

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Информационно-измерительная техника и технологии»

З.Ф. Манченко
В.И. Русак
И.Б. Третьяк

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОНЕНТОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Методическое пособие
к лабораторным работам
для студентов специальности 1-41 01 01

В двух частях

Часть 1

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ ИХ ПОКРЫТИЙ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СВОЙСТВ

Минск 2004

УДК 621.38.002.3(075.4)

ББК 32.85 я 73-5

М 24

Рецензент
Е.Ф. Карпович

Манченко З.Ф.

М 24 Технология материалов и компонентов электронной техники:
Метод. пособие к лабораторным работам для студ. спец. 1-41 01 01.
В 2 ч. Ч. 1. Методы очистки материалов электронной техники, получение их покрытий и определение дисперсных свойств / З.Ф. Манченко, В.И. Русак, И.Б Третьяк. – Мн.: БНТУ, 2004. – с.

ISBN 985-479-126-2 (Ч. 1)..

Пособие предназначено для студентов, выполняющих лабораторные работы по курсу "Технология материалов и компонентов электронной техники".

В настоящем издании приведены общие методические указания к проведению лабораторных работ, рассмотрены теоретические вопросы по темам каждой работы, изложены методики выполнения работ и обработки экспериментальных данных.

При постановке лабораторных работ приняла участие В.Н. Мелешко.

УДК 621.38.002.3 (075.4)
ББК 32.85 я 73-5

ISBN 985-479-126-2 (Ч. 1)-4
ISBN 985-479-164-5

© Манченко З.Ф., Русак В.И.,
Третьяк И.Б., 2004

Общие положения

Основной задачей лабораторных работ является углубление и закрепление знаний основных теоретических положений курса по технологии материалов и компонентов электронной техники, приобретение практических навыков, необходимых в будущей деятельности специалиста.

В данном издании изложены общие закономерности синтеза материалов электронной техники (ЭТ), глубокой их очистки, физико-химические процессы, явления, протекающие в материалах на разных ступенях их получения.

Рассматриваются вопросы диффузии примесей и методы их извлечения из заготовок, приводящие к получению высокочистых, эффективных материалов с комплексом высоких физико-химических и электрических свойств, обеспечивающих возможность их применения в современных приборах ЭТ.

Уделено значительное внимание также методам определения дисперсности порошкообразных веществ, как одного из важнейших свойств материалов, применяемых в качестве исходных в большинстве технологических процессов.

В каждой лабораторной работе приведены теоретические материалы, а в конце пособия дан список литературных источников, что позволяет студентам самостоятельно подготовиться к следующей лабораторной работе и квалифицированно ее выполнить во время занятий.

Подготовка к занятиям заключается в проработке теоретических вопросов по каждой теме, которые представлены в пособии.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, студенты проходят общий инструктаж по технике безопасности. Кроме того, в каждой лабораторной работе предусмотрены дополнительные меры по технике безопасности, выполнение которых является обязательным.

Перед началом выполнения эксперимента проводится проверка знаний студента по предстоящей работе. После выполнения лабораторной работы студент сдает оформленный отчет преподавателю не позже начала следующего занятия.

Оформление отчета должно производиться в соответствии с существующим в БНТУ стандартом предприятия [1], предусматри-

вающим следующие требования: четкость построения, краткость изложения, точность формулировок, обоснованность заключения (выводов), аккуратность оформления.

Стандартом предусматривается оформление отчета на одной стороне листа формата А4 (210 x 297 мм). Размеры оставляемых полей: левое – 25 мм, правое – 10 мм, верхнее и нижнее – 20 мм [1, 2].

Отчет должен содержать титульный лист и основную часть, включающую разделы:

1. Задачи работы.
2. Теоретическая часть (в кратком изложении).
3. Экспериментальная часть:
 - 3.1. Методика выполнения эксперимента.
 - 3.2. Содержание работы, в которой приводятся используемые формулы, расчет и экспериментальные данные.
 - 3.3. Результаты работы, содержащие графические зависимости и сводные таблицы с полученными результатами.
4. Заключение (анализ полученных результатов и выводы).

Часть отчета, включающая разделы, содержащие теоретические вопросы (например, 1.1 – 1.4), студент оформляет самостоятельно при подготовке к занятиям.

Лабораторная работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1.1. Задачи работы

1.1. Изучить электрохимический метод получения токопроводящих покрытий, предназначенных для использования в электронных приборах.

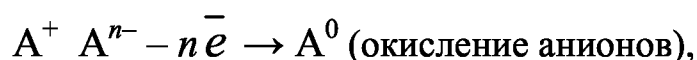
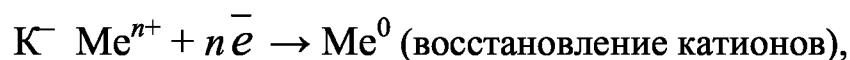
1.2. Опытным путем получить покрытие из меди на металлических или графитовых подложках.

1.2. Теоретическая часть

1.2.1. Механизм образования покрытия электрохимическим методом

Для формирования проводников в производстве радиоэлектронной аппаратуры наиболее часто используют медные покрытия, как обладающие высокой электропроводностью. Одним из распространенных методов создания токопроводящих (медных), а также защитных (олово-свинец, олово-никель, серебро) покрытий является электрохимический, основанный на электролизе растворов солей этих металлов [3].

При электролизе за счет электрического тока, подводимого извне в электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и раствора (расплава) электролита, протекает окислительно-восстановительная реакция (ОВР), в ходе которой на отрицательном электроде (катоде) происходит процесс восстановления катионов, а на положительном (аноде) – окисление анионов из раствора (если анод инертный) или окисление материала самого анода, если он активный. Схема ОВР может быть представлена в виде двух электродных процессов:



где Me^{n+} и A^{n-} – соответственно катион металла и анион в степени окисленности n^+ ;

Me^0 и A^0 – нейтральные вещества.

Таким образом, для получения покрытия элемент (деталь, подложка) должен выступать в электрохимической системе в качестве катода, а раствор электролита должен содержать ионы покрывающего металла.

Порядок восстановления катионов на катоде определяется с помощью ряда напряжений (табл. 1.1), в котором приведены электродные реакции и числовые значения стандартных потенциалов металлов относительно стандартного потенциала водорода, принятого равным 0. Металлы с меньшим потенциалом, чем водородный, показаны со знаком минус, а большие – со знаком плюс.

Таблица 1.1

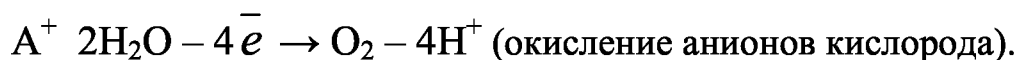
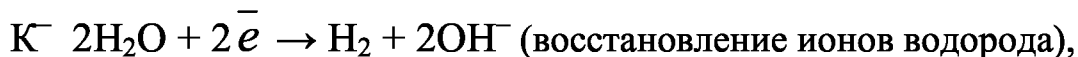
Ряд напряжений металлов [4, 5]

Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал, В	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал, В
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,403
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,263	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,16	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180	$B^{3+} + 3e^- = B$	0,215
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,347
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,2
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126	$Au^+ + e^- = Au$	1,691

Стандартные электродные потенциалы металлов определены по величине ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного электрода и электрода определяемого металла, при концентрации всех веществ, участвующих в ОВР, равной 1, температуре

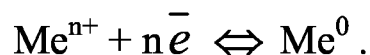
25 °С и давлении 101325 кПа (т.е. атмосферном давлении).

В водном нейтральном электролите (рН = 7) потенциал водорода равен – 0,83 В. На катоде в первую очередь восстановятся ионы металлов с более положительным потенциалом, чем водородный, образуя покрытие. Ионы металлов с более отрицательным потенциалом не способны восстанавливаться на катоде и образовывать покрытие из водных растворов. На катоде в этом случае восстановятся ионы водорода, т.е. на электродах будет протекать ОВР по схеме:



При близких значениях потенциалов металла и водорода возможно их совместное восстановление на катоде.

В расплавах в связи с отсутствием молекул воды образуются покрытия из любых металлов, в том числе и имеющих большие отрицательные электродные потенциалы. Однако в любых электролитах пока цепь не замкнута, потенциалы электродов при 25 °С будут иметь равновесные значения, т.е. на границе металла с раствором (расплавом) установится электрохимическое равновесие:



При подключении электрода к отрицательному полюсу источника тока (электрод в этом случае выполняет функцию катода), появляющийся избыток электронов сдвинет потенциал катода в отрицательную сторону и одновременно нарушит равновесие – начнется процесс восстановления катионов из раствора, т.е. вышеприведенная реакция сместится вправо.

При подключении электрода к положительному полюсу источника тока (электрод в этом случае выполняет функцию анода) происходит удаление с него части электронов, смещение потенциала в положительную сторону и нарушение равновесия, приводящее к процессу окисления на нем анионов из раствора (раствор инертный) или самого электрода (анод активный).

Отклонение потенциалов электродов от равновесных значений

называется электрохимической поляризацией или просто поляризацией. Следовательно, поляризация электродов – это необходимое условие протекания электродного процесса. При этом чем сильнее поляризован электрод, тем с большей скоростью протекает на нем соответствующая реакция [4, 5].

Кроме того, для выделения вещества на катоде и образования покрытия к электродам необходимо приложить избыточное напряжение, которое называется "перенапряжением" и определяется из выражения [1]:

$$E = E_p + \sum IP + E_{\Pi},$$

где E – перенапряжение на электроде;

E_p – потенциал разложения соли, $E_p = E_a - E_k$, где E_a и E_k – анодный и катодный потенциалы;

$\sum IP$ – падение напряжения в системе (в электролите, на электродах, различных контактах, диафрагмах и т.д.);

E_{Π} – потенциал поляризации, $E_{\Pi} = E_{\Pi a} + E_{\Pi k}$;

$E_{\Pi a}$ и $E_{\Pi k}$ – потенциалы анодной и катодной поляризации.

1.2.2. Стадии электрохимического процесса

Согласно современным представлениям электрохимическое осаждение металлов происходит в четыре стадии [4]:

- 1) электролитическая диссоциация соли в растворе;
- 2) перенос (диффузия) ионов из объема электролита к электроду вследствие разности их концентраций в объеме раствора и у поверхности электрода;
- 3) окислительно-восстановительная реакция на электроде и образование нейтральных атомов.
- 4) диффузия адсорбированных атомов по поверхности электрода к местам роста пленки и встраивание атома в кристаллическую решетку.

Скорость самой медленной стадии оказывает решающее влияние на скорость электродного процесса в целом.

1.2.3. Факторы, влияющие на структуру осаждаемых металлических покрытий

Структура осаждаемых покрытий во многом определяет их электрофизические, химические и механические свойства. Для обеспечения требуемых механических свойств необходимы компактные (беспористые) равномерные по толщине слои с мелкозернистой структурой, а для получения высокой электропроводности – слои с крупнозернистой структурой [3 – 5]. На структуру покрытий оказывают влияние следующие факторы:

1. Пассивирование поверхности катода, т.е. подавление химически активных центров. Пассивирование катода происходит вследствие адсорбции на его поверхности примесей, препятствующих осаждению металла. Это уменьшает число образующихся зародышей, а следовательно, и скорость осаждения. Уменьшается степень пассивирования путем повышения напряжения на катоде. В результате число образующихся зародышей возрастает, так как они начинают осаждаться на неактивных участках. Это приводит к росту большого количества кристаллов и соответствующему уменьшению их размеров, что способствует образованию мелкозернистых покрытий на катоде.

2. Структура поверхности подложки. Покрытие может воспроизводить структуру поверхности подложки, являясь как бы ее продолжением (если подложка совершенно чистая), или отличается от нее. При этом покрытия, структура которых повторяет на границе раздела структуру подложки, характеризуются лучшей адгезией к ней.

Воспроизведение структуры подложки тем точнее, чем меньше линейная скорость роста и толщина наносимого покрытия. С увеличением толщины покрытия влияние структуры подложки уменьшается вследствие воздействия дезориентирующих факторов, таких как выделение на катоде водорода, примесей, нарушение первоначальной ориентации и др. Влияние структуры подложки возможно до толщины покрытия 4 – 5 мкм для монокристаллических и 0,1 – 0,2 мкм для поликристаллических подложек.

3. Характер анионов. Простые анионы (Cl^- , Br^- и др.), приводящие к незначительной поляризации, стимулируют образование мелкокристаллических покрытий, в то время как сложные (Cl_4^{2-} , SO_4^{2-} и др.), способствующие значительной поляризации, обуславливают

образование крупнозернистых покрытий.

Анионы CN^- , PO_4^{3-} , F^- образуют с многими металлами прочные комплексные соединения и осаждаются на катоде, создавая губчатый осадок. Нитрат-ионы, приблизившиеся при этом к катоду, восстанавливаются до гидросиламина с одновременным образованием гидроксил-ионов: $\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$. В результате у катода быстро снижается кислотность раствора, что приводит к выпадению осадков гидроксидов, способствующих образованию губчатых покрытий.

4. Примеси различных солей металлов. Соли щелочных и щелочно-земельных металлов повышают электропроводность раствора и катодную поляризацию, способствуя осаждению мелкозернистых покрытий. Например, после добавления к раствору CuSO_4 сернокислых солей натрия и калия покрытия становятся более равномерными и мелкозернистыми. Качество пленок серебра улучшается при замене ионов Ma на ионы K в цианистом электролите. Однако не все катионы примесных металлов играют положительную роль, а только те из них, которые имеют более электроотрицательные потенциалы, чем основной ион осаждаемого вещества. В противном случае они ранее выделяются на катоде, что приведет к образованию губчатых покрытий.

5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). В зависимости от природы и концентрации ПАВ осаждаемые покрытия получают мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими или, наоборот, крупнозернистыми, рыхлыми, губчатыми, порошкообразными. Структура и свойства осаждаемого покрытия зависят от соотношения скоростей адсорбции ПАВ и осаждаемого металла.

Если скорость адсорбции ПАВ мала по сравнению со скоростью осаждения металла, то пассивируются лишь отдельные активные участки поверхности катода. В результате при достаточно большой подвижности адсорбированных молекул или ионов катодная поляризация изменяется незначительно. Она может увеличиться только за счет повышения плотности тока. В этом случае происходит периодическое чередование процессов адсорбции и десорбции пассиватора, приводящее к прекращению роста покрытия на одних участках катода и образованию новых кристаллов на других. Происходит равномерное перераспределение тока на тех участках катода, где осаждается металл. В результате осаждаемое покрытие стано-

вится более однородным по структуре, гладким и блестящим. Если же заблокированные ПАВ участки катода остаются длительное время пассивными (при большой энергии адсорбции), покрытия получают неравномерными по толщине и с бороздами; при малых плотностях тока могут образоваться нитевидные кристаллы.

При высокой скорости адсорбции ПАВ покрывают катод сплошным слоем. Для выделения металла необходимо, чтобы его ионы проникли к электроду через плотную адсорбционную пленку, что возможно только при высокой энергии активации. Это обеспечивается повышением отрицательного потенциала катода (катодная поляризация достигает нескольких сот милливольт). Поверхность катода становится однородной, и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех его участках. В результате образуется равномерное мелкозернистое покрытие.

В качестве ПАВ используются декстрин, сульфокислоты (до 0,5 г/л), клеи (до 0,01 г/л), фенол, его сульфосоединения и др.

6. Концентрация водородных ионов влияет на электроосаждение металлов (Cd, Zn, Ni и др.), выделяющихся при отрицательных потенциалах из водных простых и комплексных солей. При высоких концентрациях водородных ионов в электролите происходит выделение водорода на катоде, вследствие чего выход металла по току падает. Выделяющийся водород, адсорбируясь на поверхности, может внедряться в осаждаемую пленку металла, приводя к внутренним напряжениям, хрупкости, растрескиванию, вздутиям покрытия.

7. Режимы электролиза влияют на структуру покрытия, но по-разному. Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистых покрытий, что объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих участков поверхности катода. Особенно сильно такое влияние обнаруживается в электролитах с большой катодной поляризацией. Однако при очень высоких плотностях тока могут образоваться рыхлые пленки в виде дендритов, что объясняется преимущественным ростом кристаллов металла на отдельных участках катода, где из-за неравномерного распределения тока его плотность превышает допустимый предел для данного электролита. Наиболее характерными областями образования некачественных покрытий являются ближайшие к аноду участки рельефного катода, ребра и края пластин, выступы и т.д. В этих местах из-за высокой скорости разряда ионов их концентрация в рас-

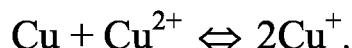
творе вблизи электрода уменьшается и рост пленки наблюдается в направлении поступления ионов к катоду, где за счет концентрационного градиента ионы быстрее диффундируют из раствора.

8. Температура электролита. Повышение температуры уменьшает вязкость электролита, а следовательно, увеличивает диффузию ионов в растворе. Кроме того, почти во всех электролитических процессах высокая температура способствует лучшим условиям осаждения, уменьшая внутренние напряжения в пленках и их хрупкость. В промышленных условиях электролиз проводят при температуре 323 – 298 К.

1.2.4. Электрохимическое осаждение медных покрытий

Процессы электрохимического осаждения меди применяют в производстве полупроводниковых приборов, тонкопленочных микросборок и других компонентов в качестве проводника с высокой электропроводностью.

Медь в растворе может находиться в виде ионов Cu^+ и Cu^{2+} . Если в сернокислый раствор погрузить медную пластину, то между атомами и ионами меди установится равновесие:



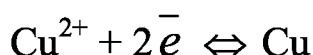
Значение константы равновесия этой реакции при комнатной температуре:

$$K = [\text{Cu}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-6}.$$

Отсюда

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^{-6}} = 10^{-3} [\text{Cu}^{2+}]^{1/2}.$$

Следовательно, при концентрациях Cu^{2+} , приблизительно равных 1 моль/л, концентрация Cu^+ в десятки раз меньше. Потенциал медного электрода, погруженного в такой раствор, примет значение, отвечающее электродному равновесию



при значении стандартного потенциала $E_0 = 0,34$ В.

В связи с тем что катодная поляризация осаждения меди невелика, на катоде образуется достаточно плотный слой меди. Повышение плотности тока может снизить потенциал меди до отрицательных значений, что приведет к одновременному выделению меди и водорода (образуется порошок или рыхлый осадок).

Электролиты, используемые для осаждения меди, можно разделить на два основных класса (кислые и комплексные). В последних медь находится в виде отрицательно или положительно заряженных комплексных ионов.

2.4.1. Преимущества кислых электролитов

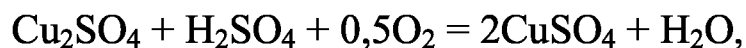
Кислые электролиты просты по составу и устойчивы. Они допускают работу при высоких плотностях тока.

На получение качественных покрытий оказывает влияние также концентрация H_2SO_4 [7]. При недостаточном ее количестве соль одновалентной меди подвергается гидролизу с образованием нерастворимого гидрата закиси меди в виде темно-красного порошка:

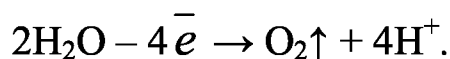


В результате электролит загрязняется взвешенными частицами Cu_2O , которые увлекаются на катод и разрушают покрытие.

При достаточно высокой концентрации серной кислоты в электролите Cu_2SO_4 и Cu_2O окисляются кислородом воздуха с образованием $CuSO_4$ по реакциям [3, 6]:



Кроме того, при достаточном количестве H_2SO_4 увеличивается электропроводность раствора (нейтральный плохо проводит ток). На аноде при электролизе $CuSO_4$ с инертным анодом выделяется кислород в связи с окислением молекул воды по реакции



Ионы SO_4^{2-} подойдут к аноду, но они не могут окисляться, так как стандартный потенциал окисления SO_4^{2-} выше, чем у молекул воды: 2,01 В для иона SO_4^{2-} ($2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) и 1,229 В для H_2O .

2.4.2. Недостатки кислого электролита

В кислых электролитах невозможно осаждать медь на металлы, более электроотрицательные, чем медь [7]. Так как эти металлы вытесняют медь из CuSO_4 , образуя рыхлый осадок. Поэтому перед меднением необходимо наносить тонкий слой меди (~ 3 мкм) из цианистых электролитов или получить слой никеля из кислого электролита.

1.2.5. Законы электролиза

Законы электролиза сформулированы английским физиком Фарадеем в 30-х годах XIX в [6, 7] и заключаются в следующем:

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ, т.е. массы различных веществ, выделяющихся на электродах при пропускании одного и того же количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам. При этом 96500 Кл электричества выделяет 1 экв любого вещества. Это количество электричества называют Фарадеем или числом Фарадея.

Оба закона Фарадея выражаются общей формулой

$$m = \frac{\mathcal{E}It}{F} = \frac{\mathcal{E}Q}{F},$$

где m – масса окисленного или восстановленного вещества, г;

\mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, г;

Q – количество кулонов электричества, прошедшего через элек-

тролит ($Q = Jt$, где J – сила тока в амперах, t – время в секундах);
 F – число Фарадея (96500 Кл).

Однако при электролизе почти всегда выделяется вещества меньше, чем должно получиться по законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами протекают побочные процессы. Поэтому введено понятие «выход по току» (η), определяемое как отношение фактически полученного при электролизе вещества к теоретически рассчитанному его количеству:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

1.3. Средства материального обеспечения

1.3.1. Приборы

Электролизер, выпрямитель, амперметр, электроды, провода, сушильный шкаф, весы теххимические или электронные, стакан для растворов, мензурка, стеклянные штабики.

1.3.2. Материалы

Соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , NiSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Кислота H_2SO_4 концентрированная, дистиллированная вода, спирт (этиловый), Na_2SO_4 , щелочь NaOH (1н).

1.4. Методика выполнения эксперимента

1.4.1. Техника безопасности

Раствор электролита приготавливать осторожно под вытяжным шкафом. Концентрированную серную кислоту добавлять в воду, а не наоборот. Это позволит избежать ее разбрызгивания. Проявлять осторожность при перемешивании раствора. Быть осторожными при включении в сеть электролизера при погружении в раствор электродов и их извлечении и взвешивании.

1.4.2. Этапы выполнения работы

- Рассчитать количество соли ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или CuCl_2), серной кислоты и воды, необходимые для приготовления водного раствора электролита заданной (преподавателем) концентрации.
 - Взвесить навеску соли и растворить в предварительно отмеренном количестве дистиллированной воды.
 - В полученный электролит добавить серную кислоту и заполнить им электролизер. Рассчитать необходимую силу тока для проведения электролиза при плотностях тока: 100, 150, 200 и 250 A/m^2 .
 - Взвесить электроды. Промыть их в щелочном 1h-растворе, затем в дистиллированной воде и высушить в сушильном шкафу при 100-120 °С. Протереть электроды перед началом опыта спиртом и поместить в раствор электролита.
 - Подсоединить к электродам провода от выпрямителя, который включить в сеть и дать рассчитанную величину силы тока, отметить время начала процесса электролиза.
 - Следить за работой электролизера до образования сплошного покрытия меди на катоде. Определить, что выделяется на аноде. Отключить сеть, снять провода, достать электроды, промыть дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу при 100-150 °С.
- После охлаждения взвесить электроды и определить массу покрытия.

1.5. Содержание и результаты работы

В данном разделе работы начертить схему электролизера, написать уравнения электродных реакций, привести расчеты растворов, массы покрытия по законам Фарадея и выхода по току. Результаты опытов и расчетов поместить в табл. 1.2 – 1.3.

Т а б л и ц а 1.2

Составы исходных растворов электролитов

Наименование и заданные составы электролитов	Концентрация электро-	Расчетные количества исходных веществ на 1 л (заданный объем)
--	-----------------------	---

Соль	Кислоты		лита	Соли, г	Кислоты, мл	Воды, г
	Концентрация, %	Плотность, г/см ³				

• Рассчитать силу тока по заданной плотности тока и поместить в табл. 1.3.

Т а б л и ц а 1.3

Опытные данные для получения покрытия

Плотность тока, А/см ²	Сила тока, А	Площадь катода, см ²	Время электролиза, с	Масса катода б/покрытия, г	Масса катода с покрытием, г	Опытная масса покрытия, г	Расчетная масса покрытия, г	Выход потока, %
-----------------------------------	--------------	---------------------------------	----------------------	----------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------

З а к л ю ч е н и е

В заключении привести характеристику полученного покрытия и обобщить результаты работы.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 2

ОЧИСТКА МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ

2.1. Задачи работы

1.1. Изучить механизм очистки проводниковых материалов методом электролитического рафинирования.

1.2. Провести электролитическое рафинирование меди, применяемой в качестве проводника в электронных приборах.

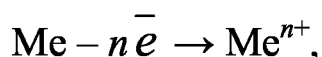
2.2. Теоретическая часть

2.2.1. Сущность метода электролитического рафинирования

Высокая чистота проводниковых материалов, применяемых в электронной технике, заставляет применять высокоэффективные методы их очистки, одним из которых является электролитическое

рафинирование, которое можно применять неоднократно и таким способом получать металл с содержанием примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ %.

При электролитическом рафинировании [4, 10] основной металл (анод) подвергается растворению с образованием соответствующих катионов в электролите:

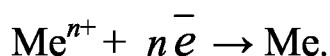


где Me – металл (анод);

Me^{n+} – катионы металла в степени окисления n ;

$n\bar{e}$ – число электронов, участвующих в процессе окислительно-восстановительной реакции (ОВР).

На катоде затем идет процесс восстановления катионов Me^{n+} и образования чистого металла по схеме:



В качестве электролита используются соли рафинируемого металла.

Таким образом, происходит перенос металла от анода к катоду. Такой процесс называется **рафинированием** металла. При этом содержащиеся в металле примеси могут иметь как более отрицательный, так и более положительный электродный потенциал, чем у основного металла [11]. Более электроотрицательные примеси будут анодно растворяться в первую очередь и переходить в электролит в виде соответствующих катионов, если не происходит образования этими примесями твердых растворов или интерметаллических соединений. Разряжаться на катоде ионы таких примесей не будут в силу их более отрицательного потенциала, чем потенциал основного металла.

При образовании примесью (даже более отрицательной, чем основной металл) твердого раствора или интерметаллического соединения потенциал ее становится более электроположительным и анодное растворение примеси будет менее вероятным, т.е. эти примеси останутся в анодном остатке. Кроме того, в анодном остатке будут находиться и примеси с более положительным потенциалом, чем у основного металла. В результате на катоде наиболее благопри-

ятым является выделение основного металла, а не этих примесей.

Электролитическое рафинирование металла осуществляют в водных, расплавленных и неводных электролитах с применением твердых и жидких (расправленных) электродов [3, 12]. При рафинировании металлов в водных растворах следует учитывать величину потенциала процесса восстановления водорода. Этот потенциал (φ) зависит от концентрации ионов водорода и определяется по уравнению Нернста [10]:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (2.1)$$

где φ_0 – стандартный электродный потенциал данного процесса;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – число электронов, принимающих участие в процессе;

F – постоянная Фарадея;

$[Ox]$ и $[Red]$ – произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной $[Ox]$ и восстановленной $[Red]$ формах.

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода принят равным 0, то

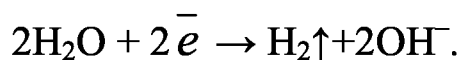
$$\varphi_{H_2} = 0,059 \lg[H^+], \quad (2.2)$$

или, учитывая, что $\lg[H^+] = -pH$, окончательно получаем:

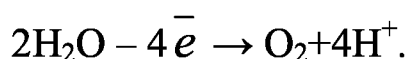
$$\varphi_{H_2} = -0,059pH. \quad (2.3)$$

Для нейтральных растворов ($pH = 7$) $\varphi_{H_2} = -0,41$ В. С учетом перенапряжения его потенциал фактически равен $-0,83$ В. Поэтому в водных растворах с твердыми электродами электролитически рафинируют металлы, имеющие как положительные, так и отрицательные, но более электроположительные потенциалы, чем водородный: медь, цинк, серебро, никель, кобальт, хром и др.). Электродные потенциалы этих металлов равны соответственно, В: $Cu^{2+} = +0,34$; $Zn^{2+} = -0,76$; $Ag^+ = +0,799$; $Ni^{2+} = -0,25$; $Co^{3+} = -0,277$; $Cr^{3+} = -0,744$. Металлы с более отрицательными потенциалами, такие как алюми-

ний ($\varphi_{\text{Al}^{3+}} = -1,66 \text{ В}$), магний ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}} = -2,36 \text{ В}$), марганец ($\varphi_{\text{Mn}^{2+}} = -1,18 \text{ В}$) и др., не выделяются на катоде и не могут быть очищены методом рафинирования в водных электролитах. На катоде в этом случае происходит восстановление водорода по схеме:



На аноде выделится кислород:



Рафинируемый металл предварительно подвергают очистке физико-химическими способами до технической чистоты и изготавливают из него аноды в виде литых пластин. Однако после однократного рафинирования в катодном металле содержатся примеси, перешедшие от анода и присутствующие в электролите [11].

2.2.2. Факторы, влияющие на степень загрязнения катодного металла примесью

Скорость осаждения на катоде примесей (как и основного металла) определяется скоростью двух последовательных стадий [3 – 5, 10, 11]: поступления ионов к поверхности катода за счет конвективной диффузии и собственной разрядки ионов с выделением металла. Если скорость одной из последовательных стадий оказывается значительно больше другой, то скорость суммарного процесса полностью лимитируется более медленной стадией.

В зависимости от стадий, определяющих скорости выделения примесей и основного металла, можно выделить четыре типа закономерностей совместной разрядки ионов [3, 11]. При этом две закономерности определяют скорость разрядки металлов и примесей, обусловленной скоростью их конвективной диффузии к катоду, и две – скоростью разрядки ионов на катоде.

1. Первая закономерность характерна для металлов, разрядка ионов которых сопровождается малой поляризацией.

Поскольку разрядка ионов основного металла и примесей всегда

протекает одновременно на одной и той же поверхности и общем потенциале катода, то при одинаковой валентности основного металла и примеси (например, двухвалентные) константа скорости их конвективной диффузии будет одинаковой. В этом случае плотность электрического тока, необходимая для разрядки примесей, определяется из равенства [3]:

$$D_i = K_{D_i} \cdot C_i, \quad (2.4)$$

где D_i – плотность тока, необходимая для разрядки i -й примеси;

K_{D_i} – константа скорости конвективной диффузии ионов примеси;

C_i – концентрация i -й примеси в растворе.

Поскольку концентрация ионов основного металла в растворе намного больше, чем примеси, то $D_i \ll D_m$, где D_m – плотность тока, необходимая для разрядки основного металла.

Следовательно, для разрядки примесей на катоде достаточно небольшой плотности электрического тока.

Значит, относительное содержание примеси в осадке должно быть прямо пропорционально концентрации ее в растворе.

2. Если разрядка основного металла сопровождается значительной поляризацией, то большинство примесей разряжается на предельном токе (обусловленном только скоростью диффузии ионов к поверхности электрода). При одинаковой валентности примеси и основного металла примесь будет выделяться быстрее основного металла и, следовательно, осадок получается загрязненным примесями. Содержание примеси в катодном осадке [3] в этом случае определяется уравнением

$$A_i = \frac{K_{D_i} \cdot C_i}{D}, \quad (2.5)$$

где A_i – содержание i -й примеси в катодном осадке;

$D = D_m \cdot \gamma_{к.м.} + D_i \gamma_{к.i}$ – суммарная катодная плотность тока для металла и примеси;

$\gamma_{к.м.}$ и $\gamma_{к.i}$ – выход по току основного металла и примеси соответственно.

Если $\gamma_{к.i} \rightarrow 1$, то $\gamma_{к.i}D \rightarrow 0$.

Тогда

$$A = \frac{K_{D_i} \cdot C_i}{D_M \cdot \gamma_{к.м.}} \quad (2.6)$$

Из уравнения (2.6) следует, что содержание примеси в катодном осадке при осаждении ее на предельном токе тем больше, чем меньше катодная плотность тока металла, и наоборот. Эти закономерности выделения примесей на катоде используются при разработке способов очистки от них как самого катода, так и электролита.

3. В том случае, когда скорости выделения основного металла и примеси определяются скоростью стадии разрядки, константа скорости разрядки основного металла и примеси зависит от их химической природы. При большей константе скорости разрядки примеси последняя, в силу незначительной концентрации в растворе, будет неизбежно разряжаться на предельном токе и загрязнять катодный осадок. Если же константа скорости разрядки основного металла больше, чем у примеси, то катодный осадок будет чистым от такой примеси.

4. При более отрицательном потенциале примеси, чем основного металла, катодный осадок может загрязняться примесью только при повышении плотности тока.

2.2.3. Способы очистки металла от примесей

Очистка от примесей электролита. Рассмотренные факторы, способствующие загрязнению катодного металла примесями, показывают, что если примеси имеются в растворе электролита, то они будут выделяться на катоде даже при низкой плотности тока.

Поэтому для получения чистого металла наиболее целесообразным является очистка от примесей электролита. Среди способов такой очистки можно выделить следующие:

– путем предварительного электролиза электролита при низкой плотности тока для сбора примесей на катоде, затем после очистки от них электрода путем последующего электролиза при высокой

плотности тока, необходимой для разрядки основного металла;

– путем одностадийного электролиза в электролизере, снабженном заряженной диафрагмой из перфорированного углерода, которая окружает катод и на которую ответвляется от катода ток, создающий небольшую его плотность, но достаточную для разрядки катионов электроположительных примесей. Катионы основного металла при этом разряжаются на катоде при высокой плотности тока.

Глубина очистки электролита от примесей зависит от следующих показателей [3, 11]:

1. Скорость протекания электролита.

Общее уравнение, выражающее глубину очистки электролита от примесей в зависимости от скорости его протекания, имеет вид

$$\frac{C_i}{C_{i \text{ исх}}} = \frac{C_M}{C_{M \text{ исх}}} \cdot \frac{(V + K_{p.m} \cdot S)}{V + K_{D_i} \cdot S}, \quad (2.7)$$

где C_i и $C_{i \text{ исх}}$ – концентрация ионов i -й примеси в электролите при рафинировании и в исходном электролите;

C_M и $C_{M \text{ исх}}$ – концентрация ионов основного металла в электролите при рафинировании и в исходном электролите;

V – скорость протекания раствора;

S – площадь поверхности катода;

$K_{p.m}$ – константа скорости разрядки основного металла;

K_{D_i} – константа конвективной диффузии примеси.

При больших скоростях протекания электролита, когда $V \gg K_{D_i} \cdot S$, то $V \gg K_{p.m} \cdot S$. В результате вторыми слагаемыми этих неравенств можно пренебречь. Тогда отношение $\frac{C_i}{C_{i \text{ исх}}}$ (глубина очистки)

оказывается независимым от V , т.е.

$$\frac{C_i}{C_{i \text{ исх}}} = \frac{C_M}{C_{M \text{ исх}}}. \quad (2.8)$$

Из равенства (2.8) следует, что обеднения раствора примесью не будет, т.е. очистки электролита не происходит. И наоборот, при

очень малых скоростях протекания раствора, когда $V \leq K_{p,m} \cdot S$ и $V \leq K_{D_i} \cdot S$, будет максимальная глубина очистки, но также не зависящая от V (из-за незначительности скорости ею можно пренебречь).

$$\frac{C_i}{C_{i \text{ исх.}}} = \frac{C_m}{C_{m \text{ исх.}}} \cdot \frac{K_{p,m}}{K_{D_i}} \quad (2.9)$$

При средних скоростях протекания электролита глубина очистки увеличивается по мере уменьшения скорости протекания электролита.

2. Катодная поверхность.

С ростом катодной поверхности уравнение (2.7) переходит в уравнение (2.9), т.е. достигается максимальная глубина очистки. Наоборот, при уменьшении катодной поверхности до очень малой величины уравнение (2.7) превращается в (2.8), т.е. очистка прекращается. Таким образом, с увеличением катодной поверхности глубина очистки возрастает.

3. Увеличение интенсивности перемешивания электролита, обуславливающее возрастание константы скорости конвективной диффузии и, следовательно, глубины очистки.

4. Повышение температуры электролита, также улучшающее показатели очистки.

Очистка катодного осадка от неметаллических примесей. В процессе электролитического рафинирования на катод могут переходить газы: H_2 , O_2 , а также металлоиды S, C, Se, Te, As и др.

Водород попадает в катодный осадок при рафинировании металлов с близкими к водородному электродными потенциалами (железо, хром, марганец и др.). Получаемый водородистый металл должен быть подвергнут вакуумной плавке.

Сера попадает в катодный металл в виде сульфатов и сульфидов, потенциалы ионов которых отрицательны, поэтому они обнаруживаются в марганце, железе, никеле. При этом чем выше концентрация солей в растворе, тем больше сульфатов и кислородных соединений содержится в катодном металле. Чем плотнее структура катодного осадка, тем меньше в нем включений сульфатов. Более чистые катодные металлы получают из чистых хлоридных и азотнокислых растворов.

Углерод, кремний, теллуриды, селениды, арсениды, а также дра-

гоценные металлы переносятся на катод в виде тонких взвесей и золь твердых частиц. Основное условие получения металлов высокой чистоты при рафинировании – полная оптическая прозрачность растворов.

Кислород попадает в катодные осадки в виде включений гидроксидов из их растворов. Например, в рафинированной меди содержание кислорода колеблется от десяти тысячных до одной тысячной доли процента. Освободиться от кислорода можно либо получая металлы рафинированием в расплаве солей, либо применяя последующую восстановительную переплавку в вакууме.

При электролитическом рафинировании нежелательны добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти вещества стабилизируют в растворе коллоидные взвеси гидроксидов, которые переносятся на катод вместе с ПАВ. Кроме того, сами ПАВ адсорбируются на поверхности катода, оказываются в толще металла и загрязняют его углеродом, кислородом, водородом.

Таким образом, в рафинированном катодном металле содержатся небольшие количества SO_4^{2-} , Cl^- , катионы примесей. Поэтому для получения металла высокой чистоты производят его последующее кипячение в течение 10 – 24 ч в мягкой проточной воде.

2.3. Средства материального обеспечения

2.3.1. Приборы

Электролизер, выпрямитель, амперметр, электроды, сушильный шкаф, весы теххимические или электронные, разновес, стакан для растворов, мензурка, стеклянные штабики, термометр.

2.3.2. Материалы

Соли: CuSO_4 , HNO_3 0,1 – 0,15 н, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 – 1,5 н, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuCl}_2$, HCl , NaCl , дистиллированная вода, спирт – 30 г/л раствора.

2.4. Экспериментальная часть

2.4.1. Методика выполнения эксперимента

Техника безопасности.

- Проявлять осторожность при приготовлении растворов солей и кислот, особенно серной и соляной. Кислоты добавлять в растворы солей, а не наоборот, что позволит избежать их разбрызгивания.

- Процесс приготовления, перемешивания электролита, его подогрев производить под вытяжным шкафом, проявляя особую осторожность.

- При попадании кислот на руки и другие открытые участки тела немедленно промыть большим количеством воды, обработать 1н раствором щелочи и опять промыть водой.

- Внимательно следить за процессом, и в случае замыкания быстро выключить установку из сети.

Этапы выполнения работы.

- Произвести расчет солей, кислот и воды для заданного количества и концентрации электролита.

- Взвесить навеску соли и растворить ее в предварительно отмеренном количестве дистиллированной воды. Добавить отмеренное количество кислоты и все перемешать.

- Подогреть раствор электролита до 55 – 60 °С, если электролит серно-кислый и до 35 °С, если электролит азотно-кислый или хлоридный. Рассчитать необходимую силу тока для проведения рафинирования по заданной преподавателем плотности тока.

- Заполнить электролизер электролитом и погрузить в него предварительно взвешенные, промытые, высушенные при 100 – 120 °С и протертые спиртом электроды. Подсоединить к электродам провода и включить в сеть на рассчитанную и проверенную у преподавателя силу тока, достаточную для разрядки ионов меди. Засечь время начала электролиза. Следить за работой прибора, пока вся медь не уйдет из анода и не выделится на катоде.

Отключить прибор, промыть электроды, высушить, охладить, взвесить.

2.4.2. Содержание работы и результаты

- Написать катодные и анодные реакции рафинирования меди.
- Привести расчеты кислоты, соли, воды. Результаты расчетов занести в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Составы исходных растворов электролитов

Наименование и составы заданные веществ			Концентрация электролита	Расчетные количества исходных веществ на 1 л (заданный объем)		
Соль	Кислоты			Соли, г	Кислоты, мл	Воды, мл
	Концентрация, %	Плотность, г/см ³				

• Рассчитать силу тока по заданной преподавателем плотности тока и занести в табл. 2.2, в которую поместить и результаты опыта.

Т а б л и ц а 2.2

Опытные данные рафинирования металлов

Плотность тока, А/см ²	Сила тока, А	Площадь катода, см ²	Масса чистого катода, г	Масса катода с Me, г	Время рафинирования, с	Масса рафинированного Me, г	Масса анода с Me, г	Масса анодного остатка, г	Масса Me, ушедшего из анода, г	Степень очистки, %	Примечание
-----------------------------------	--------------	---------------------------------	-------------------------	----------------------	------------------------	-----------------------------	---------------------	---------------------------	--------------------------------	--------------------	------------

З а к л ю ч е н и е (в ы в о д ы)

Обобщить результаты опыта; оценить степень очистки металла методом рафинирования; перечислить примеси, способные остаться в анодном остатке при рафинировании металла, переходящие с анода в электролит и восстанавливающиеся на катоде.

При анализе результатов учесть, что анод был загрязнен примесями: Co, Ni, Ag, Mg, Al, Pt ($\varphi = +1,2$), Fe ($\varphi = -0,4$), Bi ($\varphi_{\text{Bi}^{3+}} =$

= +0,215), Pb ($\varphi_{\text{Pb}^{2+}} = -0,126$).

Лабораторная работа № 3

ИЗУЧЕНИЕ ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

3.1. Задачи работы

1. Изучить метод очистки материалов электронной техники зонной перекристаллизацией.
2. Определить скорость перемещения зоны и рассчитать коэффициент распределения примесей в кристаллах при зонной плавке.
3. Определить характер изменения $K_{\text{эфф}}$ по длине затвердевшей части слитка.

3.2. Теоретическая часть

3.2.1. Значение и применение метода зонной плавки

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам современной электронной техники, является их высокая чистота. Например, для германия содержание примеси не должно превышать 10^{-8} %, для кремния – 10^{-10} %. Это требование вызвано тем, что даже ничтожное количество некоторых примесей сильно изменяет свойства полупроводника и в конечном счете характеристики изготавливаемых из него приборов. Так, наличие в германии меди даже в такой концентрации, как 10^{-8} %, на два-три порядка снижает время жизни неосновных носителей заряда, что приводит к снижению усилительных свойств триодов. Изменение концентрации сурьмы в германии от 10^{-7} до 10^{-5} % приводит к уменьшению обратного напряжения диода от 400 – 500 В до 6 – 8 В.

Различные химико-металлургические методы очистки, применяемые в настоящее время для очистки веществ, позволяют снизить содержание примеси в них до 10^{-5} – 10^{-7} %.

Для получения полупроводниковых материалов высокой чистоты на конечной стадии их очистки применяют более эффективный метод – это метод кристаллизации из расплава, который имеет три разновидности: нормальная направленная кристаллизация, вытягивание кристаллов из расплавов и зонная перекристаллизация (зонная плавка).

Наибольшее значение имеет зонная плавка, которая широко применяется для глубокой очистки полупроводниковых материалов, органических не разлагающихся при плавке веществ, неорганических материалов.

Кроме того, зонная плавка используется для выращивания монокристаллов различных материалов, получения твердых растворов, изготовления гомогенных материалов с известным содержанием необходимых интерметаллических и перитехнических сплавов.

Применяемый в настоящее время метод бестигельной зонной плавки позволил решить вопрос выращивания и очистки монокристаллов, а зонная плавка с градиентом температуры используется для получения $p - n$ -переходов уникальной формы, создания малых областей проводимости, исследования диффузии и т.п.

Одной из перспективных областей применения зонной плавки является зонная хроматография – разделение твердых примесей на отдельные компоненты.

В техническом плане метод зонной плавки является простым, не требующим применения сложного дорогостоящего оборудования. Им могут быть эффективно очищены различные количества материала (от нескольких граммов до десятков килограммов).

В целом процесс зонной плавки характеризуется расплавлением небольшого участка очищаемого материала, называемого зоной, и последовательным продвижением ее вдоль слитка.

При этом жидкая фаза в зоне имеет две границы раздела с твердым материалом. Одна граница, расположенная впереди движущейся зоны, называется фронтом плавления, и вторая, расположенная позади зоны, – фронтом кристаллизации. На очистку материала оказывает решающее влияние фронт кристаллизации расплава.

3.2.2. Количественная оценка эффективности очистки

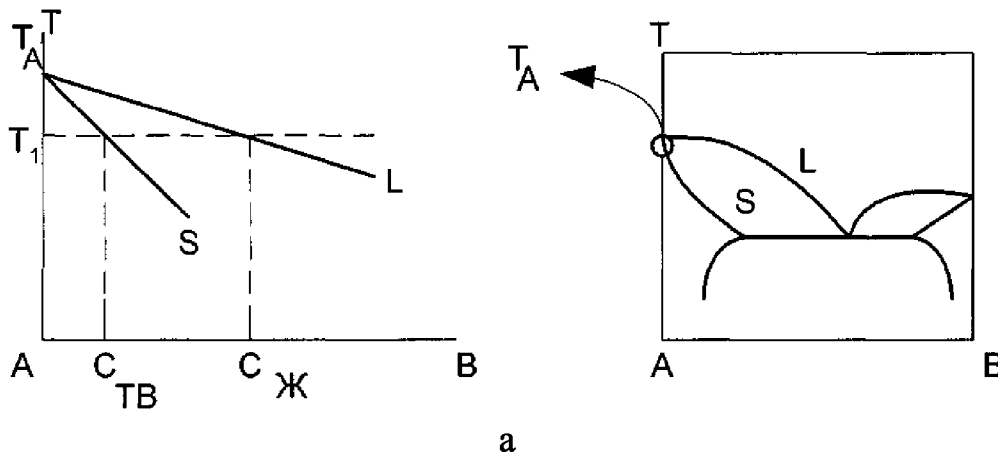
Эффективность процесса очистки зонной плавки можно определить математически через параметры двоякого рода: характеристи-

ку аппаратуры (длина зоны, длина слитка, число проходов зоны) и характеристику материала, а именно, коэффициент распределения K . Величина K может быть больше и меньше единицы в зависимости от того, повышает или понижает примесь температуру плавления материала. Она изменяется от значений менее 10^{-5} до более 10 [12]. Эта величина зависит от ряда факторов: характера фазовой диаграммы, образуемой основным компонентом и примесью, условий затвердевания, скорости перемещения расплавленной зоны, интенсивности перемешивания расплава и т.д. [14, 15].

Различают равновесный и эффективный коэффициенты распределения.

Равновесный коэффициент распределения (K_0) характеризуется степенью разделения компонентов смеси в каждый момент равновесия между кристаллом и расплавом. Поскольку состояние равновесия описывается фазовыми диаграммами, то величина равновесного коэффициента распределения определяется по диаграмме.

Возьмем две диаграммы состояния, характеризующие образование ограниченных (а) и неограниченных (б) твердых растворов (рис. 3.1).



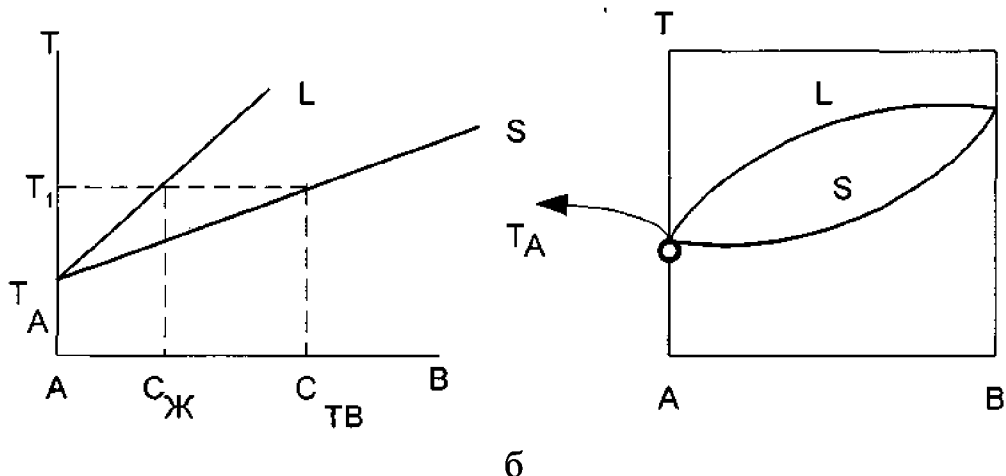


Рис. 3.1. Диаграммы состояния с примесью B , понижающей температуру плавления компонента A (а) и повышающей (б)

На этих диаграммах в области малых концентраций примеси, т.е. в углах, примыкающих к точке плавления чистого компонента A , различия между разными типами диаграмм пропадают. Поэтому все многообразие фазовых диаграмм можно свести к двум отрезкам, касательным к линиям ликвидуса (L) и солидуса (S) в точке плавления основного компонента (T_A). Эти отрезки направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления (а), и вверх, если повышает (б).

Концентрация примеси B в жидкой фазе $C_{ж}$ определяется на диаграмме точкой пересечения горизонтали-изотермы T_1 с линией ликвидуса, а в твердой $C_{ТВ}$ – с линией солидуса. Таким образом, равновесный коэффициент распределения (K_0), представляющий собой отношение $C_{ТВ}/C_{ж}$, для примесей, понижающих температуру плавления раствора-расплава, будет меньше единицы (см. рис. 3.1, а), и больше единицы (см. рис. 3.1, б), если примесь повышает температуру его плавления.

Прямолинейность линий ликвидуса и солидуса означает постоянство коэффициента распределения для любых концентраций примеси $C_{ж}$ в области сильно разбавленных растворов-расплавов, т.е. K_0 не зависит от концентрации компонентов.

Равновесие соприкасающихся жидкой и твердой фаз достигается за счет медленного движения фронта кристаллизации. При этом концентрация растворенного вещества (примеси) в жидкости ($C_{ж}$) благодаря процессам диффузии уравнивается во всем объеме рас-

плава (рис. 3.2, а), а ее концентрация в затвердевшей фазе имеет линейную зависимость от $C_{ж}$, равную:

$$C_{ТВ} = K_0 \cdot C_{ж}.$$

Однако в реальных условиях фронт кристаллизации движется со скоростью, большей, чем скорость диффузии примеси в расплаве. В результате впереди фронта кристаллизации образуется слой расплава с эффективной толщиной δ , обогащенный примесью, если $K_0 < 1$, и обедненный примесью, если $K_0 > 1$ (рис. 3.2, б).

В этих неравновесных условиях содержание примеси в закристаллизовавшемся участке $C_{ТВ}$ определяется концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации ($C_{ж0}$).

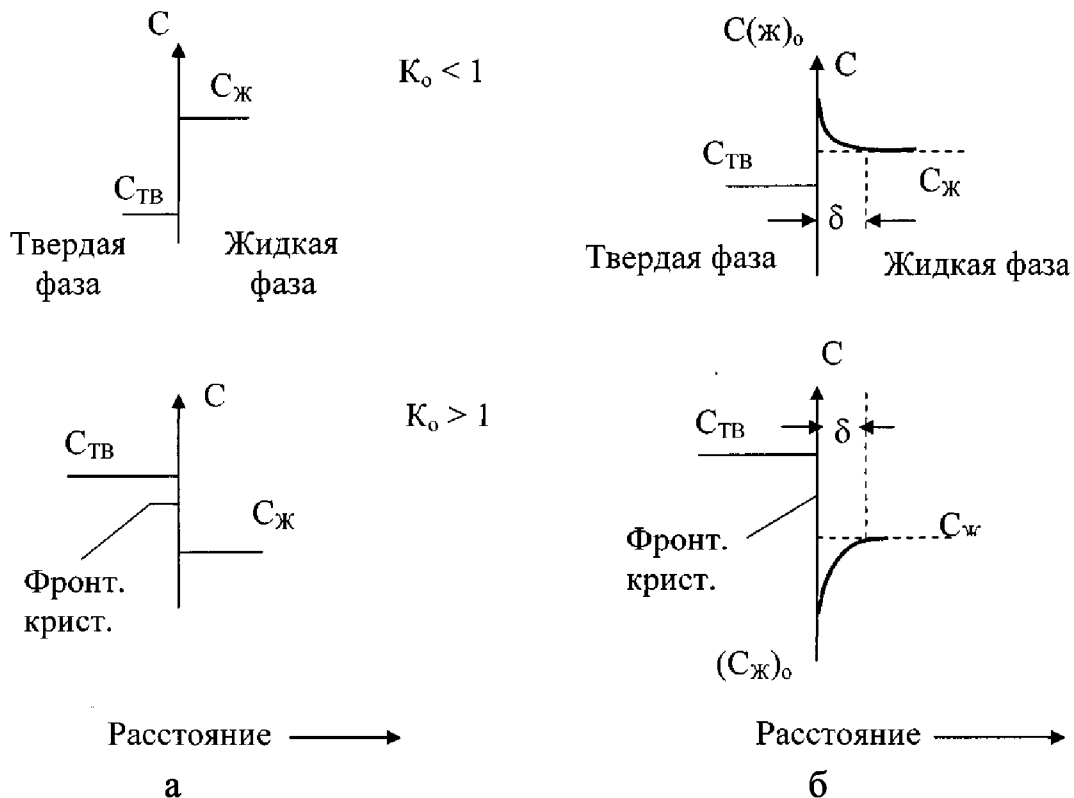


Рис. 3.2. Схематическое изображение распределения примеси на границе раздела (у фронта кристаллизации) твердой и жидкой фаз при разных условиях кристаллизации:
 а – равновесные условия (скорость кристаллизации бесконечно мала);
 б – реальные условия (скорость кристаллизации имеет конечное значение)

Зависимость между концентрацией примеси в твердой фазе $C_{ТВ}$ и

в жидкой $C_{\text{ж}}$ определяется эффективным коэффициентом распределения K .

Бартон, Прим и Сликтер вывели следующее уравнение, связывающее эффективный коэффициент распределения с равновесным:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \cdot e^{v\delta/D}} \quad (3.1)$$

В уравнении (3.1) $v\delta/D = \Delta$ – безразмерная величина, называемая приведенной скоростью кристаллизации, включает три параметра, определяющих K : скорость кристаллизации v ; толщину диффузионного слоя δ и коэффициент диффузии примеси D в расплаве.

Увеличение приведенной скорости кристаллизации смещает эффективный коэффициент распределения в сторону единицы, и наоборот, уменьшение Δ приближает K к равновесному. Для повышения эффективности очистки материалов необходимо максимально приблизить величину эффективного коэффициента распределения к равновесному, что достигается уменьшением приведенной скорости кристаллизации. Этого же эффекта можно достичь интенсивным перемешиванием жидкой фазы.

3.2.3. Распределение примесей после одного прохода зоны

Основным вопросом зонной очистки материалов является характер распределения примесей по длине очищаемого слитка.

Рассмотрим распределение примесей по длине слитка после одного прохода зоны при следующих допущениях, принятых Пфанном [13]:

1. Диффузия примеси в твердой фазе незначительна.
2. Концентрация примеси в жидкой фазе постоянная по всему объему, т.е. происходит полное перемешивание расплава.
3. Коэффициент распределения примесей является постоянным.
4. Длина зоны и ее поперечное сечение постоянны.
5. Объемные изменения при кристаллизации вещества отсутствуют.

Пусть расплавленная зона (длиной ℓ), начало которой находится на расстоянии X от левого конца слитка, переместится на бесконечно малое расстояние dX вправо (рис. 3.3). Тогда справа от зоны, имеющей концентрацию примеси $C_{\text{ж}}$, расплавится бесконечно тонкий слой

толщиной dx с исходной концентрацией примеси C_0 , а слева затвердеет такой же слой dx с концентрацией примеси в ней $C_{ТВ}$.

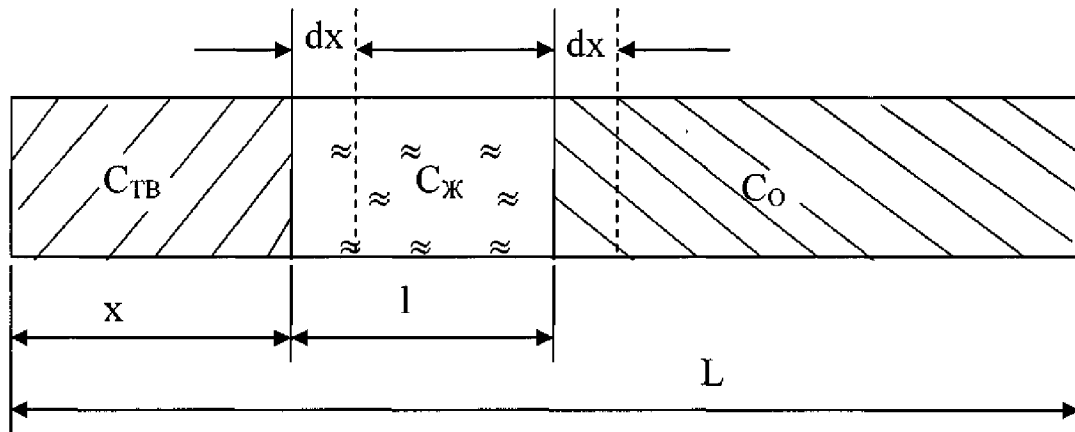


Рис. 3.3. Схематическое изображение метода "зонной плавки"

В результате перемещения расплавленной зоны на dx концентрация примеси в ней изменится, так как из зоны уходит количество примеси $C_{ТВ}dx$, а поступает в зону C_0dx . Изменение примеси в расплавленной зоне составит:

$$dC_{Ж} = \frac{C_0 dx - C_{ТВ} dx}{v} = \frac{(C_0 - C_{ТВ})}{\ell \cdot I^2} dx$$

$$\text{или } dx = \frac{dC_{Ж} - dx}{C_0 - C_{ТВ}} \cdot \ell, \quad (3.2)$$

где $v = \ell \cdot I^2$.

Поперечное сечение слитка принято равным 1. Принимая линейную зависимость между концентрацией примеси в жидкой и твердой фазах для сильно разбавленных растворов-расплавов, можно записать:

$$C_{ТВ} = K \cdot C_{Ж}.$$

Подставив это выражение в уравнение (3.2) и проведя интегрирование в интервале от C_0 до $C_{Ж}$, получим:

$$X = \ell \int_{C_0}^{C_{\text{ж}}} \frac{dC_{\text{ж}}}{C_0 - KC_{\text{ж}}}.$$

После дифференцирования при $C_0 = \text{const}$ и последующего решения интегралов получим окончательное уравнение зонной плавки:

$$C_{\text{ТВ}} = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(-K \frac{X}{\ell}\right) \right] \quad (3.3)$$

$$\text{или } \frac{C}{C_0} = 1 - (1 - K) \exp\left(-K \frac{X}{\ell}\right), \quad (3.4)$$

где C – концентрация примеси в затвердевшей части слитка после одного прохода зоны;

C_0 – исходная концентрация примеси в материале;

K – коэффициент распределения примеси;

X – длина затвердевшей части слитка;

ℓ – длина зоны.

Уравнение (3.4), характеризующее степень очистки материалов, справедливо для всей длины образца, кроме конечного участка длиной в одну зону, для которого нет твердой фазы, подпитывающей расплав. В результате последняя зона затвердевает в условиях нормальной направленной кристаллизации, распределение примеси при затвердевании в которой будет подчиняться закону:

$$\frac{C}{C_0} = K(1 - g)^{K-1}, \quad (3.5)$$

где g – объем закристаллизовавшейся части слитка.

Анализируя выражение (3.4) для различных значений ℓ , можно показать, что эффективность очистки тем выше, чем больше длина зоны. Так, если $\ell \rightarrow 0$ (длина зоны мала), то, как следует из выражения (3.4), $C \rightarrow C_0$, т.е. после зонной плавки кристалл будет иметь тот же состав. Очистка не имеет места. При увеличении длины зоны ℓ по отношению к длине слитка L эффективность очистки возрастает и будет наибольшей при длине зоны, равной L . Последний слу-

чай соответствует по существу направленной кристаллизации в лодочке по методу Бриджмена. Таким образом, очистка зонной плавкой при однократном проходе зоны менее эффективна, чем направленная кристаллизация ($\ell = 100\%$). Однако в случае зонной плавки можно производить многократную очистку (несколько проходов зоны или прохождение вдоль слитка одновременно нескольких зон). Это делает зонную плавку более производительной по сравнению с методами направленной кристаллизации.

Эффективность зонной очистки во многом зависит от коэффициента распределения K , различного для существенных типов примеси. На рис. 3.4 представлено распределение примеси в слитке для различных значений K . Из рисунка видно, что эффективность очистки возрастает при уменьшении коэффициента распределения, а для примесей с $K = 1$ очистка не имеет места. Примеси с $K < 1$ в процессе зонной плавки смещаются в конец слитка, а с $K > 1$ остаются в его начале:

$$C / C_0 = 1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kx}{\ell}\right).$$

Для всех кривых $C_0 = 1$

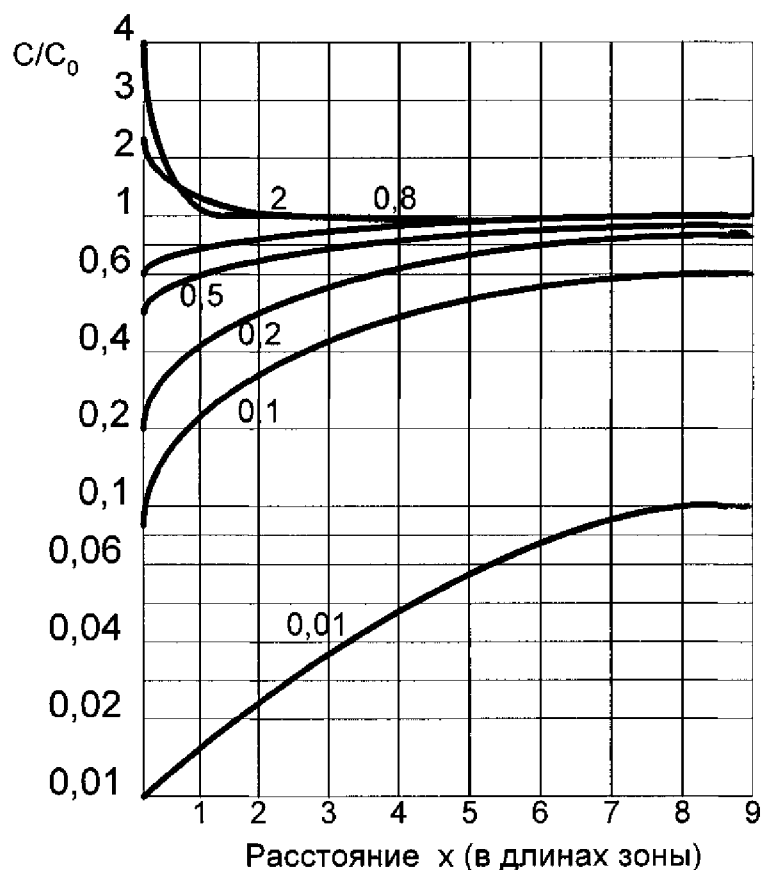


Рис. 3.4. Распределение примеси в слитке после однопроходной зонной плавки для различных значений K

3.2.4. Распределение примесей после многих проходов зоны

Рассмотрим общую закономерность изменения распределения примеси после многих проходов зоны. Возьмем примесь с $K < 1$. В этом случае при каждом новом перемещении зоны в ней накапливается примесь, а позади этой зоны остается более длинная начальная область с пониженной концентрацией примеси. В результате примесь смещается к концу слитка (см. рис. 3.4).

Следовательно, дополнительные проходы зоны делают начальный участок кривой распределения все глубже, увеличивают конечный участок и сокращают длину горизонтальной части кривой. В конечном итоге все области охватываются одной сравнительной плавной кривой (рис. 3.5), называемой кривой конечного распределения.

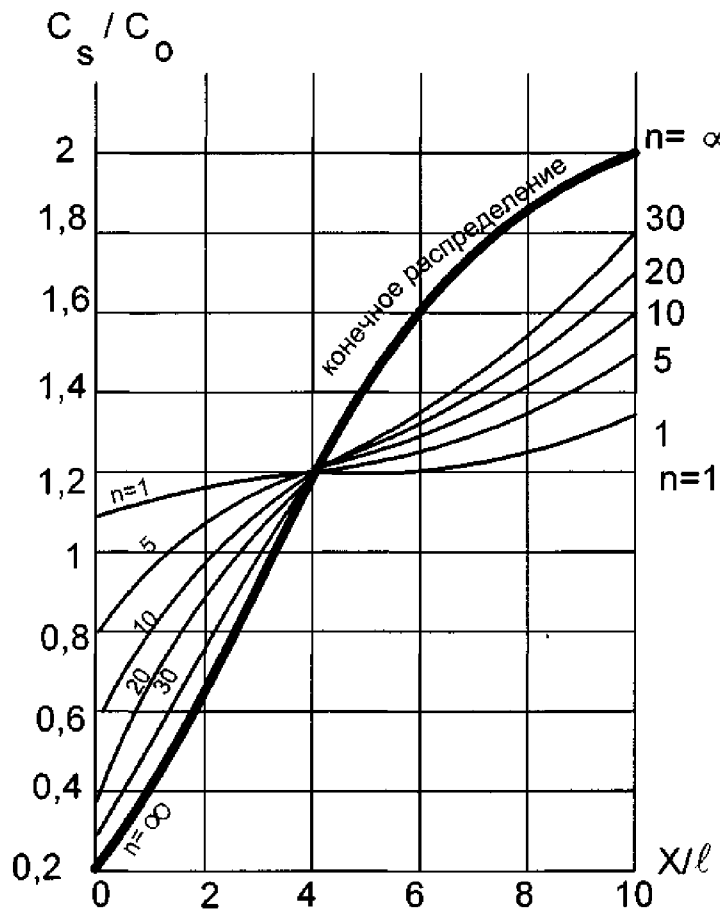


Рис. 3.5. Изменение кривой распределения примеси при увеличении числа проходов зоны для $K = 0,9$. Для всех кривых $C_0 = 1$

Для примеси с $K > 1$ будет иметь место обратная зависимость. С каждым новым проходом зоны концентрация примеси резко уменьшается к концу слитка.

Концентрация примеси в движущейся расплавленной зоне после n -го прохода может быть определена по разности между количеством примеси, поступающей в зону и уходящей из нее.

Если обозначить концентрацию примеси в предыдущем проходе зоны через $C_{n-1}(x)$, а $C_n(x)$ – то же при n -м проходе зоны, то количество примеси в расплавленной зоне после ее перемещения на расстояние X от начала слитка будет равно:

$$C_n^{\text{ж}}(x) = \int_0^{x+l} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx,$$

где первый интеграл представляет собой общее количество растворенной в зоне примеси, получающееся после ее перемещения на расстояние X , в $n-1$ проходе зоны, а второй интеграл – количество растворенной примеси, остающееся позади расплавленной зоны n -го прохода, т.е. в затвердевшей части.

Частное от деления абсолютного количества растворенной примеси на объем расплавленной зоны $v = \ell$ (поперечное сечение зоны принято за единицу) дает концентрацию примеси в единице объема расплава зоны. Тогда концентрация примеси в закристаллизовавшейся твердой фазе после n проходов зоны $C_n(x)$, отличающаяся от нее в K раз, будет равна

$$C_n^{\text{ТВ}}(x) = \frac{K}{\ell} \left[\int_0^{x+\ell} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right]. \quad (3.6)$$

Уравнение справедливо для участка слитка на расстоянии $L - x$, т.е. для всего слитка за исключением последней зоны, кристаллизующейся в соответствии с законами нормальной направленной кристаллизации.

С возрастанием числа проходов зоны возрастает градиент концентрации примеси по слитку от чистого к грязному концу, а это приведет к возникновению диффузионного потока:

$$j = -D \frac{dC}{dX},$$

где D – коэффициент диффузии примеси.

Диффузионный поток возрастает с увеличением градиента концентрации dC/dX . Он будет стремиться выровнять концентрацию примеси во всех частях слитка, снижая dC/dX за счет перемещения примеси от грязного к чистому концу слитка.

В результате после определенного числа проходов расплавленной зоны достигается конечное или предельное распределение примеси по длине слитка (рис. 3.5). В этом случае $C_n(x) = C_{n-1}(x)$.

Таким образом, конечное распределение примеси является кри-

терием максимально возможного разделения основного вещества и примеси.

3.3. Экспериментальная часть

3.3.1. Методика выполнения эксперимента

Схема установки.

Схема основной части экспериментальной установки показана на рис. 3.6.

Расплавленная зона создается секцией нагревателя – печи сопротивления 4 (рис. 3.6). В промышленности для создания расплавленной зоны используется преимущественно высокочастотный нагрев с помощью индуктора. Перемещение расплавленной зоны осуществляется либо за счет движения нагревателя вдоль трубы, либо за счет смещения лодочки в трубе. Установка предусматривает поддержание определенной длины зоны и скорости кристаллизации материала.

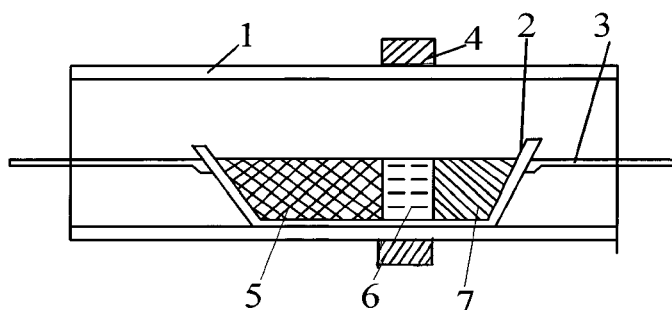


Рис. 3.6. Схема установки для горизонтальной плавки МЭТ

1 – кварцевая труба; 2 – лодочка; 3 – устройство для перемещения лодочки; 4 – печь сопротивления, 5 – исходный материал; 6 – расплавленная зона, 7 – кристалл

Определение скорости перемещения зоны.

- Произвести измерение длины лодочки и зоны.
- Лодочку с исходным материалом поместить в кварцевую трубку.
- Включить механизм перемещения нагревателя (печи сопротивления) относительно лодочки.
- Засечь время нахождения нагревателя в начале лодочки и в конце. Рассчитать скорость движения зоны.

3.4. Содержание работы и результаты

3.4.1. Расчет равновесного коэффициента распределения примеси

Для расчета необходимы следующие исходные данные: C_0 , C , ℓ , X и точность расчета E , где C – концентрация примеси в очищенном кристалле; C_0 – в исходном материале (выдается преподавателем).

Пример расчета с применением метода половинного деления рассмотрим для примесей с $K < 1$.

Уравнение зонной плавки запишем в виде

$$Y := C - C_0 [1 - (1 - K_1) \exp(-K_1 \frac{X}{\ell})], \quad (3.7)$$

$$Z := C - C_0 [1 - (1 - K_2) \exp(-K_2 \frac{X}{\ell})]. \quad (3.8)$$

Блок-схема расчета представлена на рис. 3.7.

3.4.2. Расчет эффективного коэффициента распределения примеси

По опытной скорости движения зоны рассчитать для каждого значения K эффективный коэффициент распределения примеси (значения D и δ задаются преподавателем. Результаты работы представить в виде графика изменения K по длине слитка.

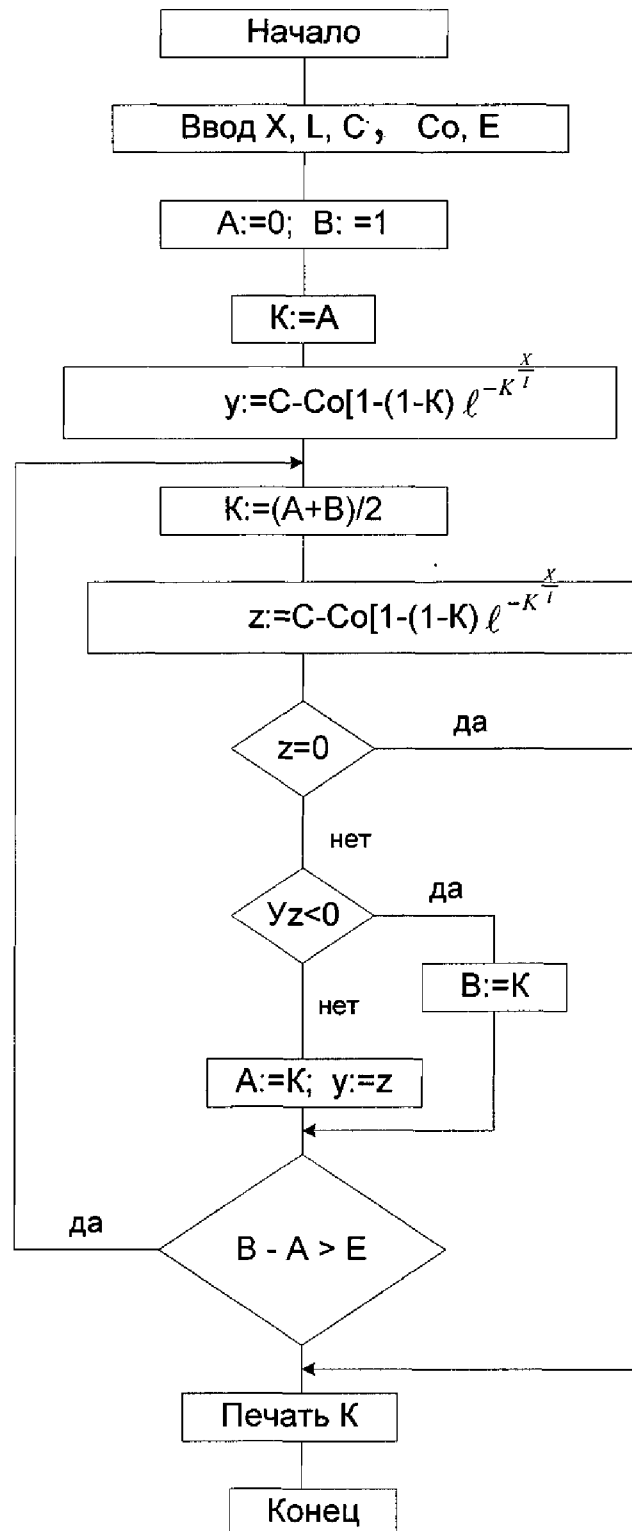


Рис. 3.7. Блок-схема расчета коэффициента распределения примесей:
A – B – это интервал возможных значений *K*

З а к л ю ч е н и е

Сделать вывод о характере изменения K по длине слитка при очистке материалов зонной плавкой.

Л а б о р а т о р н а я р а б о т а № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ

4.1. Задачи работы

Изучить дисперсные системы и методы определения функциональных свойств дисперсных материалов.

С помощью седиментационного анализа материалов определить их дисперсность и концентрацию частиц для ряда фракций.

4.2. Теоретическая часть

4.2.1. Основные понятия о дисперсности материалов

Большинство материалов, применяемых в электронной технике, используется в высокодисперсном состоянии.

В целом дисперсные вещества представляют собой двух- или многокомпонентные системы, в которых одно или несколько веществ находятся в состоянии высокого раздробления и равномерно распределены в окружающей среде. Совокупность раздробленных частиц образует дисперсную фазу, окружающее их вещество – дисперсионную среду.

4.2.2. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по ряду признаков [16 – 19].
По агрегатному состоянию.

Общая классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию представлена в табл. 4.1.

Классификация дисперсных систем

№ п/п	Название	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение
1	Суспензия, золь	твердая	жидкая	Т/Ж
2	Аэрозоль	твердая жидкая	газ газ	Т/Г Ж/Г
3	Твердая дисперсная система	твердая	твердая	Т/Т
4	Эмульсия	жидкая	жидкая	Ж/Ж
5	Твердая эмульсия	жидкая	твердая	Ж/Т
6	Пена	газ	жидкая	Г/Ж
7	Твердая пена	газ	твердая	Г/Т

В системах с твердой дисперсионной средой перемещение частиц затрудняется благодаря большой вязкости среды.

По степени молекулярного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды системы подразделяются на лиофильные и лиофобные. В лиофильных дисперсных системах имеет место интенсивное взаимодействие дисперсионной среды с поверхностью дисперсной фазы, что обуславливается образованием развитых сольватных слоев. В этих системах за счет взаимодействия поверхности твердого тела и жидкости происходит сильное понижение поверхностного натяжения межфазной границы. При этом твердое тело, будучи труднорастворимым в данной дисперсионной среде, обнаруживает склонность к самопроизвольному диспергированию до частиц коллоидных размеров ($r < 0,1$ мкм).

Критическое значение поверхностного натяжения межфазной границы Т/Ж (σ_T) для них определяется условием

$$\sigma_T \leq \gamma KT / \delta_T^2, \quad (4.1)$$

где γ – безразмерный коэффициент (от нескольких единиц до десятков);

K – константа Больцмана;

T – абсолютная температура;

δ_T – толщина поверхностного слоя, близкого к размеру молекул (порядка 0,1 – 1 мкм).

При поверхностном натяжении на межфазной границе (σ), большем, чем критические σ_m , т.е. при $\sigma > \sigma_m$ самодиспергирование лиофильных коллоидно-дисперсных систем возможно под влиянием небольших количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для получения термодинамически устойчивой системы необходимо, чтобы диспергирование не продолжалось до молекулярных размеров, а сохранялись устойчивые межфазные поверхности, т.е. поверхностное натяжение на границе раздела фаз (σ) должно быть меньше критического, но положительным ($0 < \sigma < \sigma_m$).

Леофобные дисперсные системы характеризуются термодинамической неустойчивостью. Для них $\sigma > \sigma_m$. Они могут существовать длительное время только тогда, когда частицы защищены от слипания (коагуляции) и слияния (коалесценции) адсорбционно-сольватными слоями. В этих системах поверхность твердой фазы инертна по отношению к дисперсионной среде. Они самопроизвольно разрушаются в процессах агрегирования (коагуляции в случае зелей и коалесценции в случае эмульсий) и перегонки.

Повышение агрегативной устойчивости леофобных дисперсионных систем достигается введением в них стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности частиц и изменяют условия их взаимодействия со средой. В качестве стабилизаторов используются электролиты и некоторые органические ПАВ. Адсорбция ионов электролитов приводит к возникновению на частицах одноименных электрических зарядов, сила отталкивания которых преобладает над силами сцепления частиц. Адсорбционные слои ПАВ, снижая поверхностное натяжение на межфазной границе частица-среда, способствуют повышению устойчивости системы.

По характеру взаимодействия между частицами дисперсные системы подразделяются на свободнодисперсные и связаннодисперсные. В первых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и могут свободно перемещаться. Они не оказывают сопротивления сдвиговому усилию. К подобным системам относятся разбавленные суспензии, эмульсии и др.

В системах второго рода частицы дисперсной фазы связаны друг с другом молекулярными силами, образуют в дисперсионной среде

пространственные структуры (сетки или каркасы) и не способны к свободному перемещению. Здесь частицы могут совершать лишь колебательные движения. К таким системам относятся концентрированные эмульсии, концентрированные суспензии (пасты) и др.

По величине зерен дисперсной фазы системы подразделяются на микрогетерогенные с размерами частиц больше 0,1 мкм и ультрамикрогетерогенные (часто называемые просто коллоидными) с размерами частиц дисперсной фазы порядка 0,1 – 1 мкм. Следует отметить, что точных границ между указанными системами нет. Размеры частиц коллоидной системы могут приближаться к размерам молекул, однако в этих системах между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой сохраняется поверхность раздела. Коллоидные системы также называют золями или высокодисперсными (тонкодисперсными) системами.

Дисперсные системы могут быть монодисперсными, если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, и полидисперсными, если в них содержатся частицы дисперсной фазы различных размеров.

В зависимости от формы частиц свобододисперсные системы подразделяются на раздробленные (карпускулярно-дисперсные), волокнистые, пленочные и капиллярно-пористые дисперсные системы, если сплошную массу вещества пронизывают поры и капилляры.

4.2.3. Характеристика дисперсности материалов

Дисперсность характеризуется размерами частиц и может быть выражена в общем случае формулой

$$D = 1/a, \quad (4.2)$$

где D – дисперсность;

a – поперечное сечение частиц.

Для сферических частиц в качестве размера используют их диаметр (радиус). О дисперсности можно судить также по удельной поверхности частиц, обозначаемой $S_{уд}$:

$$S_{уд} = S_0/v, \quad (4/3)$$

где S_0 – общая поверхность частиц дисперсной фазы;
 v – общий объем раздробленного вещества.
В общем виде $S_{уд}$ имеет выражение:

$$S_{уд} = S_0/v = K \frac{1}{a} = KД, \quad (4/4)$$

где K – коэффициент, зависящий от формулы частиц.

Для системы, содержащей сферические частицы с радиусом r :

$$S_{уд.} = S_0/v = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}. \quad (4.5)$$

Для системы, содержащей кубические частицы с ребром L :

$$S_{уд} = 6L^2/L^3 = 6/L. \quad (4.6)$$

Удельная поверхность для дисперсных материалов лежит в широких пределах.

4.2.4. Методы анализа дисперсных систем

Определение дисперсности раздробленных материалов и разделение их на фракции осуществляется, в основном, методами ситового и седиментационного анализов.

Ситовый анализ. Ситовый анализ применяется для определения гранулометрического состава и контроля производства крупнодисперсных материалов (размер зерен от 0,1 до 10 мм и более). Метод заключается в одновременном просеивании раздробленного материала через набор сит с постепенно уменьшающимися от верхнего к нижнему сити размерами отверстий (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Характеристика системы обозначения сит
(немецкая система классификации)

Номер сита	Количество отверстий на 1 см ²	Размер отверстий, мм	Номер сита	Количество отверстий на 1 см ²	Размер отверстий, мм
1	1	6,00	16	256	0,385
2	4	3,00	20	400	0,300
3	9	2,00	24	576	0,25
4	16	1,50	30	900	0,2
5	25	1,20	40	1600	0,15
6	36	1,02	50	2500	0,12
8	64	0,75	60	3600	0,102
10	100	0,60	70	4900	0,088
11	121	0,54	80	6400	0,075
12	144	0,49	90	8100	0,066
14	196	0,43	100	10000	0,06

По белорусским стандартам на ситах указывается не их номер, а размер отверстий, т.е. размер проходящих через них частиц материала.

Ситовый анализ можно проводить сухим и мокрым способами. При этом используется прибор, который представляет собой цилиндрическую коробку с поддоном и крышкой, состоящую из нескольких сит разных номеров, которые плотно входят одно в другое (рис. 4.1). При сухом способе навеску порошкообразного материала (50 – 100 г), высушенную при 100 – 115 °С до постоянной массы, помещают в верхнее сито прибора и рассеивают на фракции. Остатки материала на отдельных ситах взвешивают и определяют массу каждой фракции в процентах к первоначальной массе сухого материала:

$$m = \frac{a \cdot 100}{a_0}, \quad (4.7)$$

где m – масса фракции материала определенного размера;

a – масса остатка на сите;

a_0 – исходная навеска сухого материала.

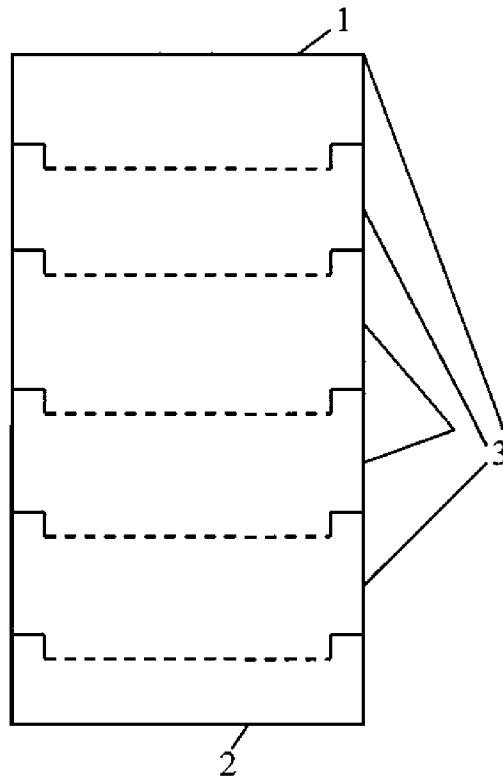


Рис. 4.1. Схема прибора для просева материала
1 – крышка; 2 – поддон; 3 – набор сит

При мокром способе просеву подвергают суспензию исследуемого материала поочередно через сита с определенными размерами отверстий, предварительно увлажняя их водой. Остаток материала на ситах промывают до полного удаления более мелких фракций, поднимая и опуская сито в емкость, наполненную водой. Операцию повторяют до тех пор, пока очередная порция налитой в емкость воды не окажется прозрачной. Остаток материала на сите подвергают сушке при 110 °С и определяют его массу в процентах к массе сухого материала, содержащегося в шликере.

Седиментационный анализ. Содержание и размеры более мелких частиц (1 мкм – 1 мм) определяют методом седиментационного анализа [18]. Седиментация (от латинского слова *sedimentum* – оседание) – оседание мелких частиц какого-либо вещества в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил с выделением дисперсной фазы в виде осадка. Используется в промышленности для разделения порошков по размеру зерен на отдельные фракции, при изучении дисперсных систем, при изготов-

лении толсто пленочных покрытий, нанесении люминофоров на экраны телевизионных приемников и т.д.

При проведении классификации порошков методом жидкостной седиментации необходимо выбрать среду, которая должна обеспечить агрегативную устойчивость (стабилизацию) суспензии, предотвращающую потери порошка; быть химически инертной по отношению к порошку, обладать физическими свойствами, позволяющими достичь максимальной скорости процесса извлечения требуемой субмикронной фракции.

Различают седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсных систем. Седиментационная устойчивость – это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести. Агрегативная устойчивость – это способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхностей раздела частиц дисперсной фазы с дисперсной средой.

Агрегативная устойчивость суспензии, определяемая поверхностным зарядом частиц, силами Ван-дер-Ваальса и другими факторами, связанными с адсорбцией материала на поверхности раздела фаз, является одним из необходимых требований при выборе жидкости для проведения седиментации.

Кроме того, точность метода седиментации зависит от концентрации суспензии. Избыточная концентрация порошка может привести к увеличению его потерь за счет увлечения более крупными частицами мелких. Малая концентрация отрицательно влияет на производительность процесса. Известно, что для свободного оседания частиц в условиях ограниченного объема необходима концентрация не более 0,5 – 1 %.

Физической основой седиментационного анализа является закон Стокса, согласно которому тело шарообразной формы, передвигающееся внутри вязкой среды под действием какой-либо постоянной силы, обладает постоянной скоростью, пропорциональной квадрату его радиуса.

Математически закон Стокса выражается уравнением

$$v = \frac{2r^2(D-d)g}{9\eta}, \quad (4.8)$$

где v – скорость седиментации;
 r – радиус сферической частицы;
 D – плотность материала частицы;
 d – плотность дисперсионной среды;
 g – ускорение свободного падения ($9,8 \text{ м/с}^2$);
 η – вязкость среды.

При этом под действием силы тяжести частицы дисперсной системы будут постепенно оседать (седиментировать) или всплывать (в зависимости от соотношения плотностей частицы D и среды d). Сила, под действием которой частицы сферической формы оседают в жидкой среде, определяется из уравнения

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - d)g. \quad (4.9)$$

Оседанию частиц противодействует сила вязкого сопротивления жидкой среды, определяемая законом Стокса:

$$f = 6\pi r\eta v. \quad (4.10)$$

В начале процесса седиментации $F > f$ и частица движется равноускоренно. Затем наступает равновесие сил F и f и движение частицы становится равномерным. Из условия равновесия сил вытекает зависимость между скоростью седиментации частицы и ее радиусом, т.е. если $F = f$, то $4/3\pi r^3(D - d)g = 6\pi r\eta v$,

$$r = \sqrt{v \frac{9\eta}{2(D - d)g}}. \quad (4.11)$$

Для данной дисперсионной среды величины r , D и d будут постоянными. Тогда

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2(D - d)g}} = \text{const} = K, \quad (4.12)$$

где K – константа Стокса;

$$r = K\sqrt{v}. \quad (4.13)$$

Средняя скорость падения частицы выражается формулой

$$v = \frac{H}{t}, \quad (4.14)$$

где H – высота падения частицы;

t – время падения частицы.

Следовательно,

$$r = K\sqrt{\frac{H}{t}}. \quad (4.15)$$

Скорость оседания частиц находится в прямой зависимости от их размеров: более крупные частицы оседают быстрее, чем мелкие. Фактором, противодействующим оседанию, является диффузия, стремящаяся выровнять концентрации. Диффузия, являясь следствием броуновского движения частиц дисперсной фазы, для более мелких частиц протекает с большей скоростью и противодействует их оседанию на дно сосуда. В отличие от седиментационно неустойчивых крупнодисперсных систем, в которых действие силы тяжести является преобладающим, в высокодисперсных системах устанавливается седиментационное равновесие, отвечающее максимальному значению энтропии, которое характеризуется распределением частиц по высоте слоя.

Для ускорения процесса седиментации такие системы подвергают действию центробежного поля. При помощи современных центрифуг центробежное ускорение достигает 10^5g и позволяет изучать седиментацию в золях, растворах высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных веществ.

Приведенные выше уравнения справедливы для шарообразных частиц. Большинство же минеральных технических суспензий состоит из частиц различной формы, т.е. является полидисперсным. В этом случае для определения истинного размера частиц необходимо знать ее длину, ширину и высоту, что трудно осуществимо на практике. Поэтому для применения закона Стокса необходимо сделать

допущение, что частицы шарообразной и другой формы, обладающие одинаковой скоростью оседания в одной и той же среде, являются равновеликими. Следовательно, радиусы нешарообразных частиц, определяемые по закону Стокса, являются не истинными, а так называемыми "эквивалентными" радиусами шарообразных частиц, оседающих с такой же скоростью.

Другие методы анализа дисперсных систем. Дисперсность частиц в коллоидных, высокодисперсных системах определяют также методами нефелометрии и турбодиметрии, основанными на измерении интенсивности рассеянного света. При этом если измеряют непосредственно интенсивность рассеянного света, т.е. наблюдение ведут сбоку (перпендикулярно направлению светового потока), то метод называется нефелометрией. Если измеряют ослабление интенсивности светового потока после прохождения через дисперсную систему, то метод называется турбодиметрией. Измерения обычно проводят в специальных приборах, в которых можно сравнить интенсивность света, рассеянного данным высокодисперсным материалом и некоторым стандартным образцом. При равной дисперсности частиц чем меньше интенсивность света, прошедшего через коллоидную систему, тем выше в ней концентрация частиц.

Для наблюдения и счета коллоидных частиц, взвешенных в жидкостях или газе, применяют также оптический метод – ультрамикроскопию. В этом методе объем, содержащий взвешенные частицы, освещается сбоку. В поле зрения окуляра ультрамикроскопа на темном фоне видны светящиеся точки, число которых можно подсчитать. Зная концентрацию золя C , плотность дисперсной фазы d , объем, в котором подсчитываются частицы v , определяют радиус частиц по следующей формуле:

$$r = K\sqrt[3]{Cv/nd}, \quad (4.16)$$

где K – постоянная;

n – число частиц.

Непосредственное наблюдение коллоидных частиц возможно с помощью электронного микроскопа.

Для оценки дисперсности порошков используют также метод, основанный на определении их удельной поверхности по сопротив-

лению воздуха, которое оказывает уплотненный слой порошка определенной толщины.

Таким образом, из всех рассмотренных методов анализа дисперсных систем наиболее простым в лабораторном исполнении и достаточно точным является седиментационный метод.

4.2.5. Приборы для седиментации дисперсных материалов

Известен ряд приборов, с помощью которых определяют дисперсность материалов методом седиментации:

– приборы, в которых используется взмучивание суспензии. Среди них более точным является цилиндр Сабанина. Метод основан на свойствах частиц разного диаметра падать в неподвижной жидкости с разной скоростью. Если известна скорость падения частиц разной величины, их разделяют на фракции, сливая через определенные промежутки времени с момента взмучивания части жидкости. Метод используется для частиц размером от 10 до 25 мкм;

– приборы, использующие метод определения и измерения гидростатического давления столба суспензии в процессе ее оседания (Ребиндера и др.). Эти приборы дают точные результаты при большой разности в плотностях дисперсных фазы и среды;

– поплавковые приборы, основанные на изменении удельной массы поплавка в суспензии в процессе оседания взвеси (Мора и др.). Характеризуются они небольшой чувствительностью вследствие прилипания частиц к поплавку;

– весовые приборы. Среди них наиболее простым и точным является седиментометр Фигуровского. Он представляет собой упрощенные гидростатические весы, на чашечке которых в процессе седиментации происходит накопление осадка частиц из суспензии (рис. 4.2).

Прибор состоит из металлического штатива 1, к которому при помощи зажима 2 прикреплен кварцевый или стеклянный шпиг 3 с крючком на конце для подвешивания стеклянной чашечки 4. Шпиг может иметь длину 20 – 50 см и постепенно уменьшающийся диаметр от 5 – 7 мм до 0,3 – 0,4 мм в конце.

Чашечка делается минимальной массы, диаметром 3,5 – 4 см и высотой загнутых краев в 4 – 5 мм. В центре чашечки впаяна тонкая стеклянная нить с крючком на конце. Диаметр нити в месте спайки равен 2 мм и, постепенно уменьшаясь, доходит у крючка до 0,5 мм.

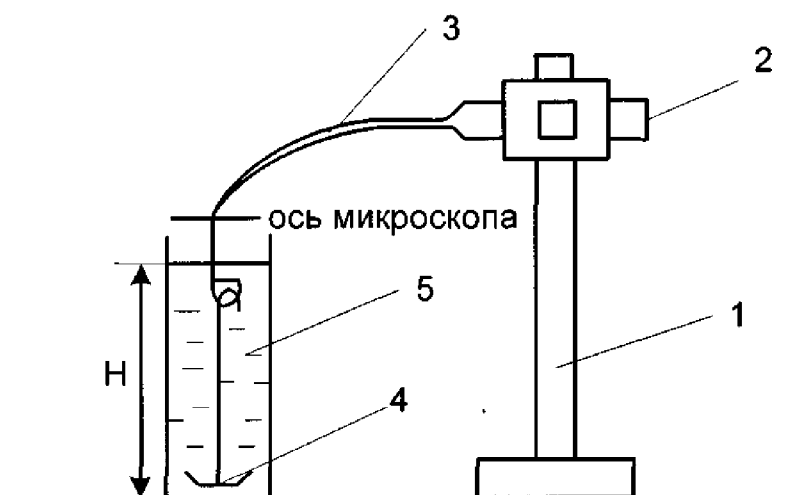


Рис. 4.2. Схема прибора Фигуровского

Исследуемая суспензия помещается в стеклянный цилиндр 5 диаметром 5–6 см и высотой около 30 см.

В процессе седиментации с помощью микроскопа с ценой деления окулярной шкалы 0,1 мм изменяется деформация стеклянного шпига 3, пропорциональная массе осевших частиц за время t . По результатам измерения строится седиментационная кривая в координатах: масса осевших частиц P – время t_0 , которая представляет собой ломаную линию с бесконечно малыми прямолинейными отрезками (рис. 4.3).

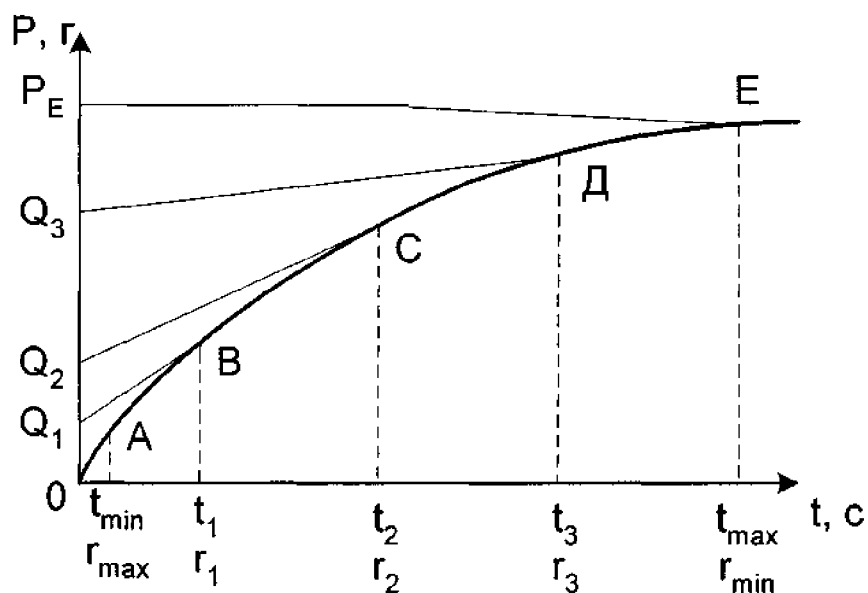


Рис. 4.3. Кривая седиментации суспензии

На кривой начальный прямолинейный участок OA соответствует выпадению в осадок наиболее крупных частиц (за t_{\min} выпадают частицы с r_{\max}). Масса более мелких частиц с граничными радиусами $r_1 - r_2$; $r_2 - r_3$; ... определяется в выбранный момент осаждения отрезками на оси ординат соответственно Q_1Q_2 и Q_2Q_3 , полученными путем проведения касательных от этих точек к седиментационной кривой в точках B, C, D . Точка E на кривой соответствует оседанию всего суспензионного вещества.

4.3. Экспериментальная часть

4.3.1. Средства материального обеспечения

Технохимические и электронные весы, секундомер, конусная колба на 250 мм, мерный цилиндр емкостью 500 мм и высотой 30 см, обратный холодильник, сито № 70 (4900 отв/см, размер отв. 0,088 мм), стеклянная палочка с резиновым наконечником.

4.3.2. Методика выполнения эксперимента

Техника безопасности. При выполнении работы необходимо проявлять особую аккуратность при подвешивании корзинки с предметным стеклом к коромыслу весов и погружении ее в стакан с водой.

Быть осторожными при загрузке, кипячении и разгрузке колбы с суспензией.

Этапы выполнения работы. Рассчитать необходимое количество материала для приготовления 0,3 – 0,5 % концентрации водной суспензии.

Взвесить рассчитанное количество предварительно измельченного и просеянного порошка. В химический стакан налить воду (на 2 см не доливая до верха стакана), поместить на весы и погрузить в него корзинку с предметным стеклом, которую затем подвесить к коромыслу весов. Уравновесить корзинку без использования гирь разновеса. Отобрать часть воды (100 мл в колбу и 100 мл в запасной стакан). Приготовленную навеску материала поместить в колбу с водой, закрыть пробкой и кипятить в течение 10 мин.

По остывании содержимое колбы перенести в свободный стакан, из которого быстро вылить при помешивании суспензию в середину корзинки, промыть стакан водой из запасного стакана так, чтобы на стенках не осталось материала. Затем засечь время (t_{\min}) и быстро взвесить. По окончании первого взвешивания отметить время (t_1). Процесс взвешивания повторять по мере отклонения стрелки весов. Последнее взвешивание произвести не ранее 40 мин от начала отсчета времени (суспензия при этом должна осветлиться, а стрелка весов не должна отклоняться).

Для высокодисперсных систем в целях сокращения времени оседания частиц материала добавляют к суспензии 5 – 10 капель электролита, способного обеспечить коагуляцию вещества (HCl, CaCl₂ и др.), тщательно перемешивают и осуществляют опыт.

4.4. Содержание работы и результаты

Во время проведения эксперимента произвести расчет константы Стокса. Исходные данные плотности материала и суспензии (задаются преподавателем) помещаются в протокол. Опытные и расчетные данные заносятся в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Результаты седиментационного анализа суспензии

№ отсчета	Навеска материала, г	Константа Стокса	Время от начала до конца опыта, с	Высота столба H в начале и конце опыта, м	Скорость оседания, м/с	Радиус фракции, мкм	Масса осевших частиц, г	Масса фракций, %	Масса / размер наибольшей фракции, мкм	Дисперсность

Все расчеты, производимые в работе, помещаются в протокол.

По опытными данным строится кривая, называемая кривой седиментации. При этом на оси ординат откладывается масса осевших частиц P , а на оси абсцисс - время (рис. 4.3). Таким образом, ординаты графика выражают количество вещества, осевшего к данному моменту времени, а следовательно, и количество неосевшего.

При помощи седиментационной кривой рассчитать процентное содержание частиц каждой фракции. Например, масса фракции Q с граничными радиусами r_2 и r_3 определяется отрезком Q_2Q_3 и равна:

$$Q = \frac{Q_2Q_3}{QP_E} \cdot 100\%,$$

где QP_E – отрезок на оси ординат, характеризующий массу всех частиц, осевших в процессе опыта.

Для каждой фракции рассчитать дисперсность материала. Построить также графики зависимостей дисперсности и массы фракций от их радиусов (в координатах $Q - r$ и $D - r$). Определить фракцию материала, масса которой является наибольшей, и ее радиус.

З а к л ю ч е н и е

Привести результаты экспериментальных и расчетных данных и сделать вывод о значении метода седиментации для определения основных характеристик дисперсного материала.

Список литературных источников

1. СТП 10-02.01-87. Единая система документации. Отчет о лабораторной работе. Общие требования и правила оформления – Мн.: БПИ, 1987. – 17 с.
2. *Русак В.И., Тявловский К.Л., Шадурская Л.И.* Методическое пособие по дипломному проектированию для студентов спец. 1-38 02 01 "Информационно-измерительная техника", 1-41 01 01 "Технология материалов и компонентов электронной техники", 1-38 02 03 "Техническое обеспечение безопасности". – Мн.: БНТУ, 2002. – 59 с.
3. *Черняев В.Н.* Физико-химические процессы в технологии РЭА. – М.: Высш. школа, 1987. – 376 с.
4. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Электродные процессы. – М.: Наука, 1987. – 336 с.
5. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. – 2-е изд. – М.: Наука, 1982, гл. 1 – 9. – 386 с.
6. *Хрущева Е.И., Кадаринов В.Е.* Электрохимия. – 1986. – № 9. – С. 1262 – 1263.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. – 2-е изд. – М.: Высш. школа, 1983. – 241 с.
8. *Пасынков В.В., Сорокин В.С.* Материалы электронной техники. – М.: Высш. школа, 1986. – 367 с.
9. *Мокеев О.К., Романов А.С.* Технология полупроводникового производства. – М.: Высш. школа, 1984. – 176 с.
10. *Глинка Н.Л.* Общая химия. – Л.: Химия, 1984. – 704 с.
11. *Беляев А.И.* Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1988. – 224 с.
12. *Кришталик Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука, 1982. – 36 с.
13. *Пфанн В.* Зонная плавка / Пер. с англ.: Под ред. В.Н. Вигдорича. – М.: Мир, 1970. – 366 с.
14. *Таиров Ю.М., Цветков В.Ф.* Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высш. школа, 1990. – 424 с.
15. *Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
16. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Высш. школа, 1988. – 255 с.

17. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. – Л.: Наука, 1988. – 199 с.

18. *Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П.* Седиментационный анализ высоко дисперсных систем. – М.: Химия, 1991. – 409 с.

19. *Менковский М.А., Шварцман Л.А.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. школа, 1981. – 296 с.

Содержание

<i>Общие положения.</i>	3
<i>Лабораторная работа № 1. Получение токопроводящих покрытий электрохимическим методом.</i>	5
<i>Лабораторная работа № 2. Очистка материалов методом электролитического рафинирования.</i>	17
<i>Лабораторная работа № 3. Изучение очистки материалов электронной техники методом зонной перекристаллизации.</i>	28
<i>Лабораторная работа № 4. Определение дисперсности материалов методом седиментации.</i>	42
<i>Список литературных источников.</i>	58

Учебное издание

МАНЧЕНКО Зинаида Филипповна
РУСАК Василий Иванович
ТРЕТЬЯК Ирина Богдановна

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОНЕНТОВ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Методическое пособие
к лабораторным работам
для студентов специальности 1-41 01 01

В двух частях

Часть 1

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ ИХ ПОКРЫТИЙ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СВОЙСТВ

Редактор Е.И.Кортель. Корректор М.П.Антонова
Компьютерная верстка Н.А.Школьниковой

Подписано в печать 2004.

Формат 60x84 1/16. Бумага типографская № 2.

Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 3,5. Уч.-изд. л. 2,7. Тираж 100. Заказ 280.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

Лицензия № 02330/0056957 от 01.04.2004.

220013, Минск, проспект Ф.Скорины, 65.