

2.1. Проводниковые материалы

Лекции № 5-6

К проводникам обычно относят материалы, которые обладают относительно высокой электрической проводимостью (удельное электросопротивление $\rho < 1$ мкОм·м). Среди проводников можно выделить следующие группы материалов:

- 1) металлы и сплавы высокой проводимости;
- 2) неметаллические проводники;
- 3) металлы и сплавы высокого сопротивления;
- 4) сверхпроводники;
- 5) проводники специального назначения.

1. Металлы и сплавы высокой проводимости

К материалам данной подгруппы в общем случае предъявляются следующие требования:

- максимальная удельная электропроводность;
- повышенная теплопроводность;
- повышенная прочность;
- высокая пластичность.

Среди всех металлов наибольшей электропроводностью (или наименьшим электросопротивлением) обладают Ag (0,016 мкОм·м), Си (0,017 мкОм·м), Au (0,023 мкОм·м), Al (0,027 мкОм·м). Два из этих металлов Ag и Au относятся к группе дорогостоящих благородных металлов. Они используются в ограниченном объеме и чаще в виде пленочных элементов структуры приборов. Наиболее широкое применение в качестве проводников находят Си и Al. Особенности свойств этих двух проводников приведены в таблице 2.1.

2. Неметаллические проводники

К этой группе относят материалы неметаллической природы с высокой электропроводностью и специфическими физико-химическими свойствами, например, высокой химической или термостойкостью, прозрачностью в заданном диапазоне оптического спектра, низкой плотностью и другими. Среди неметаллических проводников можно выделить *углеродистые, оксидные и композиционные материалы*.

Среди *углеродистых проводников* широко применяется графит, обладающий благодаря слоистой структуре электропроводностью около 10 мкОм·м, низкой плотностью около 2,2 г/см³, высокой химической и коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления около 3850 °С (температура сублимации в вакууме около 2200 °С).

Таблица 2.1.

Сравнительная характеристика проводников на основе Си и Al

Cu	Al
1. Удельное электросопротивление (мкОм·м)	

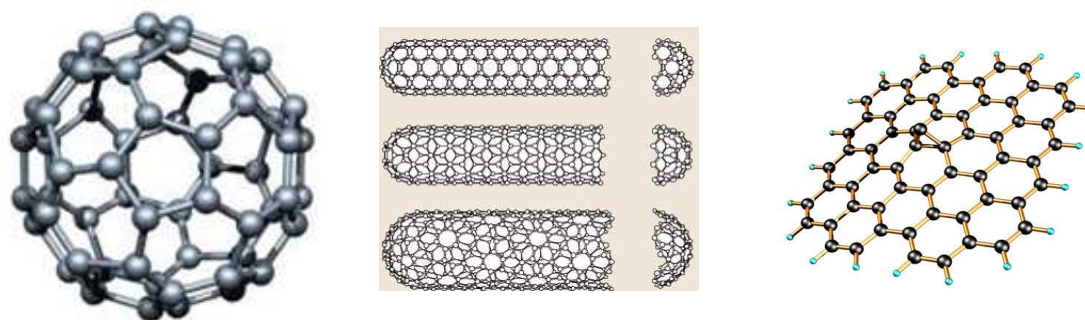
0,017	0,027
2. Коэффициент теплопроводности (Вт/м·К)	
406	218
3. Температура плавления (°C)	
1084	660
4. Плотность (г/см³)	
8,93	2,71
5. Примеси, наиболее сильно уменьшающие электропроводность	
Fe, P, Si, As, Ag	Ti, V, Mn
5. Достоинства	
1) ↑ электро- и теплопроводность 2) ↑ пластичность и прочность 3) удовлетворительная паяемость	1) ↓ плотность 2) ↑ коррозионная стойкость (за счет оксида) 3) ↓ стоимость
6. Недостатки	
1) ↑ стоимость 2) склонность к атмосферной коррозии 3) водородная болезнь $Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$	1) ↓ электрическая проводимость 2) ↓ паяемость (за счет оксида) 3) ↓ механическая прочность
7. Примеры промышленных марок	
MO (0,05 мас. % примесей) M1 (0,1 мас. % примесей)	A999 (0,001 мас. % примесей) AE (0,5% мас. % примесей)
8. Сплавы с повышенными механическими свойствами	
<u>Бронзы</u> – сплавы меди с лигатурой содержанием до 10 % кадмиевая бронза (Cu+ 0,9% Cd) бериллиевая бронза (Cu+2,2% Be) <u>Латуни</u> – сплавы системы Cu+Zn Л68 (68% Cu + 32% Zn)	<u>Альдрей</u> (Al + Si (до 0,7 %) + Mg (до 0,5 %) + Fe (до 0,3%))
9. Применение	
кабели в ответственных цепях обмотки трансформаторные индукторы, детали магнетронов	кабели бытовых цепей кабели повышенной массы

Благодаря указанным свойствам, низкой стоимости и технологичности графит используется при изготовлении резисторов, электродных материалов, технологической оснастки (тигли, подложкодержатели, в том числе при индукционном нагреве) и нагревателей.

Новыми углеродистыми проводниками являются наноразмерные материалы, структура которых основана на соединении шестичленных углеродных колец пятичленными циклами. Среди них

– фуллерены (шарообразные высокомолекулярные образования, например, C₆₀);

– *углеродные нанотрубки (УНТ)* (цилиндрические полые образования диаметром от 1 до 100 нм в многостенном (МУНТ) и одностенном варианте (ОУНТ)).



а) фуллерены б) углеродные нанотрубки (УНТ) в) графен

Рис. 2.2. Углеродистые наноматериалы

О
бла
сти
исп
оль
зов
ани
я
эти
х
мат
ери

алов обусловлены их высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, стабильностью, а также возможностью гибкого регулирования этих свойств благодаря квантоворазмерным эффектам. Эти материалы могут применяться, например, в качестве наполнителей для композитов с неординарными свойствами. Их «электрофизическое» применение связано с возможностью использования отдельных наноструктурных элементов в полупроводниковых и вакуумных приборах, в суперконденсаторах и топливных элементах, в зондовых технологиях.

Оксидные проводники используются в случае повышенных требований к химической и коррозионной стойкости и наличии специальных требований (например, требования прозрачности для использования в оптоэлектронных приборах). Так в качестве электропроводящих покрытий в производстве *жидкокристаллических* и других электронных устройств возможно использование нестехиометрического химически стойкого оксида $\text{SnO}_{2-\delta}$ (*n*-типа), недорогого оксида ZnO , а также более дорогостоящего высокопроводящего смешанного оксида $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (ИТО). Для повышения электропроводности в пленках ИТО используется гетеровалентное замещение трехвалентного In^{III} на четырехвалентное Sn^{IV} . Недостатком оксидных проводников, особенно пленочных, является сильная зависимость электропроводности от содержания кислорода и заметное старение материалов во времени.

Среди *композиционных* проводников в зависимости от химической природы используемой связки можно выделить *контактолы* и *керметы*. В контактолах в качестве диэлектрической эластичной связки выступают синтетические смолы, а в электропроводного наполнителя – металлы (Ag , Cu , Pd , Ni) или графит. Эти композиты используются как проводящие клеи, краски, покрытий для электромеханического соединения и модификации разнородных элементов, например, гибридных интегральных схем, для создания электродов. В керметах связкой является неорганическое вещество.

Наиболее распространенным является состав Cr+SiO, который применяют при формировании пленочных резисторов. Достоинствами композиционных проводников являются высокая коррозионная стойкость, низкая плотность, универсальность, адгезия к стеклянным и керамическим подложкам, а также низкая стоимость.

3. Металлы и сплавы высокого сопротивления

В эту группу объединяют металлические материалы с удельным электросопротивлением $\rho > 0,3$ мкОм·м. Эти материалы можно разделить на две подгруппы (табл. 2.2):

- *резистивные* (для формирования резисторов);
- *нагревательные* (для изготовления нагревательных элементов).

Таблица 2.2

Сравнительная характеристика сплавов высокого сопротивления

Резистивные	Нагревательные
1. Специфические требования	
1) ↓ температурный коэффициент электросопротивления 2) ↓ термоЭДС (с медью)	1) ↑ термостойкость 2) ↑ пластичность
2. Примеры сплавов	
<i>манганин</i> Cu + до 12 % Mn + до 2 % Ni	
<i>константан</i> 60 % Cu + 40 % Ni	
<i>нихромы</i> до 80 % Ni + до 23 % Cr	
<i>металлосилицидные сплавы</i> Si (до 70 %) + Cr (до 39 %) + Ni или Fe (до 10 %)	<i>фехраль</i> Fe (до 73 %) + Cr (до 27 %) + Ni (до 1 %)
3. Применение	
Дискретные (объемные) и интегральные (пленочные) <i>резисторы</i>	проволочные и ленточные <i>нагревательные элементы</i>

Такие сплавы, как манганин, константан и нихромы могут использоваться в разных целях. Максимальной рабочей температурой около 1100 °С обладают нихромы и фехраль. Metallосилицидные сплавы применяют для пленочных резисторов.

4. Сверхпроводники и криопроводники

Сверхпроводники – материалы, которые при некоторой температуре переходят в сверхпроводящее состояние, когда электросопротивление материала стремится к нулю. *Криопроводники* - группа материалов, которые обладают высокой электрической проводимостью при криогенных температурах (ниже –195 °С).

Явление сверхпроводимости объясняют влиянием сильного электрон-фононного взаимодействия в кристаллической решетке при значительном понижении температуры, когда в условиях уменьшения амплитуды тепловых колебаний атомов становится возможным образование связанных *электронных пар*, так называемых *куперовских пар*. Образование таких пар возможно за счет перекомпенсации электростатического межэлектронного отталкивания силами межэлектронного притяжения, которое возникает за счет сильного обменного фононного взаимодействия. Куперовские

электронные пары описываются одной волновой функцией, что обуславливает отсутствие рассеяния электронов, то есть носителей заряда, на фонах, то есть на колеблющихся атомах решетки. Эти пары описываются двумя характеристиками: 1) длина когерентности ξ , то есть длина в связи в куперовской паре; 2) глубина проникновения магнитного поля в проводник λ . Для сверхпроводников обнаружен эффект Мейснера, который показал, что материалы находящиеся в сверхпроводящем материале являются идеальными диамагнетиками.

В зависимости от особенностей перехода в сверхпроводящее состояние сверхпроводники делятся на сверхпроводники I рода ($\xi > \lambda$, скачкообразный переход) и II рода ($\xi < \lambda$, плавный переход). В первую группу входит большинство непереходных металлов (Al, In, Sn, Pb и другие). Ко второй группе относятся некоторые металлы (Nb, V) и все сверхпроводящие сплавы, а также сложные, в том числе оксидные, сверхпроводники.

Перспективы реального использования сверхпроводников повысились с открытием класса высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), у которых температура сверхпроводящего перехода выше 77 К, то есть выше технически доступной температуры охлаждающей среды, а именно температуры кипения азота. Примером такого материала является ВТСП 123. Это сложные оксидные материалы со структурой перовскита, включающие 1 атом редкоземельного элемента, 2 атома щелочноземельного элемента и 3 атома меди, например, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Стехеометрический недостаток кислорода в решетке данного материала играет ключевую роль в реализации сверхпроводящего перехода. Так для приведенного материала наиболее резкий сверхпроводящий переход происходит около 100 К при $\delta = 0,6$.

Сверхпроводники используются для генерации сверхсильных магнитных полей с напряженностью поля до 10^7 А/м. Они находят применение при создании поездов на магнитных подушках, в оборудовании для диагностики биологических систем, в синхрофазотронах (ускорителях частиц), трансформаторах в линиях электропередач.

5. Проводники специального назначения

Эта группа объединяет ряд подгрупп проводников, которые обладают, кроме достаточно высокой проводимости, некоторыми специфическими свойствами. Среди них можно выделить 1) сплавы для термопар, которые иногда относят в группу проводников высокого электросопротивления; 2) металлы и сплавы для вакуумных приборов; 3) материалы для коммутирующих контактов; 4) припои и флюсы; 5) электродные материалы для полупроводниковых приборов и другие.

Важное значение для устройств измерения температуры, которая является основным технологическим параметром в большей части промышленных процессов, имеют *сплавы для термопар*. Термопара представляет собой замкнутый электрический контур из двух разнородных однородных термостабильных проводниковых материалов с высокой однородностью. В термопаре возникает термоэлектрический эффект

Зеебека, что позволяет по величине термоЭДС, генерируемой между холодным и горячим спаями, определять температуру заданного объекта. Этот способ термометрии широко используется как в лабораторных исследованиях, так и в промышленных процессах.

При выборе материалов для термопары следует учитывать, что чувствительность термопары, а значит точность измерения температуры, определяется величиной коэффициента термоЭДС α . Однако на практике, особенно при измерении высоких температур свыше 1000 °С, решающую роль играет не чувствительность, а термо- и химическая стойкость материалов термопары.

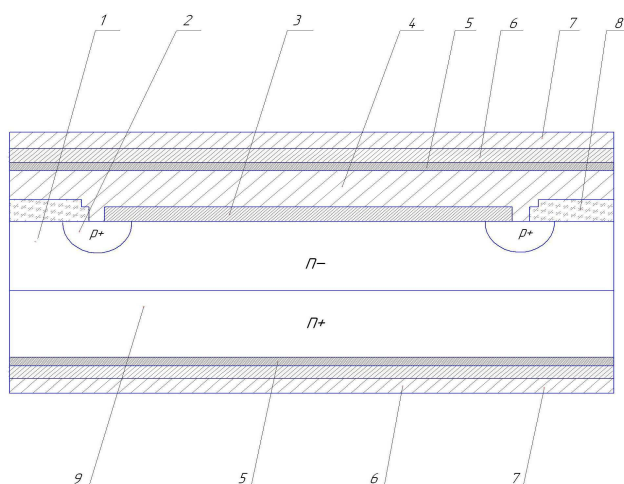
С этой точки зрения предпочтение отдается не самой чувствительной, дорогой, но наиболее стойкой термопаре на основе платины (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Примеры металлов и сплавов для термопар

Название	Состав	Коэффициент термоЭДС α , В/К	Максимальная рабочая температура, °С
1. Хромель/копель	90 % Ni + 10 % Cr/ 56 % Cu + 44 % Ni		600
2. Медь / константан	Cu / 60 % Cu + 40 % Ni		350
3. Хромель / алюмель	90 % Ni + 10 % Cr/ 95 % Ni + Al, Si, Mg		1000
4. Платина / платино-родиевый сплав	Pt / 90 % Pt + 10 % Rh		1600

Еще одна важная для будущих



1 – эпитаксиальный слой (n-Si); 2 – охрannое кольцо; 3 – контактный слой (V); 4 – буферный слой (Al+Si); 5 – адгезионный слой (Ti); 6 – монтажный слой (Ni+V); 7 – барьерный слой (Ag); 8 – изолирующий слой (SiO₂); 9 – подложка (n⁺-Si)

Рис. 2.2 – Структура диода Шоттки

химиков-технологов подгруппа специальных проводников – это электродные материалы для полупроводниковых приборов. Эти материалы чаще используются для формирования на поверхности полупроводника омических контактов, которые выполняют функции ввода-вывода электрического сигнала в структуре полупроводникового прибора. Для обеспечения малого переходного сопротивления и омического характера контакта металл/полупроводник электродный материал должен

обладать высокой проводимостью, хорошей адгезией к материалам прибора, в частности к Si и SiO₂, а также приемлемым коэффициентом линейного расширения, термической и химической стойкостью.

Основным материалом для электродов кремниевых приборов является сплав Al+1% Si, который обеспечивает снижение электромиграции электроактивного алюминия в кремний, характеризуется высокой стойкостью в воздушной среде, хорошей технологичностью и пониженной стоимостью. Однако в современных приборах чаще используется *многослойные электродные системы* (например, в диодах Шоттки на рис. 2.1), в которых каждый слой выполняет заданную функцию. Среди этих слоев можно выделить *контактный, буферный, адгезионный, монтажный, барьерный* и другие металлические слои. Однако при уменьшении размеров электродных элементов до 0,1 мкм ведущие мировые производители полупроводниковой электроники перешли от алюминиевой металлизации к более дорогой медной, поскольку *медь* обладает более высокой электропроводностью и не склонна к электромиграции в кремний.