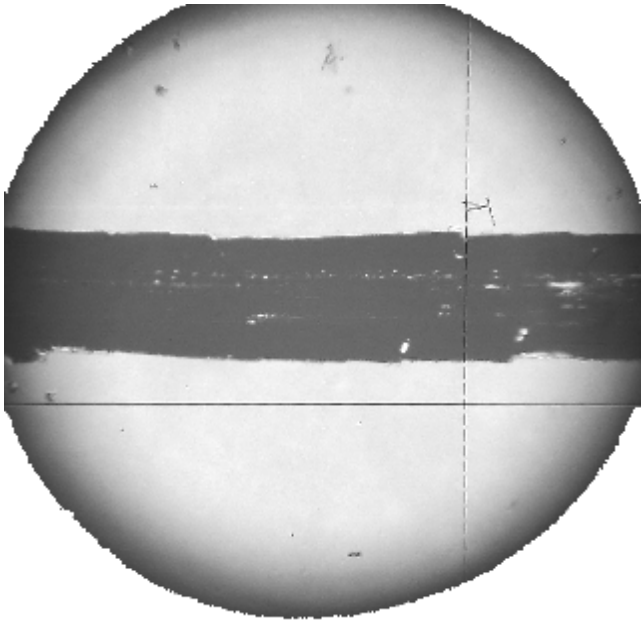


Рис.3. Изображение царапины на пленке в режиме работы «Микроскоп».

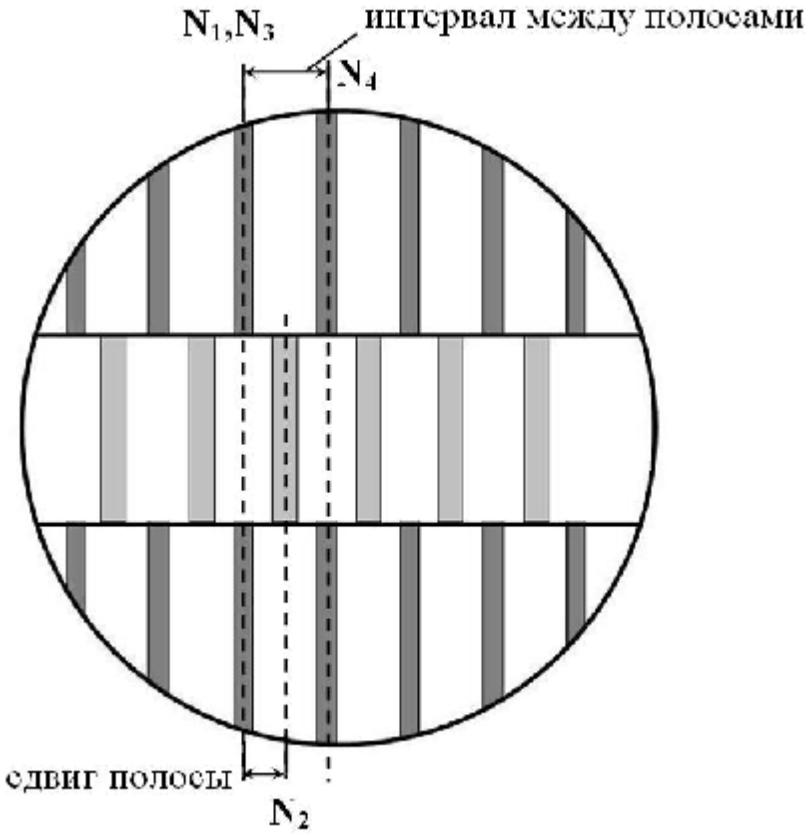


Рис.4. Изображение царапины на пленке в монохроматическом свете в режиме работы «Микроинтерферометр».

17. Для измерения интервала между полосами выставить пунктирную вертикальную линию на середину полосы, выбранной в п.15, и произвести отсчет N_3 по шкале микрометра. N_3 может быть равно N_1.
18. Переместить пунктирную вертикальную линию на середину следующей полосы и произвести отсчет N_4. Интервал между полосами в делениях шкалы микрометра составит $(N_4 - N_3)$.
19. Повторить для других полос пункты 15-18 пять раз. Результаты измерений занести в таблицу. При использовании монохроматического света процедура измерений та же.
20. Рассчитать толщину пленки:
   - в случае белого света

$$d = 0{,}27 \cdot \frac{N_2 - N_1}{N_4 - N_3}, \text{ мкм;}$$

   - в случае монохроматического

$$d = 0{,}5\lambda \cdot \frac{N_2 - N_1}{N_4 - N_3}, \text{ мкм,}$$

где λ – длина волны светофильтра (0,527 мкм для зеленого и 0,588 мкм для желтого светофильтров).

Результаты измерений и расчетов занести данные в таблицу.

№	N_1, дел. шк.	N_2, дел. шк.	N_3, дел. шк.	N_4, дел. шк.	d, мкм
1					
2					
3					
4					
5					

Исследование оптических свойств тонких пленок металла

В отличие от диэлектриков и полупроводников в металлах большое число электронов слабо связано с атомами металла, и эти электроны считают свободными. Наличием свободных электронов объясняются особенности отражения света от металлической поверхности. Вторичные волны, вызванные вынужденными колебаниями свободных электронов, порождают сильную отраженную волну, интенсивность которой может достигать 95% (и даже больше) интенсивности падающей, и сравнительно слабую волну, идущую внутрь металла. Так как плотность свободных электронов весьма значительна (~ 10^{22} в 1 $см^3$), то даже очень тонкие слои металла отражают большую часть падающего на них света. Та часть световой энергии, которая проникает

внутрь металла, испытывает в нем поглощение.

Какая доля света не пропускается металлом вследствие отражения и какая задерживается в нем благодаря поглощению, зависит от его проводимости. В идеальном проводнике поглощение равно нулю, так что падающий свет полностью отражается. К такому идеалу приближаются серебряные пленки. В металлах хуже проводящих, например, в железе отражение может составлять всего лишь 30-40%, так что непрозрачная пленка железа толщиной не более доли микрона поглощает около 60% падающего на нее света.

Поглощение света металлами может быть использовано для оценки толщины металлической пленки. Прохождение света через проводящие вещества определяется соотношением:

$$I = I_0 \, exp\left(\frac{-4\pi nkd}{\lambda}\right),$$

где d – толщина поглощающего слоя; n – показатель преломления для длины волны λ; k – показатель поглощения для длины волны λ; I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность прошедшего излучения.

Измерение коэффициента пропускания полупрозрачной металлической пленки ($T = \frac{I}{I_0}$) с помощью прибора СФ-56 позволит оценить ее толщину по приведенной выше формуле.

Таблица

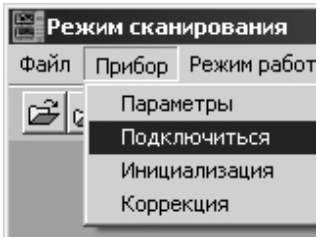
Материал	λ = 500 нм	
	n	k
Cu	1,06	2,55
Fe	1,46	2,17
Mo	3,15	1,18
Ni	1,54	2,01
V	2,65	2,56

Методика работы на спектрофотометре СФ-56

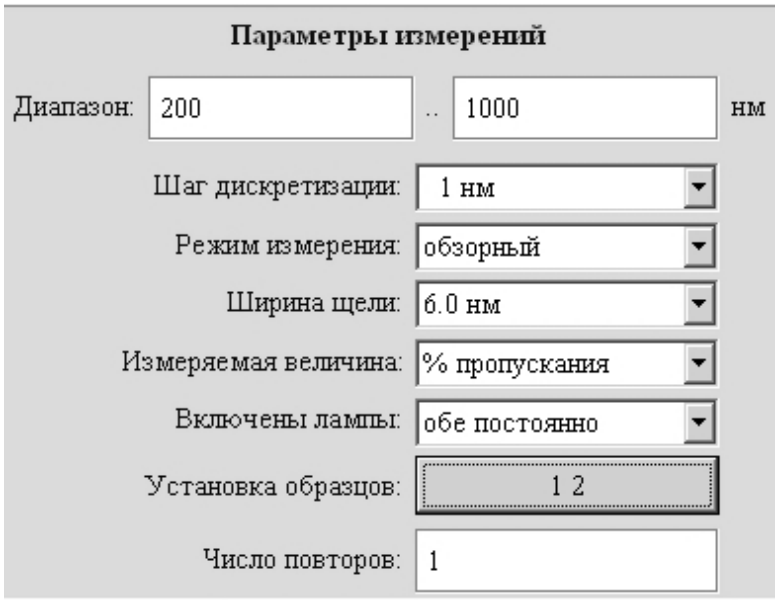
1. Произвести включение спектрофотометра, установив клавишу блока питания в положение «ВКЛЮЧЕНО».

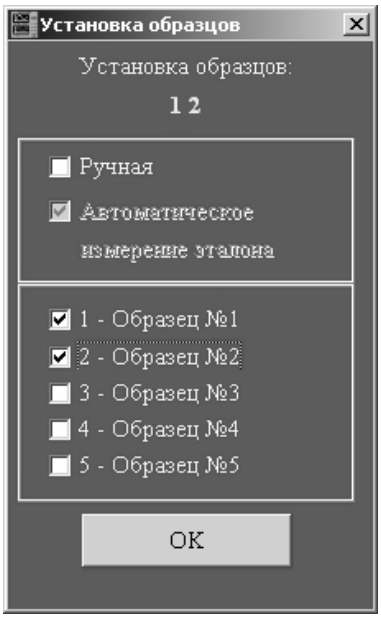
Внимание: повторное включение спектрофотометра должно производиться не ранее, чем через 1 минуту после выключение сетевой клавиши.

2. Включить компьютер и дождаться загрузки операционной системы.
3. Запустить программу СФ-56.



4. После загрузки программы выбрать команду «Прибор/Подключиться» (или нажать кнопку на панели инструментов). Программа проверит наличие связи с прибором и запустит процедуру инициализации и коррекции.
5. При выполнении инициализации все привода устанавливаются на концевые датчики, включаются источники излучения. Затем выполняются коррекция положения монохроматора, ищется линия 656,1 нм и по ней корректируется истинная шкала длин волн. В случае отсутствия этой линии ищется линия 667,8 нм. Убедиться, что процедуры инициализации и коррекции завершены без сообщений об ошибках.
6. Перед использованием следует прогреть спектрофотометр в течение 30 минут.
7. Установка образцов: в каретке имеется одна позиция для эталона и пять позиций для образцов. Образцы должны быть плотно закреплены при помощи фиксаторов, позиция для эталона во время эксперимента остается пустой.
8. Выбрать режим «Сканирование».
9. Установить следующие параметры:





- начальная длина волны 200 нм, конечная длина волны 1000 нм;
- шаг дискретизации «1 нм»;
- режим измерения «обзорный»;
- ширина щели «6 нм»;
- измеряемая величина «% пропускания»;
- включены лампы «обе постоянно»;
- число повторов 1;

– **установка образцов**: установить флажки в соответствии с расположением образцов.

10. Нажать кнопку «Старт» и дождаться окончания выполнения измерений.
11. При запросе программы о продолжении измерений нажать «Нет».
12. При запросе программы о сохранении результатов в файл нажать кнопку «Да» или выбрать команду «Файл/Сохранить данные» и сохранить полученную информацию в виде файла.
13. Для печати вызвать команду «Файл/Печать» и отметить желаемые параметры печатаемого отчета.

Измерение электрического сопротивления пленок

Характер зарождения и роста пленок зависит от множества факторов, поэтому на практике трудно получить точное совпадение удельного сопротивления для пленок одинаковой толщины. В связи с этим для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром *сопротивление квадрата* ($R_{\square}$) (или сопротивление на безразмерный квадрат, или поверхностное (слоевое) сопротивление). Эта величина численно равна сопротивлению участка пленки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки:

$$R_{\square} = \rho_{пл}/d,$$

где $\rho_{пл}$ – удельное сопротивление пленки; d – толщина пленки.

Подбором толщины пленки можно изменять $R_{\square}$ независимо от удельного сопротивления. Вместе с тем, для определения $R_{\square}$ не требуется измерение толщины пленки.

Ввиду того, что $R_{\square}$ не зависит от величины квадрата, при использовании металлической пленки в качестве тонкопленочного резистора его сопротивление можно рассчитать по формуле:

$$R = R_{\square}(l_{пл}/b_{пл}),$$

где $l_{пл}$ – длина резистора в направлении прохождения тока; $b_{пл}$ – ширина пленки.

Поверхностное сопротивление пленок измеряют цифровым комбинированным прибором Щ300 с использованием двух параллельных электродов длиной l = 20 мм при расстоянии между ними b = 20 мм, то есть измеряют сопротивление квадрата пленки. Прижим электродов – зондов к пленке осуществляется с помощью упругого держателя. Схема установки приведена на рис. 5.

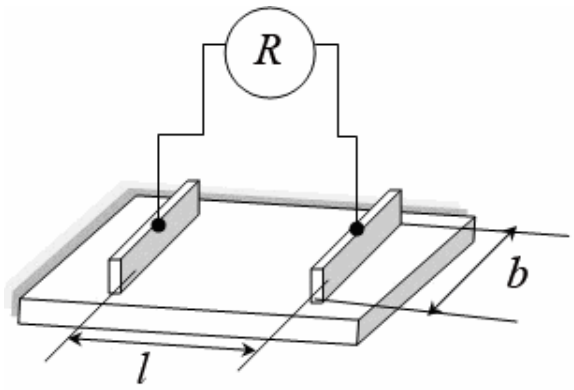


Рис. 5. Схема установки для измерения поверхностного сопротивления пленок.

Порядок проведения измерений

1. Включить прибор Щ300 в сеть. Переключатель режимов работы прибора перевести в положение, отвечающее измерению сопротивления. Прогреть прибор в течение 30 мин.
2. Поднять упругий держатель зондов и положить исследуемый образец таким образом, чтобы в рабочем положении электроды – зонды полностью попадали на пленку.
3. Подобрать необходимый диапазон измерений R и провести замер R_1. Сдвинуть или повернуть пленку и провести измерения сопротивления на других участках $R_2 – R_5$.
4. Рассчитать среднее значение поверхностного сопротивления и абсолютную погрешность его измерения.

Результаты измерений сопротивления квадрата пленки ($R_\square$) позволяют определить удельное сопротивление пленки ($\rho_{пл}$), если известна ее толщина (d)

$$R_\square = \rho_{пл}/d.$$

По заданию преподавателя рассчитанное значение удельного сопротивления пленки сравнить с табличным значением для объемного материала и объяснить причины несовпадения.

Определение адгезии пленок

Сцепление (прилипание) поверхностей разнородных тел называют *адгезией*. Адгезия пленки к подложке зависит от материала пленки и скорости ее осаждения, а также от чистоты поверхности и температуры подложки. Прочность адгезионной связи зависит от толщины пленки. Обычно чем тоньше пленка, тем выше прочность связи с подложкой.

Существует ряд методов определения адгезии. Их можно классифицировать в зависимости от преобладающих нормальных или касательных нагрузок, действующих при испытании, на границу раздела с подложкой.

Наиболее распространёнными методами количественного

определения величины адгезии являются методы вдавливания, прямого отрыва плёнки от подложки, а также метод склерометрии (царапанья).

Простой и эффективный метод определения величины адгезии заключается в наложении на поверхность пленки специальной испытательной липкой ленты для последующего исследования процесса отрыва. При слабой адгезии лента отрывается от подложки вместе с пленкой, при сильной – пленка остается полностью на подложке. Для количественной оценки адгезии применяют метод липкой ленты и метод царапания иглой под определенной нагрузкой, методы имеет ряд методических сложностей.

Величина адгезии определяется природой связи частиц пленки и подложки. Физическая адсорбция определяет слабую адгезию, хемосорбция – сильную. Активные по отношению к кислороду металлы образуют химические связи с подложками, например со стеклом, что приводит к повышению адгезии.

Для повышения адгезии нередко специально наносят подслои окисла, современные технологии позволяют также осуществлять плавный переход состава пленки от окисла до чистого металла, что может обеспечить максимальную адгезию.

Для качественного определения адгезионных свойств пленок возможно применение разрушающих методов, а именно метода термоудара и с использованием ультразвуковых колебаний. Метод термоудара заключается в резком изменении температуры образца.

Порядок выполнения работы

1. По заданию преподавателя в качестве объекта исследования использовать подложки с нанесенными пленками, либо произвести напыление тонких пленок на стеклянные подложки методом, указанным в задании (лаб.раб. 12-15).
2. Определить толщину полученной пленки, оценить адгезию ее к стеклу и сопротивление.

Варианты заданий

1. Исследовать свойства пленок, полученных разными методами напыления.
2. Изучить влияние химической природы пленки на ее свойства.
3. Провести сравнительный анализ результатов измерения толщины пленок разными методами.

Контрольные вопросы

1. Свойства тонких пленок.
2. Методы измерения свойств тонких пленок.

Лабораторная работа 16

Фотолитография

Цель работы: изучение метода фотолитографии с проведением всех его основных операций.

Теоретические сведения

Фотолитография – это совокупность фотохимических процессов, создающая на поверхности материала защитный слой требуемой прочности от агрессивных воздействий и последующей операции селективного травления или осаждения, использующих этот защитный рельеф.

Сам процесс фотолитографии известен сравнительно давно, он заимствован из полиграфической промышленности. Фотолитография широко применяется в радиотехнической промышленности при изготовлении печатных плат. Широкое применение фотолитографические методы получили и в электронной промышленности. В настоящее время без фотолитографии невозможно себе представить получение полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

К основным достоинствам фотолитографического процесса следует отнести:

- возможность получения пленочных и объемных компонентов интегральных микросхем весьма малых размеров (до единиц и долей микрона) практически любой конфигурации;
- универсальность метода: изготовление металлических масок для напыления пленок, селективное травление пленочных слоев, вытравливание «окон» в маскирующих пленках для локальной диффузии, эпитаксии и ионной имплантации, глубинное травление в полупроводниковых и диэлектрических подложками т.д.;
- возможность применения групповой технологии (за одну операцию и на одном виде оборудования – получение сотен и тысяч элементов интегральных микросхем и дискретных полупроводниковых приборов).

Сущность процесса фотолитографии заключается в следующем (рис. 1). На поверхность материала *1* (полупроводник, диэлектрик, металл или сверхпроводник) наносят тонкий слой фоторезиста *2*. При создании защитного рельефа фоторезист освещают через фотошаблон – кварцевую пластину *3*, на одной поверхности которой предварительно создан контрастный рисунок, состоящий из прозрачных *4* и непрозрачных *5* участков. Под действием света в освещаемых участках

фоторезистивного слоя протекают фотохимические реакции, в результате которых эти участки изменяют свои свойства.

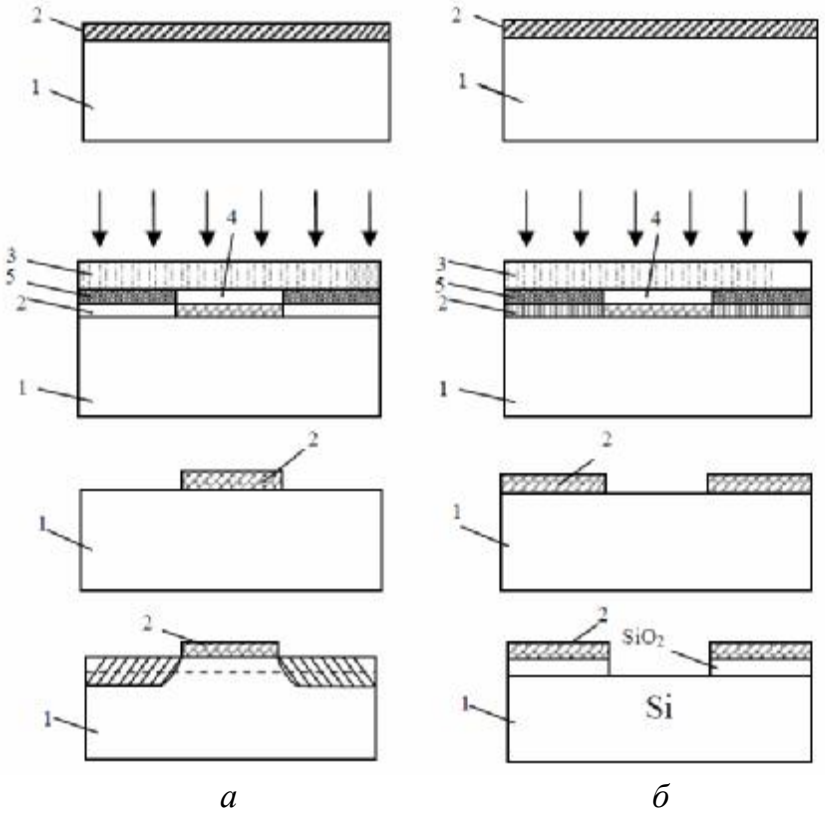


Рис. 1. Этапы процесса фотолитографии: *а* – негативный фоторезист; *б* – позитивный фоторезист.

В зависимости от механизма протекающих в фоторезисте фотохимических реакций и особенностей изменения его свойств фоторезисты делят на негативные и позитивные. При облучении негативного фоторезиста через фотошаблон в освещаемых участках фоторезиста протекают процессы, приводящие к потере их растворимости в соответствующих растворителях (проявителях), в результате чего после обработки в них удаляются только необлученные участки, расположенные под непрозрачными элементами фотошаблона. При этом на подложке образуется защитный рельеф, повторяющий негативное изображение фотошаблона.

В позитивных фоторезистах под действием света в освещаемых участках протекают фотохимические реакции, приводящие, наоборот, к усилению их растворимости в соответствующих проявителях, в результате чего после обработки в них удаляются (вымываются) только облученные участки фоторезиста и защитный рельеф повторяет позитивное изображение фотошаблона.

Формирование фоторезистивного слоя является одной из основных операций процесса фотолитографии, так как разрешающая способность

и кислотостойкость фоторезистивного покрытия зависят от его толщины и адгезии к подложке и, следовательно, от условий нанесения фоторезиста на поверхность подложки: центрифугирование, пульверизация (распыление жидкого фоторезиста сжатым газом), погружение (окунание) образца в раствор фоторезиста и полив подложки жидким фоторезистом.

Широкое применение в настоящее время получил метод центрифугирования. При нанесении слоя фоторезиста этим методом подложку закрепляют в центре диска, который вращается с угловой скоростью (2–15) 10^3 об/мин и в процессе его вращения на подложку из пипетки наносят несколько капель фоторезиста.

Процесс растекания фоторезиста на плоском вращающемся диске происходит под действием центробежных сил и сил сопротивления, обусловленных вязкостью фоторезиста.

Недостатками метода центрифугирования является неустранимое краевое утолщение слоя и наличие значительных внутренних напряжений в пленке, обусловленных действием центробежных сил.

Фоторезисты

Фоторезисты являются светочувствительными сложными композициями (составами) органических веществ, состоящими из полимерной основы и различных добавок. В качестве полимерной основы используются: поливиниловый спирт, полиэфиры, полиамиды, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, поливинилацетат, каучуки и др. Добавки обеспечивают в первую очередь повышение светочувствительности полимеров, а также такие важные качества, как кислотостойкость, вязкость, смачивание и другие.

Для определения пригодности фоторезистов в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем используют три основных критерия: светочувствительность, разрешающую способность и кислотостойкость.

Светочувствительность фоторезиста – это величина, обратная количеству поглощенной световой энергии, необходимой для получения в данном слое фоторезиста определенного фотохимического эффекта, который состоит в потере (в негативном фоторезисте) или приобретении (в позитивном фоторезисте) растворимости облученных участков фоторезиста:

$$S = \frac{1}{E \cdot t} = \frac{1}{H},$$

где E – интенсивность облучения слоя фоторезиста толщиной h, в котором произошел требуемый фотохимический эффект; t – время выдержки; H – экспозиция.

Физический смысл этого критерия состоит в том, что, чем меньше требуется экспозиция для изменения растворимости слоя на глубину h, тем более светочувствителен фоторезист.

Большинство фоторезистов обладают светочувствительностью к ультрафиолетовой (УФ) области спектра, лежащей в диапазоне от 300 до 500 нм. Поэтому они экспонируются (освещаются) УФ лучами от таких искусственных источников, у которых максимумы спектра излучения близки к максимумам спектров поглощения фоторезистов.

Под *разрешающей способностью* фоторезиста понимают максимально возможное число раздельно передаваемых одинаковых линий защитного рельефа на 1 мм поверхности подложки:

$$R = \frac{1000}{2l},$$

где R – разрешающая способность, линий/мм; l – ширина раздельно передаваемой линии, мкм.

Иногда разрешающую способность определяют наименьшей шириной линии или наименьшим расстоянием между ними в микронах. Следует различать разрешающую способность фоторезиста и процесса фотолитографии. Разрешающая способность процесса фотолитографии всегда ниже разрешающей способности фоторезиста. Это объясняется следующим (рис. 2).

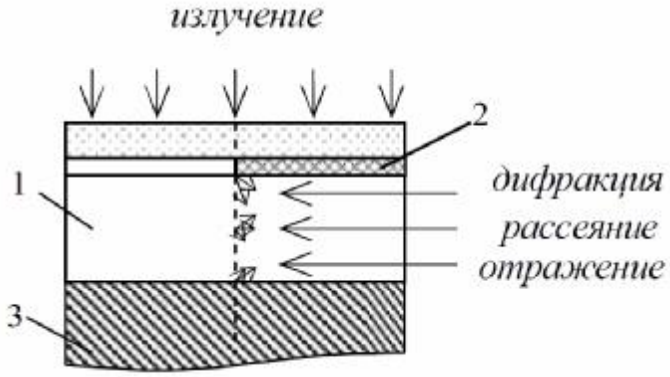


Рис. 2. Оптические процессы в слое фоторезиста.

При экспонировании (освещении) имеет место паразитное облучение слоя *1* фоторезиста за счет дифракции света на краю непрозрачного элемента *2* (участка) фотошаблона, диффузного рассеяния в слое *1* и частичного отражения от подложки *3*. В результате этого происходит засвечивание незначительной части слоя, лежащей под непрозрачным элементом около границы прозрачный-непрозрачный элементы. В случае негативного фоторезиста участок, расположенный непосредственно под непрозрачным элементом *2* фотошаблона и засвеченный паразитным облучением незначительной интенсивности, легко удаляется при проявлении. После проявления остается лишь участок, непосредственно прилегающий к подложке,

удерживаемый силами адгезии.

Таким образом, на границе защитного рельефа образуется «ореол» (рис. 4), который снижает разрешающую способность процесса фотолитографии при использовании негативного фоторезиста.

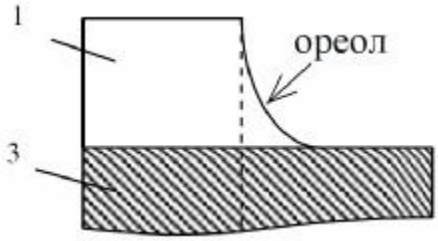


Рис. 3. Возникновение ореола при использовании негативного фоторезиста.

При тех же условиях экспонирования при использовании позитивного фоторезиста «ореол» практически не возникает. Поэтому в этом случае разрешающая способность процесса фотолитографии будет выше. Кроме того, разрешающая способность самих позитивных фоторезистов выше, чем негативных.

Кислотостойкость. Фоторезисты должны обладать высокой устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, так как в процессе травления защитный рельеф значительное время (до нескольких минут) контактирует с кислотами и щелочами. Стойкость фоторезиста к химическим воздействиям зависит как от химического состава его полимерной основы, так и от толщины и состояния фоторезистивного покрытия.

Нестойкость фоторезиста определяют по следующим признакам:

- частичное разрушение пленки;
- отслаивание пленки от подложки;
- локальное растравливание;
- боковое подтравливание на границах защитного рельефа.

Первые два вида нарушения пленки фоторезиста при химической обработке свидетельствуют о полной его непригодности для изготовления микросхем и могут служить критериями забраковывания всей партии приготовленного фоторезиста. Два других вида нестойкости слоя фоторезиста (локальное растравливание и боковое подтравливание) допустимы в определенных пределах. Локальное растравливание обусловлено появлением различного рода дефектов в слое фоторезиста: сквозные поры (прокаты), пыль, пустоты и др. В результате появления таких дефектов пленка фоторезиста локально пропускает травители на защитных участках рельефа. Причиной появления дефектов в слое может быть возникновение механических напряжений и прокатов в процессах нанесения слоя, сушки, экспонирования и проявления, причем, чем тоньше слой, тем вероятнее возникновение подобных дефектов.

Выбор фоторезистов определяется вышерассмотренными критериями, окончательный же выбор фоторезиста определяют применяемые травители, материал подложки, подлежащий травлению, а также требования, предъявляемые к изделию. При этом следует учитывать, что позитивные фоторезисты обладают высокой разрешающей способностью и позволяют получать четкие границы защитного рельефа. Негативные фоторезисты предпочтительно используются в процессах, связанных с глубоким травлением металлов.

Примером позитивного фоторезиста является фоторезист ФП-383, который представляет собой раствор светочувствительных продуктов новолачной смолы в диоксане. Внешний вид ФП-383 – вязкая прозрачная жидкость оранжевого цвета. Разрешающая способность – 400 линий/мм. ФП-383 применяют при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Примером негативного фоторезиста является фоторезист ФН-11, который представляет собой раствор циклокаучука, фотосшивающего агента в смеси ксилола с толуолом. Его внешний вид – прозрачная жидкость светло-коричневого цвета. Разрешающая способность фоторезиста при толщине пленки 2,5 мкм равна 100 линий/мм. ФН-11 применяют в процессах фотолитографии металлов: меди, стали, хрома, анодированного алюминия и др.

Дефекты при проведении процесса фотолитографии

Основными дефектами при проведении процессов фотолитографии являются:

- наличие проколов в пленке фоторезиста;
- неровности пленки фоторезиста по всей поверхности пленки;
- неровность края изображения пленки фоторезиста;
- изменение заданных геометрических размеров;
- наличие ореола по краю изображения.

Порядок выполнения работы

1. Получить на стеклянной подложке тонкие металлические пленки (Cu или Al) методами ионно-плазменного распыления (лаб.раб. 14) или вакуум-термического испарения (лаб.раб. 12).
2. *Формирование слоя фоторезиста методом центрифугирования.*

Подложка закрепляется на диске центрифуги и накрывается крышкой. После включения двигателя через отверстие в крышке с помощью пипетки на вращающуюся подложку наносятся 1-2 капли фоторезиста. Через 10-15 с центрифуга отключается, и после полной остановки диска подложка снимается.

3. *Сушка слоя фоторезиста*:

– выдержка в течение 10-15 мин при комнатной температуре;
– сушка в сушильном шкафу при температуре 90°С±10°С в течение 20-30 минут.

Нужно помнить, что режим сушки зависит от типа используемого фоторезиста и от толщины его слоя.

4. *Экспонирование слоя фоторезиста.*

На подложку со слоем фоторезиста накладывается фотошаблон (маска), затем подложка с маской закрепляется в рамке и помещается под УФ осветитель. Время экспозиции подбирается экспериментально и может изменяться от нескольких секунд до нескольких минут.

5. *Проявление*

Проэкспонированные образцы подвергаются химической обработке (проявлению), в результате удаляются ненужные участки слоя и на подложке остается защитный рельеф требуемой конфигурации. Для проявления позитивных фоторезистов применяется КОН (1%), для негативных – трихлорэтилен. Процесс ведется при комнатной температуре и контролируется визуально.

6. *Сушка.*

По окончании проявления подложка промывается в дистиллированной воде и подвергается сушке. При этом одновременно происходит закрепление оставшегося фоторезиста на подложке и придание ему устойчивости к травителям. Этот процесс называется задубливанием и ведется при температуре 150-180°С в течение 30-45 мин.

7. *Удаление незащищенных участков пленки металла и слоя задубленного фоторезиста.*

Для удаления пленки алюминия применяют раствор соляной кислоты НС1, а для медной пленки – раствор азотной кислоты HNO_3.

Оставшуюся пленку задубленного фоторезиста удаляют либо обработкой ацетоном, либо плазмохимическим травлением.

Контрольные вопросы

1. Сущность и назначение процесса фотолитографии.
2. Фоторезист. Виды фоторезистов.
3. Основные критерии пригодности фоторезистов.
4. Какие дефекты характерны при проведении фотолитографического процесса?

Лабораторная работа 17

Получение люминофорного покрытия методом осаждения

Цель работы: подбор условий для осаждения и изготовления люминесцирующего экрана на колбе ЭЛТ, а также выяснение влияния состава рабочего раствора на мокрое прилипание люминофорного слоя.

Теоретические сведения

Наиболее широко распространенным методом нанесения люминофора на подложку при изготовлении экранов электроннолучевых трубок (ЭЛТ), дающим хорошую равномерность и структуру покрытия, является осаждение люминофорных частиц из водной суспензии, содержащей связующее. В качестве связующего применят силикат калия, который взаимодействует при закреплении с солями щелочноземельных металлов (нитрат стронция). Используемый для нанесения люминофора силикат калия с модулем m = 2,7-4,0 готовят в виде 20-25% раствора. Такой раствор длительное время может сохранять необходимые для нанесения экранов свойства: он достаточно устойчив к внешним воздействиям, мало меняет степень полимеризации, то есть медленнее «стареет», удобен при дозировке. Он может быть получен различными путями: растворением кремниевой кислоты или безводной двуокиси кремния в растворе едкого калия, растворением SiO_2 в растворе K_2SiO_3 или растворением твердого силиката-глыбы необходимого модуля в воде.

Модуль m по величине соответствует отношению числа грамм-молей SiO_2 к числу грамм-молей K_2O и, таким образом, показывает сколько грамм-молей SiO_2 приходится на один грамм-моль K_2O в данном образце силиката калия: $K_2O \cdot mSiO_2$.

В производстве, кроме указанной величины, часто пользуются весовым модулем $m_{вес}$, который равен отношению количества граммов SiO_2 к количеству граммов КОН, содержащихся в 1 л раствора.

Соотношение между m и $m_{вес}$ постоянно и может быть вычислено:

$$m = \frac{колич.\,г-моль\ SiO_2}{колич.\,г-моль\ K_2O} = \frac{вес\ SiO_2}{M(SiO_2)} \cdot \frac{M(K_2O)}{вес\ K_2O}.$$

Но 1 грамм-моль K_2O эквивалентен 2 грамм-молям КОН, поэтому

$$m = \frac{вес\ SiO_2}{вес\ KOH} \cdot \frac{2M(KOH)}{M(SiO_2)} = m_{вес} \cdot \frac{2 \cdot 56}{60} = m_{вес} \cdot 1{,}87.$$

Значение концентрации и величины модуля раствора силиката в

производстве экранов ЭЛТ исключительно велико, и поэтому растворы силиката в процессе их приготовления и корректировки подвергают анализу. Последний может быть осуществлен как путем прямого аналитического определения содержания K_2O и SiO_2, так и упрощенными методами.

При полном химическом анализе силиката (метод «А») содержание K_2O определяется путем титрования щелочи, образующейся при гидролизе силиката, раствором кислоты:

$$K_2O \cdot mSiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + K_2SiO_3 \cdot (m - 1) \cdot SiO_2.$$

Для определения количества SiO_2 используют ряд химических методов, например, метод удаления Si в виде летучего SiF_4, однако в этом случае необходимо применять платиновую посуду, и поэтому более удобен метод титрования.

Количество двуокиси кремния в растворе определяется по убыли (добавленного в избытке) раствора соляной кислоты в процессе образования малорастворимого кремнефтористого калия (в присутствии фторид-иона):

$$H_2SiO_3 + 4HC1 + 6KF \rightarrow K_2SiF_6 + 4KC1 + 3H_2O.$$

При этом избыток введенного раствора HC1 оттитровывается щелочью. Для упрощенных методов определения концентрации и модуля раствора силиката титруется только едкая щелочь, а для установления содержания SiO_2 либо определяют количество твердого вещества в растворе (метод «Б»), либо по плотности раствора оценивают модуль (метод «В») при определенном содержании в растворе K_2O или КОН.

Для ускорения процесса полимеризации силиката калия в рабочий раствор добавляют коагулятор. При выборе коагулятора пользуются правилом Шульца-Гарди: коагулирующая способность ионов электролитов резко возрастает при увеличении заряда ионов. Однако не рекомендуется использовать соли Me^{3+}, так как у них слишком высокая коагулирующая способность и всё скоагулируется сразу. Следовательно, целесообразнее использовать соли Me^{2+}, а именно $Sr(NO_3)_2$ или $Sr(CH_3COO)_2$.

Состав рабочего раствора можно варьировать в довольно широких пределах в зависимости от типа экрана, его назначения, структуры, прочности и других требований. Например, при нанесении экрана на конвейерных машинах состав стандартного рабочего раствора таков: 0,4% силиката калия с модулем 2,9; концентрация коагулятора $Sr(NO_3)_2$ – 0,018% и время осаждения экрана около получаса. По другой технологии, когда колбы ЭЛТ заливаются вручную, в рабочем растворе

содержится 1,6% силиката с модулем 3,1 и 0,042% $Sr(NO_3)_2$, причем, время осаждения увеличивается до часа.

Качество экрана определяется не только составом рабочего раствора, но и порядком его приготовления. Наиболее стабильные и хорошие результаты получаются в том случае, когда в отмеренное количество воды вводят вначале необходимое количество раствора коагулятора, энергично взбалтывают и только после этого быстро вливают рассчитанный объем концентрированного раствора силиката калия и вновь подвергают раствор перемешиванию. Спустя 10-15 минут в тщательно вымытые колбы ЭЛТ заливают «подушку» из рабочего раствора и через специальную воронку-разбрызгиватель вводят суспензию люминофора, которую готовят из раствора силиката той же концентрации, что и в рабочем растворе.

Следовательно, технология изготовления экранов методом осаждения слагается из следующих операций:

- варки концентрированного раствора силиката калия;
- приготовление рабочего раствора и суспензии люминофора;
- заливка в колбу рабочего раствора и суспензии люминофора;
- осаждение люминофора из суспензии под действием силы тяжести на поверхность подложки;
- закрепление люминесцентного покрытия на подложке под действием химических и физических процессов, происходящих в рабочем растворе;
- удаление из колбы рабочего раствора;
- закрепление люминесцентного покрытия в процессе сушки и обжига экрана;
- контроль качества экрана.

Оценка мокрой прочности экрана

О прочности сцепления люминофорного слоя со стеклом колбы можно судить по таким показателям, как «мокрое» и «сухое» прилипание.

Мокрое прилипание выражается количественно через размер смытого под действием струи жидкости участка экрана. Прочность закрепления зерен люминофора на стекле в этом случае обратно пропорциональна квадрату диаметра смытого участка. Адгезия люминофорного слоя может быть количественно выражена также силой струи, необходимой для начала смывания люминофора с экрана, однако для этого нужна более сложная аппаратура (правила пользования прибором для определения мокрого прилипания изложены в отдельной инструкции).

Нижней границей удовлетворительного мокрого прилипания

является такая прочность сцепления люминофорного слоя с подложкой, которая позволяет удалять осветленную жидкость без нарушения («сползания») экрана.

Адгезия при изменении условий осаждения, например, концентрации коагулятора или силиката, проходит через максимум и вновь ухудшается вследствие слишком быстрой коагуляции кремниевой кислоты уже не на поверхности стекла, а на взвешенных частицах люминофора. При этом обычно наблюдается появление хлопьев, которые не прилипают к стеклу. Это так называемая *верхняя граница* прилипания.

Ширина области между верхней и нижней границей удовлетворительной прочности сцепления люминофорного слоя со стеклом зависит при прочих равных условиях от концентрации коагулятора и силиката калия, а также модуля последнего. На ширину области прилипания оказывает большое влияние и гранулометрический состав люминофора, а также его заключительная обработка в процессе изготовления.

Чем шире область надежной адгезии, тем более стабилен процент нанесения экранов, тем менее чувствителен он к отклонениям от оптимального режима экранирования.

Прочность сцепления люминофорного слоя после сушки и даже термической обработки может характеризоваться так называемым «сухим» прилипанием. В данном случае контроль аналогичен рассмотренному выше, с той лишь разницей, что сбивание люминофора с подложки производится струей сжатого воздуха при определенных условиях. Высокое значение этого показателя важно в тех случаях, когда экран подвергается дополнительным обработкам (нанесение лака пульверизацией, алюминирование и т.п.), или готовый прибор эксплуатируется в условиях значительных вибраций или ударных нагрузок.

Порядок выполнения работы

1. *Определение модуля силиката калия*

Метод «А»

Для определения содержания K_2O или КОН в растворе силиката калиброванной пипеткой переносят 5 мл раствора силиката в коническую колбу, добавляют воды до объема 100 мл, вводят 2 капли метилоранжа и титруют 0,5н (N_{HCl}) раствором HCl до изменения окраски.

Среднее из 3-х значений $V_{ср}$ позволяет установить содержание K_2O или КОН в растворе силиката.

$$a_{K_2O} = \frac{Э_{K_2O} \cdot V_{ср} \cdot N_{HCl}}{1000} \cdot \frac{1000}{5} \quad г/л;$$

$$a_{KOH} = \frac{Э_{KOH} \cdot V_{ср} \cdot N_{HCl}}{1000} \cdot \frac{1000}{5} \quad г/л,$$

где $Э_{K_2O}$, $Э_{KOH}$ – эквивалент оксида калия и едкого калия, соответственно, $Э_{K_2O}$ = 47,10; $Э_{KOH}$ = 56,12.

Примечание: во избежание засиликачивания пипетки, побывавшей в концентрированном растворе силиката, ее необходимо **немедленно!** ополоснуть или опустить в стакан с водой.

При определении двуокиси кремния в растворе силиката 2,5 мл его переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл этого раствора в полиэтиленовый стакан, прибавляют 2 капли метилоранжа, осторожно нейтрализуют 0,5н HCl и возвращают желтую окраску раствора прибавлением 1-2 капель 0,1н раствора КОН.

Далее в раствор прибавляют при непрерывном помешивании пластмассовым шпателем 10 мл 0,5н раствора HCl, около 0,5 г KF или NaF и 10 г KCl (последний вводится для более быстрого и полного связывания выделяющейся HF). По прошествии 10-15 минут, в течение которых раствор регулярно помешивают, в стакан добавляют 8 капель фенолового красного и титруют 0,1н раствором КОН до устойчивой, не исчезающей в течение одной минуты окраски. Для расчета в среднее из 3-х титрований следует внести поправку на «холостой» опыт; заменив анализируемый раствор аналогичным количеством воды.

$$a_{SiO_2} = \frac{Э_{SiO_2} \cdot (V_{HCl} \cdot N_{HCl} - V_{KOH} \cdot N_{KOH})}{1000} \cdot \frac{250}{25} \cdot \frac{1000}{2{,}5} \quad г/л,$$

где эквивалент диоксида кремния $Э_{SiO_2} = \frac{M_{SiO_2}}{2} = 15{,}02$.

По полученным данным рассчитывают молярный и весовой модуль раствора силиката, а по измеренной плотности раствора – его процентную концентрацию.

Метод «Б»

Для определения содержания сухого вещества в растворе силиката в прогретый при 150-200 °С, остуженный в эксикаторе и взвешенный на аналитических весах (вес g_1) фарфоровый тигель вносят 5 мл концентрированного раствора силиката калия. Аккуратно на песчаной бане или асбестовой сетке, помещенной на электроплитку, выпаривают

содержимое досуха и прокаливают при температуре 400-500°С.

Охлажденный в эксикаторе тигель вновь взвешивают (вес g_2) и по разности находят общее содержание силиката в растворе:

$$a = \frac{g_2 - g_1}{5} \cdot 1000 \; г / л.$$

По данным проведенного ранее титрования щелочи (метод «А») вычисляют содержание в растворе двуокиси кремния:

$$a_{SiO_2} = a - a_{K_2O}.$$

Далее рассчитывают модуль молярный, модуль весовой, а по плотности раствора – процентную концентрацию.

Метод «В»

Третий метод является экспрессным и позволяет оценить модуль раствора силиката лишь приблизительно. По данным анализа на содержание щелочи, полученным по методу «А», рассчитывают количество воды, необходимое для разбавления исходного раствора так, чтобы содержание КОН снизилось до 70 г/л.

Расчет выполнить, пренебрегая изменением плотности раствора (расчет показать преподавателю). Далее измерить ареометром плотность полученного раствора, содержащего 70 г/л КОН, и по графику установить модуль исходного раствора.

2. *Оценка мокрой прочности экрана*

2.1. Подготовка колб.

Для удаления жировых загрязнений колбы моют обычным порядком хромовой смесью и тщательно, 5-6 раз ополаскивают водопроводной водой. После стекания последних капель воды внутреннюю часть поверхности колбы подвергают травлению для создания шероховатой поверхности. Для этого аккуратно заполняют колбу наполовину 4%-м раствором плавиковой кислоты, не вынимая из-под тяги, слегка вращают колбу и по истечении 1 минуты сливают HF в тот же полиэтиленовый сосуд. Далее тщательно моют колбу водопроводной водой и 2-3 раза ополаскивают дистиллированной, давая каждый раз полностью стечь остаткам воды от предыдущей порции.

2.2. Исследование зависимости мокрого прилипания от времени.

Для проведения эксперимента используются три колбы ЭЛТ. Мерным цилиндром измеряются объемы подушечных слоев (высота их должна быть в пределах 5-6 см). Затем рассчитывается необходимое количество растворов силиката и коагулятора с тем, чтобы в осажденном объеме концентрация силиката была 0,4%, а коагулятора

(2% $Sr(NO_3)_2$) – 0,02%. Рабочий раствор готовится в отдельной колбе на 1 л в указанном порядке: в воду вливается раствор коагулятора, содержимое колбы перемешивается. Затем в колбу быстро вливается силикат калия, и смесь выстаивается 10 минут при периодическом перемешивании. За это время заготавливаются навески люминофора из расчетной нагрузки экрана 5 мг/см^2, а также в отдельной колбе на 250 мл – раствор силиката для приготовления суспензии (количество равное 10% от заготовленного рабочего раствора и с той же концентрацией). Этот раствор разливается на 3 стаканчика, в каждый из которых вносится навеска люминофора.

После выстаивания рабочего раствора он поровну разливается в колбы ЭЛТ, в которые энергичным движением вводится предварительно взболтанная суспензия люминофора. Заливку суспензии во все 3 колбы следует сделать по возможности одновременно, после чего колбы не трогают, поскольку в суспензии развивается процесс формирования экрана.

Измерения мокрой прочности люминофорного слоя производят последовательно в каждой из колб через 3, 12, 45 (или 5, 15 и 45) минут. Методика измерения изложена в отдельной инструкции.

По окончании измерений люминофорный слой смывают, не дожидаясь его подсыхания. В случае сползания экрана работу следует повторить, увеличив концентрацию коагулятора.

Полученные данные представить в виде зависимости $1/d^2 = f(t)$ с указанием всех остальных неизменных условий процесса осаждения, где d – диаметр смытого пятна люминофора.

Примечание: во избежание засиликачивания пипетки, побывавшей в концентрированном растворе силиката, ее необходимо **немедленно!** ополоснуть или опустить в стакан с водой.

2.3. Исследование зависимости мокрого прилипания от концентрации силиката.

В отличие от п.2.2, эксперименты проводятся в одной и той же колбе ЭЛТ последовательно, поскольку это обеспечивает более строгое постоянство расстояния между выходным отверстием пипетки и люминофорным слоем.

Рабочий раствор готовится четырежды, каждый раз в расчете на заливку одной колбы с различным содержанием в нем силиката калия, например, 0.2; 0,4; 0,6; 1,0% и с неизменным содержанием коагулятора (в соответствии с п.2.2 работы). Время для осаждения экрана следует принять не менее 15-20 минут.

В качестве варианта можно привести изучение зависимости мокрой прочности экрана от концентрации раствора силиката при иной

концентрации коагулятора. По полученным данным строится график $1/d^2 = f(C_{сил})$.

2.4. Исследование зависимости мокрого прилипания от концентрации коагулятора.

В этом случае, как и в п.2.3, испытания осуществляются последовательно. Рабочий раствор готовится так, чтобы содержание в нем коагулятора менялось в такой, например, последовательности: 0,01%. 0,02%, 0,03%, 0,05%. Содержание силиката в серии должно быть неизменным и равняться 0,4%. Время закрепления выбирается таким же, как и в п.2.3, например, 15 или 20 минут.

Другим вариантом задачи может быть использование рабочего раствора с иным содержанием силиката. По полученным данным строится график $1/d^2 = f(C_{коаг})$.

2.5. Нанесение экрана на колбу ЭЛТ методом осаждения

На основании результатов, полученных по п.2.2-2.4 выбирается режим, обеспечивающий надежное экранирование, производится подготовка рабочего раствора, нанесение суспензии люминофора и отстаивание так, как делалось раньше.

По прошествии необходимого времени осветленная жидкость осторожно сливается, а экран сушится. Контроль качества экрана производится под ультрафиолетовым осветителем и экранированная колба сдается преподавателю.

Контрольные вопросы

1. Сущность метода осаждения люминофора из водной суспензии.
2. Методы контроля качества люминесцентного экрана.
3. Методы определения модуля силиката калия.
4. Назначение нитрата стронция в методе осаждения.

Лабораторная работа 19

Нанесение люминофорного покрытия методом катафореза

Цель работы: ознакомление с технологией нанесения люминофорного покрытия методом катафореза, изучения влияния различных факторов на процесс нанесения.

Теоретические сведения

Катафоретическое нанесение люминофоров находит широкое применение в производстве электронных приборов, в частности, для нанесения низковольтных катодолюминофоров.

Процесс катафореза состоит в том, что тонкодисперсные частицы твердой фазы, заряженные положительно и находящиеся в жидкости во взвешенном состоянии, при наложении электрического поля начинают двигаться к катоду и, разряжаясь на нем, способны давать достаточно плотное и прочное покрытие.

Скорость движения частиц в суспензии зависит от величины их заряда, приложенного электрического поля, а также от диэлектрической проницаемости и вязкости жидкости, собственная проводимость которой должна быть чрезвычайно низкой. Именно поэтому в производстве ЭЛТ часто для катафореза в качестве жидкой среды используются спирты. В таблице представлены значения диэлектрической проницаемости (ε) и вязкости (η) некоторых жидкостей.

Таблица

Жидкость	**ε**	**η, мПа·с при 25 °С**
Изопропиловый спирт (ИПС)	18,3	2,43
Метиловый	33,1	0,54
Ацетон	20,7	0,31
Вода	80,4	0,89

Суспензии на основе изопропилового спирта и ацетона широко используются в производстве многих электровакуумных и газоразрядных приборов при изготовлении алундовых изоляционных покрытий для подогревателей; карбонатных (после обработки - эмиссионных) покрытий катодов люминесцентных ламп; люминесцирующих покрытий при изготовлении одноразрядных индикаторов для электронных часов или многоразрядных для калькуляторов, а также буквенно-цифровых индикаторных приборов.

Для того чтобы коллоидная частица стала мигрировать в растворе при наложении на него электрического поля, она должна иметь

электрический заряд. Сами по себе частицы люминофора электрически нейтральны. Известно, что в среде на основе изопропилового спирта поверхность люминофоров диссоциируют, и частицы приобретают значительный отрицательный потенциал. Диссоциировать, протонироваться и иным путем приобретать электрический заряд могут и некоторые органические соединения, например кислоты, полиэлектролиты, органические комплексы, кетоны. Что при соответствующей рецептуре позволяет провести электрофоретическое, например анодное, осаждение этих соединений. Мигрирующие под действием электрического поля частицы или молекулы могут захватывать и увлекать с собой незаряженные молекулы и частицы. Так незаряженные (электронеактивные) компоненты могут войти в пленку электрофоретического покрытия.

Чтобы можно было осуществить процесс катафореза (частицы движутся к катоду – отрицательному электроду), необходимо наличие положительно заряженных частиц в среде, которые могли бы быть сорбированы. Поэтому в суспензию люминофора добавляют раствор соли-зарядчика. Обычно это соль какого-либо высокозарядного иона: алюминия, церия, лантана.

Адсорбция частицами люминофора катионов происходит вследствие действия сил избирательной сорбции, имеющих химическую природу. Катионы зарядчиков образуют труднорастворимые соединения на поверхности частиц дисперсной фазы до тех пор, пока действие нарастающих сил электростатического отталкивания катионов дисперсионной среды от заряженной поверхности частицы сделает невозможным дальнейшее приближение и присоединение новых катионов к поверхности. Сближение перед адсорбцией происходит против сил электростатического отталкивания за счет приобретенного катионом импульса в процессе перемешивания, взаимодействия с соседними заряженными частицами дисперсной фазы и броуновского движения.

Предпочтительно поверхностью сорбируются те катионы, которые изоморфно достраивают поверхность кристалла и залечивают дефекты на ней. Вторым слоем от поверхности выстраиваются анионы. Возникает двойной ионный слой. В сфере анионов выделяют ассоциированный слой (связанный с поверхностью относительно прочно), слой плотной сольватации (слабо подверженный тепловому движению и сдвигу) и диффузный слой (или ионная атмосфера), экранированный от положительно заряженной поверхности плотными слоями анионов и относительно удаленный. Сольватные силы и стерические ограничения сближения удерживают лишь малую долю анионов на таких дистанциях, на которых действие электростатических

сил притяжения анионов положительно заряженной поверхностью частиц значительно ослабляется. С повышением температуры доля анионов, испытывающих интенсивное тепловое движение, увеличивается. Именно диффузный слой, его подвижность определяют электрокинетические свойства дисперсной системы.

В качестве раствора зарядчика применяются нитраты и выбор их не случаен, так как нитрат-анион –

- это крупный одновалентный ион;
- образует хорошо растворимые соли во многих растворителях;
- менее всего склонен при растворении соли образовывать ионные сольватнонеразделенные пары, т.е. нитраты относительно хорошо диссоциируют даже в чистом изопропиловом спирте.

Кроме трех обязательных компонентов (люминофор, дисперсионная среда (ИПС), зарядчик) в суспензию могут вводиться дополнительно и некоторые другие, например, биндер, нейтрализаторы кислотности, добавки, улучшающие свойства осадка и т.п.

Очень важной технологической операцией при подготовке суспензии для катафореза является ее помол. За время размола не только возрастает количество мелких частиц, но, самое главное, нарастает электрокинетический потенциал («дзета-потенциал»), величина которого определяет скорость и качество процесса. На качество осаждающейся твердой фазы оказывает также влияние величина приложенного напряжения, расстояние между электродами, наличие поверхностно-активных веществ и даже интенсивность перемешивания суспензии при ведении процесса. Действительно, если скорость движения частиц в сосуде вместе с жидкостью будет соизмерима с величиной их подвижности под действием электрического поля (в соответствии с зарядом частиц и величиной поля), то катафорез нарушится. Неблагоприятное влияние на процесс осаждения могут оказывать и следы воды, попавшей в суспензию.

Электрофоретическая ванна может характеризоваться кроющей способностью (количеством осажденного материала, приходящегося на единицу прошедшего через суспензию электричества), а также рассеивающей способностью (возможностью получения равномерного по толщине покрытия по всей поверхности покрываемых деталей).

Порядок выполнения работы

Нанесение катафоретического покрытия проводится на установке (рис. 1), все элементы которой соответствуют катафорезному станку, применяемому в производстве.

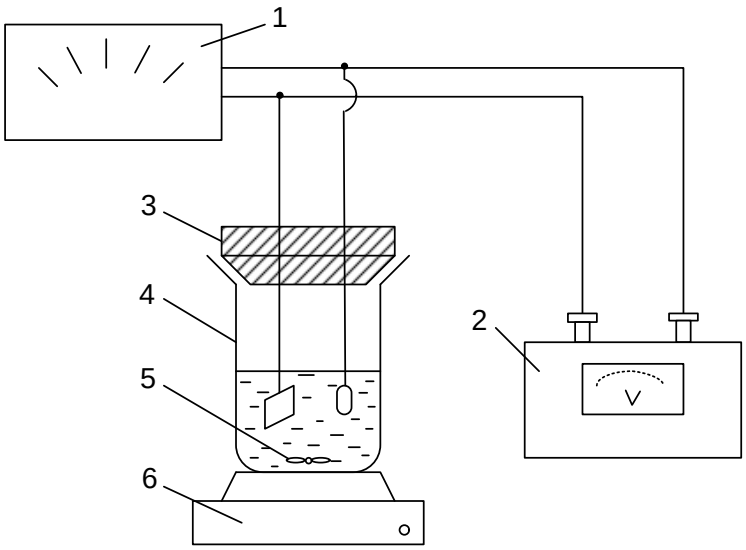


Рис. 1. Схема установки для катафореза: 1 – выпрямитель; 2 – вольтметр; 3 – крышка с электродами; 4 – стакан с суспензией; 5 – якорек-мешалка; 6 – магнитная мешалка.

1. *Приготовление суспензии.*

Во флакон с яшмовыми шарами переносят 5 г отвешенного на технических весах светосостава К-56 (самоактивированная окись цинка), заливают 50 мл изопропилового спирта (ИПС) и завинчивают крышку. Перемешивают, вращая на плоскости стола не менее 10 минут (не встряхивать, т.к. удары яшмовых шариков могут разрушить сосуд), после чего пипеткой вносят 2 мл раствора зарядчика (растворы нитратов лантана и алюминия в ИПС) и 0,5 мл глицерина и вновь несколько минут размешивают.

В том случае, когда по заданию преподавателя необходимо воспользоваться уже приготовленной ранее суспензией, флакон следует непрерывно и тщательно перемешивать не менее 5-7 минут.

2. *Подготовка установки и образца*.

Перед работой по нанесению люминофора в сухой чистый сосуд для катафореза необходимо поместить якорек-мешалку, поставить его на столик магнитной мешалки, включить ее и перенести хорошо перемешанную суспензию из флакона (яшмовые шары не должны упасть в стаканчик). Отрегулировать частоту вращения якорька магнитной мешалки так, чтобы она была минимальной, но в то же время не происходило бы осаждения суспензии. Другой стаканчик на 100 мл заполнить до половины ацетоном, который потребуется для ополаскивания образцов.

Тщательно подготовить никелевый диск для покрытий, для чего обработать его содой, промыть водопроводной водой, сполоснуть дистиллированной и высушить. Допускается снять избыток влаги

салфеткой из фильтровальной бумаги. После такой подготовки диск следует брать только пинцетом или пальцами (лучше в напалечниках) за ребро.

3. *Нанесение люминофорного покрытия методом катафореза*.

Взвесить высушенный диск на аналитических весах, закрепить его в зажиме крышки с электродами, включить выпрямитель, установить по вольтметру необходимое напряжение, после чего опустить электроды в суспензию и включить секундомер. Через 20-30 секунд снять крышку с электродами, выключить выпрямитель и 1-2 раза окунуть диск с покрытием в стакан с ацетоном.

После 1-2 минутной подсушки на воздухе диск с покрытием взвешивают на аналитических весах и по разности с первым результатом определяют привес люминофора.

Для последующих покрытий диск следует освободить от люминофора, для чего он окунается в ацетон и протирается салфеткой из фильтровальной бумаги. Эту операцию необходимо повторить 2-3 раза.

По окончании работы суспензию слить во флакон; электроды, стакан из-под суспензии и якорек-мешалку очистить от остатков люминофора, используя ацетон и фильтровальную бумагу. Суспензию в банку для слива переносить только по указанию преподавателя.

Варианты выполнения работы

1. Получить зависимость привеса люминофора как функцию напряжения $g = f(U)$ при неизменном времени осаждения (напряжение меняют через 10-15 В в диапазоне 50-150 В).
2. Получить зависимость привеса люминофора как функцию времени осаждения $g = f(t)$ при постоянном напряжении (время выбирают в диапазоне от 10 до 60 секунд).
3. Нанести покрытие (по указанию преподавателя) одной из плат вакуумного люминесцентного индикатора, выбрав режим, обеспечивающий покрытие с нагрузкой люминофора в пределах 3-5 мг/см^2.

Контрольные вопросы

1. Сущность метода катафореза, ограничения в использовании
2. Почему нецелесообразно использовать воду в качестве дисперсионной среды?
3. Чем обусловлен выбор коагулятора?

Лабораторная работа 20

Получение люминофорного покрытия методом фотопечати

Цель работы: воспроизведение основных технологических операций, используемых для изготовления люминофорных покрытий методом фотопечати.

Теоретические сведения

Метод фотопечати широко применяется в производстве кинескопов цветного телевидения, ряда специальных (двухцветных) электронно-лучевых струбок, некоторых газоразрядных индикаторных панелей и других электровакуумных приборов, имеющих экран растрового характера или экран, состоящий из элементов сложной конфигурации.

Метод основан на способности ряда полимерных материалов переходить в нерастворимое состояние (задубливаться) под действием ультрафиолетового света.

Требования к светочувствительному материалу (биндеру):

- достаточно высокая чувствительность для прохождения фотореакции;
- индифферентность по отношению к люминофору;
- высокая адгезия к стеклу;
- возможность полного удаления при термовакуумной обработке;
- должен давать устойчивую суспензию люминофора.

Наиболее подходящим материалом оказался, поливиниловый спирт (ПВС) – $(CH_2CHOH)_n$. Поливиниловый спирт получают омылением винилацетата. В зависимости от условий изготовления может меняться его молекулярная масса, т.е. степень полимеризации. Поэтому число *n* в формуле ПВС может колебаться в широких пределах. На растворение ПВС в воде оказывает большое влияние наличие в нем неомыленных ацетатных групп. ПВС легко растворяется при степени гидролиза 85-90% (содержание ацетатных групп 10-15%). Меньшая степень гидролиза снижает способность поливинилового спирта растворяться в воде, так как ацетатные группы менее гидрофильны, чем гидроксильные. Следовательно, в производстве цветных кинескопов применяется ПВС со степенью полимеризации около 1700 с содержанием ацетатных групп ~12%.

Сам ПВС обладает очень малой светочувствительностью, и наиболее активную фотохимическую полимеризацию вызывает УФ свет (~360 нм). Для увеличения скорости реакции добавляется *сенсибилизатор* (соли Cr^{VI}: бихромат аммония (БХА) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ или

бихромат натрия (БХН) $Na_2Cr_2O_7$).

При поглощении энергии УФ излучения в присутствии соединений Cr^{VI} происходит дегидратация отдельных молекул ПВС. При этом уходят группы OH^-, ПВС теряет растворимость, т.е. происходит задубливание.

Кроме того, в фотохимической реакции образуется хромихромат $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, связывающий молекулы хромовыми мостиками, тем самым, отдельные молекулы ПВС склеиваются или сшиваются между собой.

Большое влияние на результат метода фотопечати оказывает устойчивость суспензии, которая является основной характеристикой дисперсных систем. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: агрегативную и кинетическую. Агрегативной устойчивостью называется способность дисперсной фазы (частиц люминофора) сопротивляться слипанию. Кинетический или седиментационной устойчивостью называется способность системы (суспензии) противостоять осаждению дисперсной фазы под действием сил тяжести.

От устойчивости суспензии и прежде всего способности ее частиц сопротивляться агломерации зависит не только возможность нанесения равномерного и однородного сплошного слоя люминофора, но и формирование на экране четких, хорошо заполненных точек люминофорной мозаики. При работе с агрегативно неустойчивой суспензией агломераты люминофора, поглощая и рассеивая в процессе УФ облучения (фотоэкспонирования) актиничный свет, препятствуют фотохимической реакции и задубливанию ПВС по всей глубине слоя. Поэтому они оказываются плохо связанными с подложкой и смываются струей воды, направляемой на экран при проявлении.

С целью повышения агрегативной устойчивости суспензии в ее состав вводят в небольшом количестве пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$. Диссоциируя на ионы натрия и многозарядные анионы, этот электролит улучшает стабильность суспензии за счет адсорбции люминофором анионов, которые, сообщая его частицам отрицательный заряд, увеличивают роль сил электростатического отталкивания в балансе сил, действующих между отдельными частицами.

Технология нанесения люминесцентного покрытия методом фотопечати включает следующие основные операции:

1. приготовление светочувствительной люминофорной суспензии;
2. приготовление раствора «подслоя»;
3. подготовка экранов;
4. нанесение «подслоя» и его сушка;
5. нанесение люминофорной суспензии;
6. сушка светочувствительного слоя;

7. первое экспонирование через маску;
8. проявление;
9. задубливание.

Для получения мозаичного экрана нанесение суспензии проводят трижды (т.е. трижды повторяют операции 5-9): сначала наносят «зеленую», затем «синюю» и самую последнюю «красную» суспензии.

Люминофоры для цветного телевидения

Для наилучшей передачи цвета координаты цветности люминофоров для цветного телевидения должны быть более близки к углам цветового треугольника (рис. 8, лаб. работа 10).

Важным требованием к люминофорам для цветного телевидения является линейная зависимость яркости от плотности тока возбуждающего электронного луча в его рабочем диапазоне (1,5 мкА/см^2). Насыщение яркости по току хотя бы одной из компонент экрана приводит к искажению цветопередачи.

Уровень яркости послесвечения люминофоров должен быть незаметен для глаза, иначе снижается контрастность и нарушается правильность цветопередачи. Этому требованию удовлетворяют те люминофоры, у которых длительность послесвечения не превышает 0,04 с. Основные светотехнические характеристики люминофоров для цветного телевидения представления в таблице 1.

Таблица 1

Основные типы и характеристики промышленных люминофоров для КЦТ

Марка	**Химический состав**	**Цвет свечения**	**Цветовые координаты**		**Светоотдача, Лм/Вт**	**$t_{послесвечения}$, с**
			x	**y**		
К-75	ZnS:Ag	Синий	0,14	0,06	14	$1\cdot10^{-2}$
К-83	ZnS·CdS:Cu, Al	Зеленый	0,30	0,60	90	$1\cdot10^{-2}$
К-77	Y_2O_3:Eu	Красный	0,65	0,35	20	$5\cdot10^{-3}$
К-78	Y_2O_2S:Eu	Красный	0,65	0,35	20	$5\cdot10^{-3}$

Кроме светотехнических важны также и технологические свойства люминофоров, определяемые особенностями технологии формирования трехцветных экранов:

- люминофоры должны быть химически инертны к водному раствору фотоматериала;
- частицы люминофора должны сопротивляться слипанию и формировать чистые участки без взаимного перекрестного загрязнения.

Во избежание перекрестного загрязнения люминофоров технологический процесс изготовления цветных экранов

предусматривает интенсивный прогрев экрана перед нанесением второго (синего) и третьего (красного) люминофоров. При температуре ~ 1000 °С молекулы поливинилового спирта сочетаются поперечными связями и характер взаимодействия ПВС с водой изменяется. В обычных условиях даже после задубливания ПВС в присутствии воды слегка набухает и становится липким. Поэтому при поливе суспензии второго или третьего люминофора к уже нанесенному на экран рельефу прилипают «чужие» частички. Поперечные связи в ПВС повышают устойчивость его к воде и уменьшают опасность «перекрестного загрязнения». Такого эффекта можно достичь также обработкой экрана хромовой смесью.

Порядок выполнения работы

Оборудование и реактивы:

- люминофоры:
  - зеленый (К-83, ФК-3);
  - синий (К-75, ФК-2);
  - красный (ФК-8);
- 2% пирофосфат натрия;
- 1,5 и 10% ПВС;
- 2% смачиватель СВ-102;
- 20% бихромат аммония;
- 20-25% силикат калия;
- стеклянные пластины размером 90×90 мм;
- флакон из темного стекла;
- яшмовые шары.

1. *Приготовление светочувствительной суспензии*

На технических весах взвешивается 10 г зеленого или синего люминофора. Навеска вносится во флакон из темного стекла, куда помещается несколько яшмовых шаров для размешивания и помола. Затем во флакон заливается 18-20 мл дистиллированной воды и 0,5-1 мл 2% раствора пирофосфата натрия. Флакон закрывается крышкой с уплотнительной резиновой прокладкой и ставится на 15-20 минут на валковую мельницу (время использовать для других операций). В случае размешивания вручную время можно сократить до 10 минут, а работу начинать лучше с п.2 и п. 3. После перемешивания во флакон вводится 15-18 мл 10% ПВС, 0,5-1 мл 2% раствора смачивателя СВ-102 для лучшего растекания суспензии по экрану и содержимое вновь перемешивается 25-30 минут. По окончании перемешивания в суспензию вводится 0,5-0,75мл 20% раствора БХА для повышения чувствительности суспензии (принято считать, что оптимальное

соотношение сухих ПВС и БХА должно быть от 30:1 до 20:1). После 5-10 минутного перемешивания суспензия готова к нанесению. Между отдельными операциями полива ее также необходимо перемешивать.

2. *Приготовление раствора для «подслоя»*

Для лучшей смачиваемости экрана суспензией на него наносят тонкий слой подложки из смеси раствора ПВС и силиката калия. Для приготовления раствора «подслоя» в определенный объем 1,5% раствора ПВС (20-40 мл) вводится расчетное количество 20-25% раствора силиката калия с тем, чтобы в растворе подслоя содержание силиката составило 0,20-0,25%. Смесь тщательно перемешивается в стаканчике емкостью не более 100 мл.

3. *Подготовка экранов*

Стеклянные пластины количеством 3-4 штуки тщательно моются с использованием соды (в производстве может применяться 4-5% раствор бифторида аммония), промываются водопроводной водой и ополаскиваются дистиллированной, сушка производится в сушильном шкафу при температуре 80-100 °С, куда экраны ставятся «на ребро».

4. *Нанесение подслоя*

Высушенный экран помещают между ограничителями центрифуги и на него из стаканчика со смесью ПВС и силиката выливают несколько миллилитров раствора. Закрыв центрифугу крышкой, включают ее на время не более полсекунды. После полной остановки ротора экран в горизонтальном положении помещают в сушильный шкаф и выдерживают там при температуре 80-100 °С.

5. *Нанесение светочувствительной суспензии*

Из флакона с тщательно перемешанной суспензией люминофора отбирают объем 2-3 мл (пипеткой) и равномерно распределяют по всей поверхности экрана, поставленного на ротор центрифуги. Операция центрифугирования осуществляется также, как и в п.4. При получении очень тонкого слоя люминофора полив и центрифугирование (0,5 секунды) можно повторить.

Следует помнить, что суспензия обладает светочувствительностью и все работы следует вести при малой освещенности, не подвергая экраны действию прямого света.

6. *Сушка люминофорного слоя*

Во избежание термозадубливания полученного слоя сушку ведут при температуре 35-40 °С в течение не более 10 минут, оберегая экран от засвечивания.

7. *Экспонирование*

Экран светочувствительным слоем вверх помещают в кассету так,

чтобы верхняя часть его и левая боковая сторона плотно упирались в ограничители кассеты. Маска прижимается к слою люминофора, при этом фиксирующие шторки должны попасть в два отверстия в маске. Лампа ПРК должна быть прогрета 3-4 минуты, тогда время экспозиции составит 45-60 секунд при токе 2,5-3 ампера.

Следует иметь в виду, что УФ свет действует на сетчатку глаза и, поэтому его поток необходимо перекрывать заслонкой.

8. *Проявление*

Операция проявления проводится под слабой струей водопроводной воды (в производстве подогретой до 35-40 °С). Люминофор с незасвеченных участков легко смывается. В отдельных случаях этот процесс можно ускорить плавными движениями мягкой кисточкой вдоль экрана.

9. *Задубливание*

Для надежной адгезии люминофора к стеклу после проявления проводится форсированная термическая обработка при 110-115 °С в течение 10-15 минут, после чего можно проводить новый цикл нанесения светосостава другого цвета свечения. В производстве эта операция носит название «полуобжиг».

Далее производится фотопечать «синего» покрытия аналогично п. 5-9, за исключением операции экспонирования, когда маска поворачивается на 90° и фиксирующие штырьки кассеты попадают в другую пару отверстий маски.

10. *Контроль готового экрана.*

Полученный двухцветный экран рассматривают под УФ лампой и визуально оценивают его качество и определяют возможные причины обнаруженного брака.

Варианты выполнения работы

1. Исследование влияния последовательности нанесения люминофоров на экран.
2. Получение цветного экрана, используя маску, разработанную и изготовленную студентом.

Контрольные вопросы

1. Требования, предъявляемые к биндеру и люминофорам, в методе фотопечати.
2. Сущность метода фотопечати. Назначение каждого компонента люминофорной суспензии.
3. Пути повышения агрегативной устойчивости люминофорной суспензии.
4. Меры борьбы с перекрестным загрязнением.

Список рекомендуемой литературы

К разделу 1:

1. Раскин, А.А. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники: учеб. пособие для вузов. Ч.1 / А.А. Раскин, В.К. Прокофьева. – М.: БИНОМ. Лаборатор. знаний, 2010.
2. Рощин, В.М. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники: учеб. пособие для вузов. Ч.2 / В.М. Рощин, М.В. Силибин. – М.: БИНОМ. Лаборатор. знаний, 2010.
3. Таиров, Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учебник. / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – СПб.: Лань, 2002.
4. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: Учеб. для вузов по спец. электрон. техники / В.В. Пасынков; В.С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2001.
5. Герасименко, Н.Н. Кремний – материал наноэлектроники.: монография. / Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. – М.: Техносфера, 2007.
6. Антонов, В.А. Технология производства электровакуумных и полупроводниковых приборов: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1979.
7. Киселев, А.Б. Металлизированные катоды электронных приборов. – М.: МФТИ, 2001.

К разделу 2:

1. Берлин, Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок./ Е.В. Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2007.
2. Берлин, Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010.
3. Данилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
4. Данилин, Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок. – М.: Энергия, 1967.
5. Шехмейстер, Е.И. Общая технология электровакуумного производства. – М.: Высшая школа, 1984.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1

Основные характеристики изучаемых материалов

Материал	**Температура плавления, °С**	**Ширина запрещённой зоны при 300К, эВ**	**Подвижность носителей зарядов при 300 К, $см^2/В{\cdot}с$**	
			электронов	**дырок**
Кремний (Si)	1412	1,15	1350±100	480±15
Германий (Ge)	936	0,66	3800	1800
Арсенид галлия (GaAs)	1280	1,35	8800	400
Фосфид галлия (GaP)	1500	2,24	300	150
Карбид кремния (SiC)	2730	2,8	100	20

Таблица 2

Параметры диэлектрических материалов

Диэлектрический материал	r**, Ом·м**	e	**tg** d
Слюда	10^{12}–10^{14}	6,0-8,0	$(1\text{-}6)\cdot10^{-4}$
Натриевые стекла	10^{5}–10^{6}	5-7,5	$(3\text{-}6)\cdot10^{-3}$
Калиевые и натриево-калиевые стекла	10^{10}–10^{12}	5,7-7,5	$(1\text{-}3)\cdot10^{-3}$
Свинцовые и бариевые стекла	10^{11}–10^{13}	7-11	$(6\text{-}40)\cdot10^{-3}$
Бесщелочные стекла	10^{13}–10^{15}	3,2-8,8	$(6\text{-}40)\cdot10^{-3}$
Кварцевое стекло	10^{16}	3,8-4,0	$(2\text{-}3)\cdot10^{-4}$
Ситаллы	10^{8}–10^{12}	5-10	$(1\text{-}80)\cdot10^{-3}$
Изоляторный фарфор	10^{9}–10^{11}	5-8	$(2\text{-}3)\cdot10^{-2}$
Радиофарфор		6-6,5	$3\cdot10^{-4}$
Ультрафарфор	10^{12}–10^{15}	7-10	$(1\text{-}10)\cdot10^{-4}$
Алюминоксид	10^{14}–10^{15}	8,5-9,5	$(1\text{-}2)\cdot10^{-4}$
Поликор	10^{16}	9	$(1\text{-}2)\cdot10^{-4}$
Брокерит	10^{16}	6-7	$(2\text{-}6)\cdot10^{-4}$
Стеатитовая керамика	10^{13}–10^{15}	6-8	$(6\text{-}8)\cdot10^{-4}$
Цельзиановая керамика	10^{12}–10^{13}	6-7	$(1\text{-}2)\cdot10^{-4}$
Рутиловая керамика	10^{9}–10^{12}	40-300	$(2\text{-}10)\cdot10^{-4}$
Сегнетокерамика	10^{9}–10^{11}	900-20000	$(5\text{-}30)\cdot10^{-2}$
Гетинакс	10^{8}–10^{10}	3,0-6,0	$(4\text{-}8)\cdot10^{-2}$
Стеклотекстолит	10^{8}–10^{11}	5,5-6,0	$(2\text{-}4)\cdot10^{-2}$
Бакелит	10^{8}–10^{11}	4,0	$1\cdot10^{-2}$
Эпоксидные компаунды	10^{12}–10^{14}	3,3-6,0	$1\cdot10^{-2}$

Таблица 3

Глубина нарушенного слоя (мкм) пластин распространенных полупроводниковых материалов после различных видов механической обработки

Вид обработки	Условия обработки	Поверхность (111)							
		Si	**Ge**	**GaP**	**GaAs**	**InP**	**InAs**	**GaSb**	**InSb**
Резка алмазным кругом с внутренней режущей кромкой	Зернистость режущей кромки АСМ 60/53; n = 4000 мин$^{-1}$, подача 1 мм/мин	20 – 30	35 – 40	30	34 – 42	30 – 45	50 – 70	60 – 80	100 – 150
Шлифование	Свободный абразив: суспензии порошка								
	ЭБМ-10	11 – 15	12 – 16	10 – 15	25	20 – 25	20 – 25	25 – 28	28 – 32
	ЭБМ-5	7 – 9	7 – 9	7 – 9	10	9 – 11	12 – 15	18 – 21	20 – 26
Шлифование, полирование	Связанный абразивный круг АСМ-28	14 – 16	15 – 17	15 – 17	17 – 19	19 – 21	17 – 20	17 – 19	20 – 24
	Алмазная паста:								
	АСМ-3	6 – 9	9 – 10	11 – 12	11 – 13	11 – 13	10 – 14	15 – 19	25 – 35
	АСМ-1	5 – 6	6 – 7	7 – 8	8 – 9	8 – 11	7 – 11	8 – 16	17 – 20
	АСМ-0,5	1 – 2	3 – 5	4 – 5	5 – 6	5 – 7	4 – 6	6 – 9	15 – 17
Химико-механическое полирование	Суспензия аэросила, SiO_2 (зерно размером 0,04-0,3 мкм)	1 – 1,5	1 – 1,5	1	2 – 3	1 – 3	2 – 3	5 – 8	10 – 15
	Суспензия ZrO_2 (0,1-0,2 мкм)	–	1	2 – 3	1	–	–	–	10 – 12
	Суспензия $\alpha - Al_2O_3$ (0,05-1 мкм)	–	–	3	–	–	–	–	–
	Суспензия цеолита	1 – 2	1 – 2	–	1	–	–	–	1 – 5

Таблица 4

Составы селективных травителей для выявления дислокаций

Состав травителя	Режим травления	Ориентация пластин
Германий		
$K_3[Fe(CN)_6]$: KOH : H_2O = 2 : 3 :25	Кипящий раствор, 1-8 мин	(111), (110)
I_2 : KI : H_2O = 0,1 : 1 : 25	298-353 К	(111), (110), (100)
Кремний		
Травитель Дэша: HNO_3 : HF : CH_3COOH = 3 : 1 : 10	293 К, 4-16 ч	(111), (110), (100)
Травитель Сиртла – Адлера: 33% CrO_3 : HF = 1 : (1 - 2)	не менее 15 мин	(111), (110)
10% CrO_3 : HF = 1 : 2	5-10 мин	(100)
Травитель Секко: 4,4% $K_2Cr_2O_7$: HF = 1 : 2	298-303 К, 5-20 мин	(111), (110), (100)
Арсенид галлия		
Травитель RC-1: HNO_3 : HF : H_2O : $AgNO_3$ = 3 : 2 : 5 : 0,4	293-298 К, 2-3 мин	(111), (110)
Травитель АВ: H_2O : $AgNO_3$: CrO_3 : HF = 2 : 0,008 : 1 : 1	338 К, 3-10 мин	(111), (110), (100)
Расплав KOH	573-623 К	(100)
I_2 : KI : H_2O : H_3PO_4 = 1 : 4 : 10 : 5	371 К, 15 мин	(111), (100)
Фосфид галлия		
Травитель АВ-1: H_2O : $AgNO_3$: CrO_3 : HF = 2 : 0,008 : 1 : 1,6	348 К, 15-60 мин	(111)
H_3PO_4	443 К, 4-5 мин	(111), (100)
Антимонид галлия		
H_2O_2 : HF : H_2O = 5 : 3 : 12	288 К, 5 с	(111)
Фосфид индия		
HF : HBr = 5 : 1	298 К, 5-30 с	(111), (100)
Травитель Н: H_3PO_4 : HBr = 2 : 1	298 К, 2 мин	(111), (100)
Арсенид индия		
HNO_3 : H_2O_2 : $C_4H_4O_6$ = 1 : 1 : 6	298 К, 3-5 мин	(111)
HNO_3 : HF : H_2O = 1 : 1 : 1	293 К, 5 с	(111)
Антимонид индия		
HNO_3 : HF : CH_3COOH = 2:1:1 (насыщен стеариновой кислотой)	273-281 К	(111)
HCl : H_2O : $FeCl_3$ = 1 : 1 : 0,02	368 К, 30 мин	(111)
HCl : H_2O = 1 : 3 (добавляется NH_4Cl до насыщения раствора)	Анодное травление, 5-10 мин при I = 150-200 мА/см^2	(111), (211)

Таблица 5

Классификация оптических стекол

	Кроновые стекла				
	ЛК6	**К8**	**БК8**	**ТК2**	**ТК16**
n_e(l=530нм)	1,47290	1,51916	1,54979	1,57593	1,61633
l_{min}, нм	321	320	325	318	347
	Флинтовые стекла				
	БФ12	**БФ24**	**Ф1**	**ТФ1**	**ТФ5**
n_e(l=530нм)	1,63157	1,64052	1,61868	1,65421	1,76470
l_{min}, нм	347	364	346	355	385
	Кварцевые стекла				
	КУ1	**КУ2**	**КВ**	**КВ-Р**	**КИ**
n_e(l=530нм)	1,46079	1,46079	1,46079	1,46079	1,46079
l_{min}, нм	180	180	230	220	240

Таблица 6

Состав биндеров, применяемых при трафаретной печати

Номер рецепта	**Вес компонента, %**										
	Ланолин	**Циатин**	**Масло вазелиновое**	**Циклогексан**	**Этилцеллюлоза**	**Терпинеол**	**Канифоль**	**Скипидар**	**Масло касторовое**	**Глицерин**	**Полибутилмета-крилат**
1					5	95					
2					3	97					
3	76,5		5,9	17,6							
4	79		15,7	5,3							
5	68	8,5	5,9	17,6							
6	58,4	25	8,3	8,3							
7							23,6	13,7	53,7		
8										100	
9						95					5

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример расчета поверхностного натяжения твердой фазы

В результате измерения угла смачивания поверхности ПВХ пленок водой и глицерином получили следующее: $\theta_{H_2O} = 73^0$, $\theta_{\text{глицерина}} = 66°$.

Обозначим $\left(\sigma_{тг}^{d}\right)^{1/2} = X_1$, $\left(\sigma_{тг}^{p}\right)^{1/2} = X_2$,

$\left(\sigma_{жг}^{d}\right)^{1/2}_{H_2O} = a_{11}$, $\left(\sigma_{жг}^{p}\right)^{1/2}_{H_2O} = a_{12}$, $\left(\sigma_{жг}^{d}\right)^{1/2}_{глиц} = a_{21}$, $\left(\sigma_{жг}^{p}\right)^{1/2}_{глиц} = a_{22}$.

Перепишем уравнение (5) в виде:

$$1/2 \cdot \sigma_{жг}(cos\,\theta + 1) = \left(\sigma_{жг}^{d}\right)^{1/2} \cdot \left(\sigma_{тг}^{d}\right)^{1/2} + \left(\sigma_{жг}^{p}\right)^{1/2} \cdot \left(\sigma_{тг}^{p}\right)^{1/2}.$$

Пусть $1/2 \cdot \sigma_{жг}(cos\,\theta + 1) = b_1$ для воды и b_2 – для глицерина.

Получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 = b_1 \\ a_{21} X_1 + a_{22} X_2 = b_2 \end{cases}$$

По правилу Крамера, если определитель D этой системы не равен нулю, то система имеет единственное решение:

$$X_1 = D_1/D, \qquad X_2 = D_2/D,$$

где $D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}$,

а D_1 и D_2 – определители, получающиеся из D при замене элементов соответственно 1 и 2 столбца соответствующими свободными членами b_1 и b_2:

$$D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{vmatrix} = b_1 \cdot a_{22} - b_2 \cdot a_{12}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{vmatrix} = b_2 \cdot a_{11} - b_1 \cdot a_{21}$$

Сведем необходимые для расчета данные в таблицу.

Таблица

Жидкость	$\sigma_{жг}^{d}$, эрг/см^2	$\left(\sigma_{жг}^{d}\right)^{1/2}$	$\sigma_{жг}^{p}$, эрг/см^2	$\left(\sigma_{жг}^{p}\right)^{1/2}$	θ, град	cos θ	$1/2 \cdot \sigma \cdot (\cos\theta + 1)$, эрг/см^2
Вода	13,8	3,71	59,0	7,68	73	0,29	46,96
Глицерин	37,0	6,08	26,4	5,14	66	0,41	44,70

Получается система двух уравнений:

$3{,}71\ X_1 + 7{,}68\ X_2 = 46{,}96$

$6{,}08\ X_1 + 5{,}14\ X_2 = 44{,}70,$

решением которой будут $X_1 = (\sigma_{тг}^{d})^{1/2}$ и $X_2 = (\sigma_{тг}^{p})^{1/2}$.

$$X_1 = \frac{46{,}96 \cdot 5{,}14 - 44{,}70 \cdot 7{,}68}{3{,}71 \cdot 5{,}14 - 6{,}08 \cdot 7{,}68} = 3{,}7; \qquad (\sigma_{тг}^{d})^{1/2} = 3{,}7; \quad \sigma_{тг}^{d} = 13{,}7 \text{ эрг/см}^2$$

$$X_2 = \frac{3{,}71 \cdot 44{,}70 - 6{,}08 \cdot 46{,}96}{3{,}71 \cdot 5{,}14 - 6{,}08 \cdot 7{,}68} = 4{,}3; \qquad (\sigma_{тг}^{p})^{1/2} = 4{,}3; \quad \sigma_{тг}^{p} = 18{,}5 \text{ эрг/см}^2.$$

Величину поверхностного натяжения твердой фазы определяют по уравнению

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тг}^{d} + \sigma_{тг}^{p} = 13{,}7 + 18{,}5 = 32{,}2 \text{ эрг/см}^2.$$

Пример расчет состава стекла

Для проведения расчетов необходимы следующие сведения:

1) химический состав стекла, мас. %; (таблица 1)
2) химический состав сырьевых материалов, мас. %; (таблица 2)
3) летучесть оксидов из сырьевых материалов, мас. %; (таблица 2)
4) влажность сырьевых материалов, мас. %; (таблица 2)

Таблица 1

Химический состав легкоплавкого стекла, мас. %

Оксиды	PbO	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3
Содержание	71,5	11	15,6	1,9

Перед проведением расчетов состав любого материала (стекла, эмали, глазури, сырья) должен быть приведен к 100 мас. % (если сумма всех компонентов, входящих в состав, не равна 100%). Пересчет производится по следующей формуле:

$$b_i = \frac{B_i}{\sum_{i=1}^{n} B_i} \cdot 100\,\%, \qquad (1)$$

где b_i – содержание i-го оксида в материале, мас.%; B_i – содержание i-го оксида в материале (до приведения к 100 %), мас.% (или кг); n – количество оксидов в материале.

Таблица 2

Химический состав, летучесть и влажность сырьевых материалов

Оксиды	Компоненты шихты и содержание в них соответствующих оксидов,; мас.%			
	PbO, x_1	SiO_2, x_2	H_3BO_3, x_3	Al_2O_3, x_4
PbO	100			
SiO_2		100	–	
B_2O_3	–	–	55,36	–
Al_2O_3			–	100
Летучесть, u_i	7	–	7,5	–
Влажность, w_i	0,3	1,00	1,00	1,00

Примечание: возможно в качестве сырья SiO_2 использовать кремниевую кислоту $SiO_2 \cdot nH_2O$. Чтобы в расчет не вносить поправку, необходимо кислоту перед взвешиванием прокалить в течение 3-4 часов при 200 °С.

На основании приведенных в таблицах данных составляют систему уравнений:

Расчет на 100 г стекла.

Для PbO: $1 \cdot x_1 = 71,5$ $x_1 = 71,5$

SiO_2: $1 \cdot x_2 = 11,0$ $x_2 = 11,0$

B_2O_3: $0,5536 \cdot x_3 = 15,6$ $x_3 = 15,6/0,5536 = 28,18$

Al_2O_3: $1 \cdot x_4 = 1,9$ $x_4 = 1,9$

$\sum x_j = 112,58$

Состав шихты соответствует получению из него 100 г стекла; сумма же компонентов шихты составляет 112,58 г. Необходимо привести его к 100 % по формуле (1). Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав шихты, приведенный к 100 % (мас. %)

PbO	SiO_2	H_3BO_3	Al_2O_3	Всего
71,5	11	28,18	1,9	112,58
63,51	9,77	25,03	1,69	100

При расчете шихты необходимо учитывать улетучиваемость некоторых компонентов, воспользовавшись следующей формулой:

$$y_i = \frac{x_i \cdot (100 + u_i)}{100}, \qquad (2)$$

где y_i – содержание i-го сырьевого материала в составе шихты с учетом летучести компонентов, мас.ч. (или кг); x_i – содержание i-го сырьевого

материала в составе шихты, мас.ч. (или кг); u_i – летучесть i-го оксида из соответствующего сырьевого материала, мас. %.

PbO $$y_1 = \frac{63{,}51 \cdot (100 + 7)}{100} = 67{,}96 \text{ мас.ч.;}$$

Борная кислота $$y_3 = \frac{25{,}03 \cdot (100 + 7{,}5)}{100} = 26{,}91 \text{ мас.ч.;}$$

Так как сумма компонентов с учетом летучести двух из них составляет 106,33 мас.ч. (или кг), вновь состав шихты приводят к 100 % (таблица 3).

Таблица 3

Состав шихты с учетом летучести компонентов, мас.%

PbO	SiO_2	H_3BO_3	Al_2O_3	Сумма
67,96	9,77	26,91	1,69	106,33
63,91	9,19	25,31	1,59	100

Практически все сырьевые материалы, дозируемые при составлении шихты, имеют ту или иную влажность. Для ее учета можно воспользоваться формулой (3)

$$z_i = \frac{y_i \cdot 100}{(100 - w_i)}, \qquad (3)$$

где z_i – содержание i-го сырьевого материала в составе шихты с учетом влажности компонентов, мас.ч. (или кг); y_i – содержание i-го сырьевого материала в составе шихты с учетом летучести компонентов, мас. ч. (или кг); w_i – относительная влажность i-го сырьевого материала, мас.%.

PbO $$z_1 = \frac{63{,}91 \cdot 100}{100 - 0{,}3} = 64{,}10;$$

SiO_2 $$z_2 = \frac{9{,}19 \cdot 100}{100 - 1} = 9{,}28;$$

Борная кислота $$z_3 = \frac{25{,}31 \cdot 100}{100 - 1} = 25{,}56;$$

Al_2O_3 $$z_4 = \frac{1{,}59 \cdot 100}{100 - 1} = 1{,}61;$$

Их сумма составляет 100,57 мас.ч. Приведя состав к 100 % по формуле (1), результаты сводят в таблицу 4.

Таблица 4

Состав шихты с учетом влажности сырьевых материалов, мас.%

PbO	SiO_2	H_3BO_3	Al_2O_3	Сумма
64,10	9,28	25,56	1,61	100,55
63,75	9,23	25,42	1,60	100

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

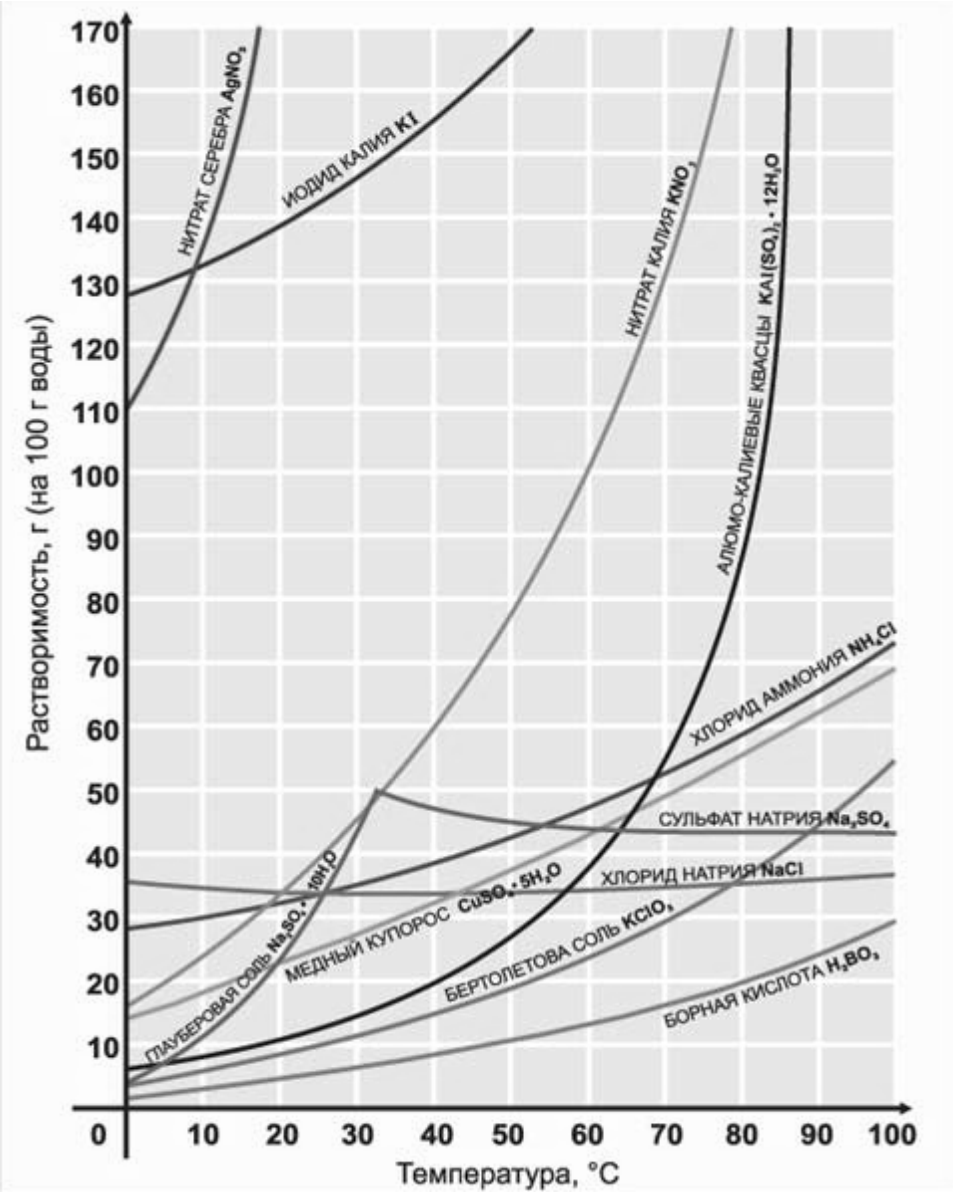


Рис. 1. Кривые растворимости веществ.

Оглавление

Раздел 1. Технология материалов твердотельной электроники 3

1. Материалы электронной техники 3
2. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводниковых подложек 11
3. Поверхностная обработка подложек различной природы 20
4. Определение оптических свойств стекол 32
5. Получение и исследование пленок легкоплавкого стекла 37
6. Получение и исследование нанокристаллических порошков 46
7. Получение монокристалла из раствора 56
8. Получение кристаллов из расплава 63
9. Формирование низкоразмерного кремния 70
10. Синтез и исследование люминофоров 80
11. Изготовление и испытание оксидного катода 94

Раздел 2. Технология тонких пленок и покрытий 105

12. Получение тонких пленок методом термического испарения в вакууме 105
13. Нанесение тонких пленок методом катодного распыления 111
14. Получение пленок методом ионно-плазменного распыления 116
15. Получение пленок методом магнетронного распыления 124
16. Методы изучения свойств тонких пленок 131
17. Фотолитография 144
18. Получение люминофорного покрытия методом осаждения 151
19. Нанесение люминофорного покрытия методом катафореза 159
20. Получение люминофорного покрытия методом фотопечати 164

Список рекомендуемой литературы 170

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 171

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 175

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 179

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕУЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для по организации и проведению самостоятельной работы
по дисциплине **«Технология производства материалов электронной техники и приборов на их основе»**
для студентов направления подготовки
11.03.04 Электроника и наноэлектроника
Направленность (профиль):
Интеллектуальные программируемые системы и устройства

Ставрополь
2026

Содержание

Введение
Самостоятельная работа как важнейшая форма учебного процесса
Цели и основные задачи СРС
Виды самостоятельной работы
Организация СРС
Общие рекомендации по организации самостоятельной работы
Самостоятельная работа студента - необходимое звено становления исследователя
Методические рекомендации для студентов по отдельным формам самостоятельной работы
Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

ВВЕДЕНИЕ

1. Цель и задачи освоения дисциплины (модуля)

Цель освоения дисциплины: формирование набора профессиональных компетенций будущего бакалавра по направлению 11.03.04 – Электроника и наноэлектроника.

Задачи освоения дисциплины: изучение основ строения материалов и физики происходящих в них явлений, характеристик материалов электронной и микроэлектронной техники, материалов наноэлектроники; технологии производства материалов электронной и микроэлектронной техники, материалов наноэлектроники.

2. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесённых с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
ПК-1 Способен строить простейшие физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники различного функционального назначения, а также использовать для решения аналитических и исследовательских задач современные стандартные программные средства компьютерного моделирования и информационные технологии	ИД-1$_{ПК-1}$ Анализирует и рассчитывает физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники различного функционального назначения	Анализирует и рассчитывает физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники различного функционального назначения
	ИД-2 $_{ПК-1}$ Создает компьютерные модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники	Создает компьютерные модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники
	ИД-3 $_{ПК-1}$ Применяет на практике физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники различного функционального назначения, а также стандартные программы, средства компьютерного моделирования	Применяет на практике физические и математические модели приборов, схем, устройств и установок электроники и наноэлектроники различного функционального назначения, а также стандартные программы, средства компьютерного моделирования
	ИД-4 $_{ПК-1}$ Применяет современные программные среды разработки оригинальных алгоритмов и компьютерных программ, пригодных для практического применения	Применяет современные программные среды разработки оригинальных алгоритмов и компьютерных программ, пригодных для практического применения
ПК-2 Способен производить расчет, моделирование, тестирование,	ИД-1$_{ПК-2}$ Выполняет расчет электронных приборов, схем и устройств в области электроники и наноэлектроники	Выполняет расчет электронных приборов, схем и устройств в области электроники и

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
программирование интеллектуальных систем и устройств с применением цифровых и микроконтроллерных устройств в соответствии с техническим заданием с использованием специализированных сред интегрированной разработки		наноэлектроники
	ИД-2 ПК-2 Использует средства авто-матизации проектирования приборов, схем и устройств различного функционального назначения	Использует средства автоматизации проектирования приборов, схем и устройств различного функционального назначения
	ИД-3 ПК-2 Формулирует в рамках поставленной цели проекта совокупность взаимосвязанных задач, обеспечивающих ее достижение	Проектирует электронные приборы, схемы и устройства различного функционального назначения в соответствии с техническим заданием

ПРОЦЕССА

Самостоятельная работа - планируемая учебная, учебно-исследовательская, научно-исследовательская работа студентов, выполняемая во внеаудиторное (аудиторное) время по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия (при частичном непосредственном участии преподавателя, оставляющем ведущую роль за работой студентов).

Самостоятельная работа студентов в ВУЗе является важным видом учебной и научной деятельности студента. Самостоятельная работа студентов играет значительную роль в рейтинговой технологии обучения. Обучение в ВУЗе включает в себя две, практически одинаковые по объему и взаимовлиянию части – процесса обучения и процесса самообучения. Поэтому СРС должна стать эффективной и целенаправленной работой студента.

Концепцией модернизации российского образования определены основные задачи профессионального образования - "подготовка квалифицированного работника соответствующего уровня и профиля, конкурентоспособного на рынке труда, компетентного, ответственного, свободно владеющего своей профессией и ориентированного в смежных областях деятельности, способного к эффективной работе по специальности на уровне мировых стандартов, готового к постоянному профессиональному росту, социальной и профессиональной мобильности".

Решение этих задач невозможно без повышения роли самостоятельной работы студентов над учебным материалом, усиления ответственности преподавателей за развитие навыков самостоятельной работы, за стимулирование профессионального роста студентов, воспитание творческой активности и инициативы.

К современному специалисту общество предъявляет достаточно широкий перечень требований, среди которых немаловажное значение имеет наличие у выпускников определенных способностей и умения самостоятельно добывать знания из различных источников, систематизировать полученную информацию, давать оценку конкретной

финансовой ситуации. Формирование такого умения происходит в течение всего периода обучения через участие студентов в лабораторных занятиях, выполнение контрольных заданий и тестов, написание курсовых и выпускных квалификационных работ. При этом самостоятельная работа студентов играет решающую роль в ходе всего учебного процесса.

Формы самостоятельной работы студентов разнообразны. По данной дисциплине «Основы нейронных сетей» предусмотрены следующие:

Использование материала учебно-методического комплекса дисциплины

На первом этапе необходимо ознакомиться с обязательным минимумом содержания основной образовательной программы по изучаемой дисциплине. Далее необходимо изучить рабочую программу дисциплины, в которой рассмотрено содержание тем дисциплины лекционного курса, взаимосвязь тем лекций с лабораторных занятий, темы и виды самостоятельной работы. По каждому виду самостоятельной работы предусмотрены определённые формы отчетности, представленные в учебной программе по дисциплине «Основы нейронных сетей».

Работа с литературой

Для успешного освоения дисциплины, необходимо самостоятельно детально изучить представленные темы по рекомендуемым источникам информации, которые представлены в учебной программе.

Самостоятельная работа приобщает студентов к научному творчеству, поиску и решению актуальных современных проблем.

ЦЕЛИ И ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ СРС

Ведущая цель организации и осуществления СРС должна совпадать с целью обучения студента – подготовкой бакалавра с высшим образованием. При организации СРС важным и необходимым условием становятся формирование умения самостоятельной работы для приобретения знаний, навыков и возможности организации учебной и научной деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности по профилю, опытом творческой, исследовательской деятельности. Самостоятельная работа студентов способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Задачами СРС являются:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;

- развитие исследовательских умений;
- использование материала, собранного и полученного в ходе самостоятельных занятий на семинарах, на лабораторных занятиях, при написании курсовых и выпускной квалификационной работ, для эффективной подготовки к итоговым зачетам и экзаменам.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

В образовательном процессе высшего профессионального образовательного учреждения выделяется два вида самостоятельной работы – аудиторная, под руководством преподавателя, и внеаудиторная. Тесная взаимосвязь этих видов работ предусматривает дифференциацию и эффективность результатов ее выполнения и зависит от организации, содержания, логики учебного процесса (межпредметных связей, перспективных знаний и др.):

Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Основными видами самостоятельной работы студентов без участия преподавателя по данной дисциплине являются:

- формирование и усвоение содержания конспекта лекций на базе рекомендованной лектором учебной литературы, включая информационные образовательные ресурсы (электронные учебники, электронные библиотеки и др.);
- подготовка к лабораторным работам, их оформление.

Основными видами самостоятельной работы студентов с участием преподавателей являются:

- текущие консультации;
- прием и защита лабораторных работ (во время проведения л/р).

ОРГАНИЗАЦИЯ СРС

Методика организации самостоятельной работы студентов зависит от структуры, характера и особенностей дисциплины «Основы нейронных сетей», объема часов на ее изучение, вида заданий для самостоятельной работы студентов, индивидуальных качеств студентов и условий учебной деятельности.

Процесс организации самостоятельной работы студентов включает в себя следующие этапы:

- подготовительный (определение целей, составление программы, подготовка методического обеспечения, подготовка оборудования);
- основной (реализация программы, использование приемов поиска информации, усвоения, переработки, применения, передачи знаний, фиксирование результатов, самоорганизация процесса работы);
- заключительный (оценка значимости и анализ результатов, их систематизация, оценка эффективности программы и приемов работы, выводы о направлениях оптимизации труда).

Деятельность студентов по формированию и развитию навыков учебной самостоятельной работы

В процессе самостоятельной работы студент приобретает навыки самоорганизации, самоконтроля, самоуправления, саморефлексии и становится активным самостоятельным субъектом учебной деятельности.

Выполняя самостоятельную работу под контролем преподавателя студент должен:

– освоить минимум содержания, выносимый на самостоятельную работу студентов и предложенный преподавателем в соответствии с образовательными стандартами высшего образования;

– планировать самостоятельную работу в соответствии с графиком самостоятельной работы, предложенным преподавателем;

– самостоятельную работу студент должен осуществлять в организационных формах, предусмотренных учебным планом и рабочей программой преподавателя;

– выполнять самостоятельную работу и отчитываться по ее результатам в соответствии с графиком представления результатов, видами и сроками отчетности по самостоятельной работе студентов.

студент может:

сверх предложенного преподавателем (при обосновании и согласовании с ним) и минимума обязательного содержания, определяемого программой по данной дисциплине:

– самостоятельно определять уровень (глубину) проработки содержания материала;

– предлагать темы и вопросы для самостоятельной проработки;

– в рамках общего графика выполнения самостоятельной работы предлагать обоснованный индивидуальный график выполнения и отчетности по результатам самостоятельной работы;

– предлагать свои варианты организационных форм самостоятельной работы;

– использовать для самостоятельной работы методические пособия, учебные пособия, разработки сверх предложенного преподавателем перечня;

– использовать не только контроль, но и самоконтроль результатов самостоятельной работы в соответствии с методами самоконтроля, предложенными преподавателем или выбранными самостоятельно.

Самостоятельная работа студентов должна оказывать важное влияние на формирование личности будущего бакалавра, она планируется студентом самостоятельно. Каждый студент самостоятельно определяет режим своей работы и меру труда, затрачиваемого на овладение учебным содержанием по каждой дисциплине. Он выполняет внеаудиторную работу по личному индивидуальному плану, в зависимости от его подготовки, времени и других условий.

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Основной формой самостоятельной работы студента является изучение конспекта лекций, их дополнение, рекомендованной литературы, активное участие на лабораторных занятиях. Но для успешной учебной деятельности, ее интенсификации, необходимо учитывать следующие субъективные факторы:

1. Знание школьного программного материала, наличие прочной системы зияний, необходимой для усвоения основных вузовских курсов. Это особенно важно для математических дисциплин. Необходимо отличать пробелы в знаниях, затрудняющие

усвоение нового материала, от малых способностей. Затратив силы на преодоление этих пробелов, студент обеспечит себе нормальную успеваемость и поверит в свои способности.

2. Наличие умений, навыков умственного труда:

а) умение конспектировать на лекции и при работе с книгой;

б) владение логическими операциями: сравнение, анализ, синтез, обобщение, определение понятий, правила систематизации и классификации.

3. Специфика познавательных психических процессов: внимание, память, речь, наблюдательность, интеллект и мышление. Слабое развитие каждого из них становится серьезным препятствием в учебе.

4. Хорошая работоспособность, которая обеспечивается нормальным физическим состоянием. Ведь серьезное учение — это большой многосторонний и разнообразный труд. Результат обучения оценивается не количеством сообщаемой информации, а качеством ее усвоения, умением ее использовать и развитием у себя способности к дальнейшему самостоятельному образованию.

5. Соответствие избранной деятельности, профессии индивидуальным способностям. Необходимо выработать у себя умение саморегулировать свое эмоциональное состояние и устранять обстоятельства, нарушающие деловой настрой, мешающие намеченной работе.

6. Овладение оптимальным стилем работы, обеспечивающим успех в деятельности. Чередование труда и пауз в работе, периоды отдыха, индивидуально обоснованная норма продолжительности сна, предпочтение вечерних или утренних занятий, стрессоустойчивость на экзаменах и особенности подготовки к ним,

7. Уровень требований к себе, определяемый сложившейся самооценкой.

Адекватная оценка знаний, достоинств, недостатков - важная составляющая самоорганизации человека, без нее невозможна успешная работа по управлению своим поведением, деятельностью.

Одна из основных особенностей обучения в высшей школе заключается в том, что постоянный внешний контроль заменяется самоконтролем, активная роль в обучении принадлежит уже не столько преподавателю, сколько студенту.

Зная основные методы научной организации умственного труда, можно при наименьших затратах времени, средств и трудовых усилий достичь наилучших результатов.

Эффективность усвоения поступающей информации зависит от работоспособности человека в тот или иной момент его деятельности.

Работоспособность - способность человека к труду с высокой степенью напряженности в течение определенного времени. Различают внутренние и внешние факторы работоспособности.

К внутренним факторам работоспособности относятся интеллектуальные особенности, воля, состояние здоровья.

К внешним:

- организация рабочего места, режим труда и отдыха;
- уровень организации труда - умение получить справку и пользоваться информацией;
- величина умственной нагрузки.

Выдающийся русский физиолог Н. Е. Введенский выделил следующие условия продуктивности умственной деятельности:

- во всякий труд нужно входить постепенно;
- мерность и ритм работы. Разным людям присущ более или менее разный темп работы;
- привычная последовательность и систематичность деятельности;
- правильное чередование труда и отдыха.

Отдых не предполагает обязательного полного бездействия со стороны человека, он может быть достигнут простой переменой дела. В течение дня работоспособность изменяется. Наиболее плодотворным является *утреннее время (с 8 до 14 часов),* причем максимальная работоспособность приходится на период с 10 до 13 часов, затем *послеобеденное* - (с 16 до 19 часов) и *вечернее* (с 20 до 24 часов). Очень трудный для понимания материал лучше изучать в начале каждого отрезка времени (лучше всего утреннего) после хорошего отдыха. Через 1-1,5 часа нужны перерывы по 10 - 15 мин, через 3 - 4 часа работы отдых должен быть продолжительным - около часа.

Составной частью научной организации умственного труда является овладение техникой умственного труда.

Время, которым располагает студент для выполнения учебного плана, складывается из двух составляющих: одна из них — это аудиторная работа в вузе по расписанию занятий, другая - внеаудиторная самостоятельная работа. Задания и материалы для самостоятельной работы выдаются во время учебных занятий по расписанию, на этих же занятиях преподаватель осуществляет контроль за самостоятельной работой, а также оказывает помощь студентам по правильной организации работы.

Самостоятельные занятия потребуют интенсивного умственного труда, который необходимо не только правильно организовать, но и стимулировать. При этом очень важно уметь поддерживать устойчивое внимание к изучаемому материалу. Выработка внимания требует значительных волевых усилий. Именно поэтому, если студент замечает, что он часто отвлекается во время самостоятельных занятий, ему надо заставить себя сосредоточиться. Подобную процедуру необходимо проделывать постоянно, так как это является тренировкой внимания. Устойчивое внимание появляется тогда, когда человек относится к делу с интересом.

Следует правильно организовать свои занятия по времени: 50 минут - работа, 5-10 минут - перерыв; после 3 часов работы перерыв - 20-25 минут. Иначе нарастающее утомление повлечет неустойчивость внимания. Очень существенным фактором, влияющим на повышение умственной работоспособности, являются систематические занятия физической культурой. Организация активного отдыха предусматривает чередование умственной и физической деятельности, что полностью восстанавливает работоспособность человека.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТА - НЕОБХОДИМОЕ ЗВЕНО СТАНОВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ

Прогресс науки и техники, информационных технологий приводит к значительному увеличению научной информации, что предъявляет более высокие требования не только к моральным, нравственным свойствам человека, но и в

особенности, постоянно возрастающие требования в области образования – обновление, модернизация общих и профессиональных знаний, умений специалиста.

Всякое образование должно выступать как динамический процесс, присущий человеку и продолжающийся всю его жизнь. Овладение научной мыслью и языком науки является необходимой составляющей в самоорганизации будущего специалиста исследователя. Под этим понимается не столько накопление знаний, сколько овладение научно обоснованными способами их приобретения. В этом, вообще говоря, состоит основная задача вуза.

Специфика вузовского учебного процесса, в организации которого самостоятельной работе студента отводятся все больше места, состоит в том, что он является как будто бы последним и самым адекватным звеном для реализации этой задачи. Ибо во время учебы в вузе происходит выработка стиля, навыков учебной (познавательной) деятельности, рациональный характер которых будет способствовать постоянному обновлению знаний высококвалифицированного выпускника вуза.

Однако до этом пути существуют определенные трудности, в частности, переход студента от синтетического процесса обучения в средней школе, к аналитическому в высшей. Это связано как с новым содержанием обучения (расширение общего образования и углубление профессиональной подготовки), так и с новыми, неизвестными до сих пор формами: обучения (лекции, семинары, лабораторные занятия и т.д.). Студент получает не только знания, предусмотренные программой и учебными пособиями, но он также должен познакомиться со способами приобретения знаний так, чтобы суметь оценить, что мы знаем, откуда мы это знаем и как этого знания мы достигли. Ко всему этому приходят через собственную самостоятельную работу.

Это и потому, что самостоятельно приобретенные знания являются более оперативными, они становятся личной собственностью, а также мотивом поведения, развивают интеллектуальные черты, внимание, наблюдательность, критичность, умение оценивать. Роль преподавателя в основном заключается в руководстве накопления знаний (по отношению к первокурсникам), а в последующие годы учебы, на старших курсах, в совместном установлении проблем и заботе о самостоятельных поисках студента, а также контролирования за их деятельностью. Отметим, что нельзя ограничиваться только приобретением знаний, предусмотренных программой изучаемой дисциплины, надо постоянно углублять полученные знания, сосредотачивая их на какой-нибудь узкой определенной области, соответствующей интересам студента. Углубленное изучение всех предметов, предусмотренных программой, на практике является возможным, и хорошая организация работы позволяет экономить время, что создает условия для глубокого, систематического, заинтересованного изучения самостоятельно выбранной студентом темы.

Конечно, все советы, примеры, рекомендации в этой области, даваемые преподавателем, или определенными публикациями, или другими источниками, не гарантируют никакого успеха без проявления собственной активности в этом деле, т. е. они не дают готовых рецептов, а должны способствовать анализу собственной работы, ее целей, организации в соответствии с индивидуальными особенностями. Учитывая личные возможности, существующие условия жизни и работы, навыки, на основе этих рекомендаций, возможно, выработать индивидуально обоснованную совокупность методов, способов, найти свой стиль или усовершенствовать его, чтобы изучив определенный материал, иметь время оценить его значимость, пригодность и

возможности его применения, чтобы, в конечном счете, обеспечить успешность своей учебе с будущей профессиональной деятельности

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ФОРМАМ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Система вузовского обучения подразумевает значительно большую самостоятельность студентов в планировании и организации своей деятельности.

Работа с литературой

При работе с литературой необходимо подобрать литературу, научиться правильно ее читать, вести записи. Для подбора литературы в библиотеке используются алфавитный и систематический каталоги.

Важно помнить, что рациональные навыки работы с книгой — это всегда большая экономия времени и сил.

Правильный подбор учебников рекомендуется преподавателем, читающим лекционный курс. Необходимая литература может быть также указана в методических разработках по данному курсу.

Изучая материал по учебнику, следует переходить к следующему вопросу только после правильного уяснения предыдущего, описывая на бумаге все выкладки и вычисления (в том числе те, которые в учебнике опущены или на лекции даны для самостоятельного вывода).

При изучении любой дисциплины большую и важную роль играет самостоятельная индивидуальная работа.

Особое внимание следует обратить на определение основных понятий курса. Студент должен подробно разбирать примеры, которые поясняют такие определения, и уметь строить аналогичные примеры самостоятельно. Нужно добиваться точного представления о том, что изучаешь. Полезно составлять опорные конспекты. При изучении материала по учебнику полезно в тетради (на специально отведенных полях) дополнять конспект лекций. Там же следует отмечать вопросы, выделенные студентом для консультации с преподавателем.

Выводы, полученные в результате изучения, рекомендуется в конспекте выделять, чтобы они при перечитывании записей лучше запоминались.

Опыт показывает, что многим студентам помогает составление листа опорных сигналов, содержащего важнейшие и наиболее часто употребляемые формулы и понятия. Такой лист помогает запомнить формулы, основные положения лекции, а также может служить постоянным справочником для студента.

Различают два вида чтения; первичное и вторичное. *Первичное* - эти внимательное, неторопливое чтение, при котором можно остановиться на трудных местах. После него не должно остаться ни одного непонятного олова. Содержание не всегда может быть понятно после первичного чтения.

Задача *вторичного* чтения полное усвоение смысла целого (по счету это чтение может быть и не вторым, а третьим или четвертым).

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка при обращении к печатному слову (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Выделяют ***четыре основные установки в чтении научного текста***:

1. информационно-поисковый (задача – найти, выделить искомую информацию)
1. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения, излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений)
2. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему)
3. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

С наличием различных установок обращения к научному тексту связано существование и нескольких ***видов чтения***:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи, с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Из всех рассмотренных видов чтения основным для студентов является изучающее – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в различных областях. Вот почему именно этот вид чтения в рамках учебной деятельности должен быть освоен в первую очередь. Кроме того, при овладении данным видом чтения формируются основные приемы, повышающие эффективность работы с научным текстом.

Основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения;
1. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала;
2. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала;
3. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора;

4. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Конспект – сложный способ изложения содержания книги или статьи в логической последовательности. Конспект аккумулирует в себе предыдущие виды записи, позволяет всесторонне охватить содержание книги, статьи. Поэтому умение составлять план, тезисы, делать выписки и другие записи определяет и технологию составления конспекта.

Методические рекомендации по составлению конспекта:

1. Внимательно прочитайте текст. Уточните в справочной литературе непонятные слова. При записи не забудьте вынести справочные данные на поля конспекта.
2. Выделите главное, составьте план.
3. Кратко сформулируйте основные положения текста, отметьте аргументацию автора.
4. Законспектируйте материал, четко следуя пунктам плана. При конспектировании старайтесь выразить мысль своими словами. Записи следует вести четко, ясно.
5. Грамотно записывайте цитаты. Цитируя, учитывайте лаконичность, значимость мысли.

В тексте конспекта желательно приводить не только тезисные положения, но и их доказательства. При оформлении конспекта необходимо стремиться к емкости каждого предложения. Мысли автора книги следует излагать кратко, заботясь о стиле и выразительности написанного. Число дополнительных элементов конспекта должно быть логически обоснованным, записи должны распределяться в определенной последовательности, отвечающей логической структуре произведения. Для уточнения и дополнения необходимо оставлять поля.

Овладение навыками конспектирования требует от студента целеустремленности, повседневной самостоятельной работы.

Лабораторные занятия

Следует подчеркнуть, что только после усвоения лекционного материала с определенной точки зрения (а именно с той, с которой он излагается на лекциях) он будет закрепляться на лабораторных занятиях как в результате обсуждения и анализа лекционного материала, так и с помощью выполнения заданий лабораторной работы, поставленных задач. При этих условиях студент не только хорошо усвоит материал, но и научится применять его на практике, а также получит дополнительный стимул (и это очень важно) для активной проработки лекции.

При самостоятельном выполнении заданий нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса. Если студент видит несколько путей решения проблемы (задачи), то нужно сравнить их и выбрать самый рациональный. Полезно до начала вычислений составить краткий план решения проблемы (задачи). Решение задач или примеров следует излагать подробно, вычисления располагать в строгом порядке, отделяя вспомогательные вычисления от основных. Решения при необходимости нужно сопровождать комментариями, схемами, чертежами и рисунками.

Следует помнить, что выполнение каждого учебного задания должно доводиться до окончательного логического ответа, которого требует условие, и по возможности с

выводом. Выполнение заданий данного типа нужно продолжать до приобретения твердых навыков в их решении.

Самопроверка

После изучения определенной темы по записям в конспекте и учебнику, а также решения достаточного количества соответствующих заданий на лабораторных занятиях и самостоятельно студенту рекомендуется, используя лист опорных материалов, воспроизвести по памяти определения, выводы формул, формулировки основных положений и доказательств.

В случае необходимости нужно еще раз внимательно разобраться в материале.

Иногда недостаточность усвоения того или иного вопроса выясняется только при изучении дальнейшего материала. В этом случае надо вернуться назад и повторить плохо усвоенный материал. Важный критерий усвоения теоретического материала - умение решать задачи или пройти тестирование по пройденному материалу. Однако следует помнить, что правильное решение задачи может получиться в результате применения механически заученных формул без понимания сущности теоретических положений.

Консультации

Если в процессе самостоятельной работы над изучением теоретического материала или при выполнении заданий у студента возникают вопросы, разрешить которые самостоятельно не удается, необходимо обратиться к преподавателю для получения у него разъяснений или указаний. В своих вопросах студент должен четко выразить, в чем он испытывает затруднения, характер этого затруднения. За консультацией следует обращаться и в случае, если возникнут сомнения в правильности ответов на вопросы самопроверки.

Подготовка к экзамену по дисциплине «Основы нейронных сетей».

Изучение многих общепрофессиональных и специальных дисциплин завершается экзаменом. Подготовка к экзамену способствует закреплению, углублению и обобщению знаний, получаемых, в процессе обучения, а также применению их к решению практических задач. Готовясь к экзамену, студент ликвидирует имеющиеся пробелы в знаниях, углубляет, систематизирует и упорядочивает свои знания.

Экзамен - форма промежуточной аттестации студентов по результатам освоения теоретических знаний, приобретения практических навыков и компетенций, целью которой является контроль результатов освоения студентами учебного материала по программе конкретной дисциплины, проверка и оценка знаний, полученных за семестр (курс), их прочности, развития творческого мышления, приобретения навыков самостоятельной работы, умения применять теоретические знания при решении практических задач. Экзамен может быть проведен в устной форме, в устно-письменной форме, в форме письменной работы или тестирования.

Число вопросов, включаемых в экзаменационный билет, должно быть не менее двух и не более пяти, при этом вопросы могут носить как теоретический, так и прикладной характер. На экзамен могут выноситься типовые задачи, проработанные в течение семестра на аудиторных занятиях и в процессе самостоятельной работы. Содержание вопросов и задач, включаемых в экзаменационный билет, должно соответствовать учебной программе дисциплины и фондам о ценочных средств. Перечень примерных вопросов, заданий и критерии оценки уровня обученности и уровня сформированности компетенций доводятся до сведения обучающихся в начале семестра изучения дисциплины.

Систематическая подготовка к занятиям в течение семестра позволит использовать время экзаменационной сессии для систематизации знаний.

Текущая аттестация студентов проводится преподавателями, ведущими лабораторные занятия по дисциплине в следующих формах: собеседование при защите лабораторной работы с предоставлением письменного отчета. Допуск к лабораторным работам происходит при наличии у студентов печатного варианта отчета. Защита отчета проходит в форме собеседования. Максимальное количество баллов студент получает, если оформление отчета соответсвует установленным требованиям, а отчет полностью раскрывает суть работы. Основанием для снижения оценки являются:

- не качественно выполненная работа на персональном компьютере,
- письменный отчет выполнен в небрежной форме и с ошибками,
- студент не дает исчерпывающий ответ на вопрос преподавателя,
- путается или затрудняется в демонстрации работы на компьютере.

Отчет может быть отправлен на доработку в следующих случаях:

- небрежное выполнение и с ошибками,
- сокращенное содержание отчета.

Критерии оценивания собеседования приведены в Фонде оценочных средств по дисциплине Основы нейронных сетей.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

8.1. Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)

8.1.1. Перечень основной литературы:

1. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учеб. для вузов. 3-е изд. СПб.: Лань, 2003. 423 с.

2. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1982. 312 с.

3. Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники / МИСИС. М., 1995.

4. Головицына М.В. Проектирование радиоэлектронных средств на основе современ-ных информационных технологий [Электронный ресурс] / М.В. Головицына. — Электрон. текстовые данные. — Москва, Саратов: Интернет-Университет Информационных Техноло-гий (ИНТУИТ), Вузовское образование, 2017. — 504 c. — 978-5-4487-0090-3. — Режим до-ступа: http://www.iprbookshop.ru/67375.html

5. Леухин, В.Н. Основы конструирования и технологии производства РЭС : учебное пособие по курсовому проектированию / В.Н. Леухин ; Поволжский государственный технологический университет. - Йошкар-Ола : ПГТУ, 2017. - 76 с. : ил. - Библиогр.: с. 69. - ISBN 978-5-8158-1915-3 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=483699

8.1.2. Перечень дополнительной литературы:

1. Курносов А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых прибо-ров и интегральных микросхем. М.: Высш. шк., 1986. 386 с.

2. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 504 с.

3. Методы и системы очистки газов: учеб. пособие / М. И. Баркан, М. А. Пашкевич, Е. Н. Домпальм, В. В. Бурмистрова / СПб. гос. горный ин-т (техн. ун-т). СПб., 2006. 94 с

4. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. Т. 3 / под ред. Ю. В. Кориц-кого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. Л.: Энергоатомиздат, 1988.

5. Сорокин В. С., Александрова О. А. Технология полупроводниковых материалов: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2003. 66 с.

6. Трухин М.П. Математическое моделирование радиотехнических устройств и си-стем [Электронный ресурс] : лабораторный практикум / М.П. Трухин. — Электрон. тексто-вые данные. — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2014. — 191 c. — 978-5-7996-1292-4. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/66543.html

7. Трухин М.П. Основы компьютерного проектирования и моделирования радиоэлек-тронных средств [Электронный ресурс] : лабораторный практикум / М.П. Трухин. — Элек-трон. текстовые данные.

— Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2015. — 136 c. — 978-5-7996-1556-7. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/66563.html

8. Селиванова З.М. Технология радиоэлектронных средств [Электронный ресурс] : учебное пособие по курсовому проектированию / З.М. Селиванова. — Электрон. текстовые данные. — Тамбов: Тамбовский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2012. — 100 c. — 978-5-8265-1136-7. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/63911.html

8.3. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1. http://www.edu.ru – федеральный портал «Российское образование»
2. http://www.en.edu.ru – естественно-научный образовательный портал
3. http://window.edu.ru – единое окно доступа к образовательным ресурсам
4. http://catalog.ncstu.ru – электронные каталоги Ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
5. http://biblioclub.ru – универсальная библиотека online