

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

Переш Є.Ю., Кун Г.В., Кохан О.П., Зубака О.В.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**до лабораторних робіт
з спецкурсу**

ТЕХНОЛОГІЯ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

Ужгород – 2016

Методичні вказівки для проведення лабораторних робіт та самостійної роботи з спецкурсу " Технологія матеріалів електронної техніки ", підготовлені на основі навчальної програми для студентів хімічного факультету (напрямок підготовки 040101 – Хімія, спеціальність – 014.06 - Середня освіта. Хімія, 102 - Хімія). У методичну розробку включений перелік питань, що виносяться на колоквіуми, короткий теоретичний матеріал, опис дослідів до лабораторних робіт по даній дисципліні, перелік літератури для самостійної роботи.

Рекомендовано до друку на засіданні кафедри неорганічної хімії (протокол № 3 від 20.11.2016 р.) і методичною комісією хімічного факультету Ужгородського національного університету (протокол № 4 від 16 грудня 2016 р.,) засідання Вченої ради хімічного факультету (протокол № 4 від 22 грудня 2016 р.).

Автори:

Переш Євген Юлійович, д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету

Кун Ганна Василівна, к.х.н., доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету

Кохан Олександр Павлович, к.х.н., доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету

Зубака Оксана Василівна, к.х.н., доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету

Рецензент:

Гомонай Василь Іванович, д.х.н., професор кафедри фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Вступ

Технологія матеріалів електронної техніки - одна із найважливіших областей сучасної хімії, оскільки акумулює в собі знання багатьох хімічних та фізичних дисциплін, а також відповідних розділів металургії. Значення цієї для хімічної науки постійно зростає. Систематизація матеріалу полегшує вивчення фізико-хімічної природи складних твердотільних матеріалів та оволодіти експериментальними методами їх одержання і дослідження.

Для кожної лабораторної роботи наведено конкретну методику її виконання. Методиці проведення лабораторної роботи передують короткі теоретичні відомості, що допомагає студентам належним чином підготуватися до занять. Виконання лабораторних робіт сприяє практичному засвоєнню більшості технологічних і хімічних операцій по виготовленню і дослідженню твердотільних матеріалів, ознайомленню з конструкцією сучасних установок і приладів, узагальненню одержаних експериментальних даних шляхом складання графіків, таблиць тощо. До кожної роботи рекомендується необхідна література.

В якості об'єктів дослідження пропонуються складні фази, властивості яких представляють певний науковий інтерес. Це дозволяє зацікавити студентів, розширити їх кругозір і внести елементи науково-дослідної роботи в учбовий процес.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1
ОДЕРЖАННЯ ТА ВИМІРЮВАННЯ ВАКУУМУ

Навчальна мета: Ознайомитися з основними поняттями про вакуум та навчитися правильно проводити компоновку та відкачку ампул, включати і виключати вакуумну систему.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь.

Студент повинен знати :

1. Основні поняття про вакуум, вакуумні насоси та вакуумметри.
2. Основні поняття про вакуумну гігієну та техніку безпеки при роботі з вакуумними установками.

Студент повинен вміти:

1. Виготовити ампулу з кварцу або скла.
2. Провести розрахунок наважки та компоновку ампули.
3. Включати вакуумну систему.
4. Приєднати ампулу до вакуумної установки.
5. Включати кисневий пальник.

Програма для самопідготовки

Поняття про вакуум. Властивості газів при розрідженні. Використання вакууму у напівпровідниковому виробництві.

Вакуумні насоси. Обертальні вакуумні насоси (пластинчато-роторний механічний насос 2НВР-5Д, пластинчато-статорний механічний насос ВН-461, золотниковий механічний насос ВН-1). Пароструменеві (дифузійні) насоси

H-0,1C . Конструкція та правила роботи з дифузійними насосами. Сорбційні та конденсаційні (геттерні, геттерно-іонні, цеолітові) насоси.

Вимірювання вакууму. Термопарний і іонізаційний манометри. Вакуумні замазки. Вакуумна гігієна. Вакуумметр ВНТ-1, правила роботи з лампами ПМИ-2 і ПМТ-4. Найпростіша схема вакуумної системи. Правила роботи з вакуумними установками із скла. Техніка безпеки при роботі з вакуумними установками.

Кисневий пальник та техніка безпеки при роботі з газовими балонами.

Виконання роботи:

1. Перед виконанням роботи необхідно виготовити ампулу з кварцу або скла (рис.1).

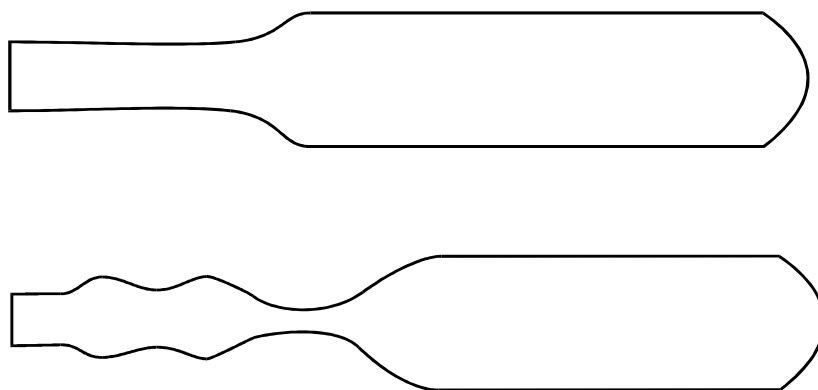


Рис. 1. Вигляд кварцової (скляної) ампули.

Для очистки ампули її необхідно протравити, тобто заповнити концентрованою азотною кислотою і так витримувати протягом 30-60 хвилин. Потім ампулу слід промити (спочатку проточною, потім дистильованою і бідистильованою) водою, просушити та прожарити з одночасним знегажуванням у вакуумі.

2. Провести компоновку ампули, тобто заповнити її необхідними речовинами. Для цього помістити в ампулу вузьку смужку кальки і по ній обережно опускати на дно ампули необхідні речовини. Калька потрібна для того, щоб унеможливити налипання крупинок компонентів до стінок ампули у верхній її частині, в місці її запаювання.

Розрахунки наважок здійснюють за формулами 1-2:

$$m_a = \frac{gM_a x_a}{M_a x_a + M_b x_b} \quad (1)$$

$$m_b = \frac{gM_b x_b}{M_a x_a + M_b x_b} \quad (2)$$

де m_a, m_b – відповідні маси речовин (г);

M_a, M_b – відповідні молекулярні маси речовин (г/мол);

x_a, x_b – відповідні концентрації речовин у сплавах (мол. %);

g - загальна наважка сплаву (наприклад 2 г).

3. Ознайомитися із схемою установки, з допомогою якої в підготовленій ампулі буде одержуватися вакуум (з схемою вакуумної системи). Зобразити схему установки в лабораторному журналі (рис.2).

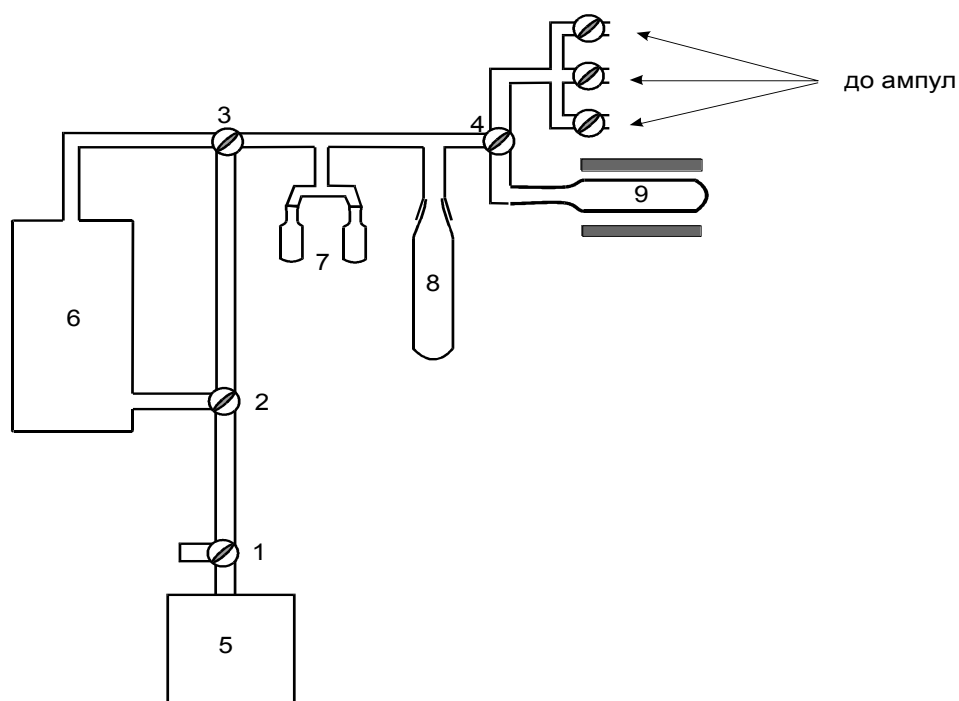


Рис2. Схема вакуумної установки.

1, 2, 3, 4, - крани; 5 - форвакуумний насос (2НВР-5Д); 6 - дифузійний насос(Н-0,1С); 7 - лампи ПМИ-2 і ПМТ-4; 8, 9 - уловлювачі

Перед початком роботи уважно оглянути систему, з якої відкачуватиметься повітря, - вона повинна бути виключно чистою (оскільки від чистоти залежить можливість досягнення вакууму в системі) і герметичною. У випадку виявлення місця можливого натікання повітря слід герметизувати систему в цьому місці(наприклад, якщо виявлена можливість натікання повітря через кран, то слід очистити кран від старої замазки за допомогою льняної ганчірки, змоченої ефіром чи бензолом, і змастити його свіжою замазкою).

Увага! В складувній майстерні, де знаходиться вакуумна система, пальники не повинні бути запаленими!

4. Вакуумну систему включати в наступному порядку:

- а) перекрити всі крани;
- б) включити форвакуумний (ротаційний) насос: для сполучення системи з форвакуумним насосом повернути крани 2 і 3;
- в) на панелі вакуумметра включити тумблер “електр. мережа” і “вимірювання”; перевірити струм розжарювання, для чого переключити тумблер в положення “розжарювання” (значення струму розжарювання вивести у викладача);
- г) при досягненні в системі тиску $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па за допомогою кранів 2 і 3 з'єднати дифузійний насос з системою, з якої відкачується повітря (рис.2);

Увага! Включити водяне охолодження дифузійного насосу! (Вода повинна циркулювати і охолоджувати стінку насосу.)

- д) включити нагрів печі дифузійного насосу, попередньо перевіривши, чи поступає вода в кожух дифузійного насосу;
- е) за допомогою лампи ЛМ – 2 виміряти вакуум, для чого послідовно ставити перемикач в наступні положення:

№ п/п	Найменування перемикача	Положення перемикача
1.	Множник шкали	« 10^3 »
2.	Установка нуля – вимірювання	«вимірювання»
3.	Емісія ПМИ-2-вимірювання	емісія
4.	Розжарювання ПМТ-4	включення

Після прогріву сітки лампи протягом 15 хвилин встановити струм емісії лампи рівним 5 мА. Потім провести калібрування чутливості підсилювача, для цього поставити перемикач шкали в положення “калібрування”, встановити стрілку вимірювального приладу на кінець шкали.

Увага! Включення іонізаційної лампи в умовах низького вакууму приводить до повного виведення її з ладу!

Для одержання високого вакууму обов'язково використовують вакуумні уловлювачі. Найбільш часто використовують виморожуючі уловлювачі. Вони виготовляються із скла або металу. Місце уловлювача в системі – між дифузійним насосом і об'ємом, з якого відкачується повітря; призначення – перешкоджати попаданню пари робочої рідини насоса у вакуумований об'єм. Уловлювачі найчастіше охолоджують рідким азотом. Тоді пара робочої рідини насоса буде конденсуватися на холодній поверхні уловлювача і у відкачуваній об'єм практично не попадатиме. Якщо для досягнення вакууму використовується масляний дифузійний насос, то уловлювач не можна заливати рідким повітрям або киснем, оскільки у випадку аварії рідкий кисень може змішатися з гарячою оливою, що призведе до вибуху. Не слід забувати, що заливати уловлювач рідким азотом можна лише після того, як в системі встановиться тиск $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па. Невиконання цієї умови призводить до того, що при низькому вакуумі на холодній поверхні уловлювача конденсуватимуться пари і гази, які знаходилися в системі. Це дуже ускладнить подальше відкачування, оскільки в такому випадку воно буде проходити із повільним газовиділенням з поверхні уловлювача.

5. Приєднати ампулу до вакуумної установки і протягом 25-30 хвилин проводити відкачку (до досягнення необхідних показів вакуумметра).

6. Включити кисневий пальник. Слідкуючи за показами вакуумметра, перепаяти ампулу в місці звуження таким чином, щоб і ампула і вакуумна система зберегли герметичність, і від'єднати ампулу від вакуумної системи.

7. Після закінчення технологічного процесу вакуумування закомпонованої необхідними речовинами кварцової ампули установку для

одержання вакууму необхідно виключити. Як процес включення, так і відключення, здійснюється в певному, строго визначеному порядку, а саме:

- а) із уловлювача видаляють рідкий азот;
- б) виключають вакуумметр;
- в) виключають підігрівач робочої рідини дифузійного насосу (*циркуляція води при цьому не припиняється!*);
- г) після того, як температура робочої рідини дифузійного насоса понизиться до кімнатної, поворотом вакуумного крану 2 високовакуумну частину системи від'єднують від форвакуумної;
- д) зупиняють форвакуумний насос;

Увага! Форвакуумний насос не можна зупиняти до тих пір, поки температура робочої рідини в дифузійному насосі не понизиться до кімнатної!

е) відразу після виключення форвакуумного насоса поворотом крану 1 відключають від нього вакуумну систему і цим же краном одночасно здійснюють сполучення насоса з атмосферою (тобто впускають в систему повітря); якщо цього не зробити, то масло почне проникати в камеру насоса, а потім – у вакуумну систему, що призведе до її забруднення, а це означає, що вона може бути виведена з ладу;

ж) припинити подачу води в кожух дифузійного насосу.

Декілька загальних правил, яких необхідно дотримуватися для одержання вакууму:

1. Вакуум вимагає дотримання виключної чистоти.
2. Чистоту потрібно підтримувати не тільки в самій установці, але і в кімнаті, в якій знаходиться установка.
3. Промивати окремі елементи установки необхідно чистими легко леткими рідинами, наприклад, бензином, а потім старанно просушити струменем повітря.
4. Для миття не можна використовувати вату (залишає ворсинки!), необхідно користуватися льняними ганчірками.

5. Вакуумні замазки слід зберігати в ідеально чистій і закритій тарі.
6. Замазку на шліф скляного крану наносять дерев'яною паличкою дуже тонким шаром таким чином, щоб вона покрила верхню половину шліфа, тобто ту, що контактує з повітрям: добре і правильно промашений шліф повинен бути прозорим, а замазка – невидимою для ока.

Рекомендована література:

1. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990. - 230 с.
2. Пипко А.И. Основы вакуумной техники. М.: Высшая школа, 1981. - 246 с.
3. Востров Г.А., Розанов Л.Н. Вакууметры. М.: Высшая школа, 1989. - 167 с.
4. Кун Г.В., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю. Методичні вказівки до вивчення теми "Основи вакуумної техніки" Ужгород, 2000. - 37 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

**ПРЯМИЙ ОДНОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ БІНАРНИХ
НАПІВПРОВІДНИКІВ У ЗАМКНУТОМУ ОБ'ЄМІ**

Навчальна мета: Ознайомитися з класифікацією методів синтезу напівпровідникових сполук, вивчити технологію однотемпературного методу синтезу.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь.

Студент повинен знати :

1. Основні поняття синтезу, класифікація методів синтезу.
2. Однотемпературний метод синтезу, переваги та недоліки.
3. Характеристика та підготовка матеріалів для однотемпературного методу синтезу.

Студент повинен вміти:

1. На основі діаграми стану скласти режими синтезу рекомендованої сполуки.
2. Виготовити кварцову ампулу.
3. Повести компановку ампули та вакуумувати її.
4. Помістити ампулу з термопарою в електричну піч та провести синтез.
5. Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) провести ідентифікацію одержаної речовини.

Програма для самопідготовки

Визначення поняття синтезу. Класифікація методів синтезу напівпровідникових сполук. Прямі (стехіометричний, нестехіометричний, одно- та багатотемпературні) та непрямі (в проточній системі та замкнутій системі, одно- та багатотемпературні) методи синтезу. Т-х діаграми стану як теоретична основа синтезу.

Переваги та недоліки однотемпературного методу синтезу. Технологічні різновидності проведення однотемпературного синтезу. Характеристика та підготовка матеріалів, що застосовуються в однотемпературному синтезі. Швидкість нагрівання та охолодження. Методи перемішування та їх застосування.

Експериментальна частина

Завдання:

Однотемпературним методом необхідно синтезувати одну із бінарних сполук: InSb (індій антимонід), Sb_2Se_3 (стибій селенід), Bi_2Te_3 (бісмут телурид). Методом ДТА провести його ідентифікацію.

Обладнання та матеріали:

Ампула із звичайного або кварцового скла, піч опору з ніхромовим нагрівачем та терморегулятором, установка для відкачки та відпайки ампул, хромель-алюмелева термопара та потенціометр, аналітичні терези та комплект різноважок.

Матеріали: індій, стибій, бісмут, телур, селен, калька.

Фізико-хімічні властивості індій антимоніду:

Діаграма стану системи In-Sb приведена на рис. 1.

В системі утворюється єдина сполука з конгруентним характером плавлення (809 K). Евтектика InSb-Sb містить 70,4 ат. % стибію (778 K). Евтектика InSb-In вироджена. Область гомогенності сполуки InSb незначна. Кристалізація її проходить із значним збільшенням об'єму (на 11,4 %). Тиск пари над InSb при температурі плавлення – 1.33 кПа. Густина InSb – 5780 кг/м³, мікротвердість – 220 кГ/мм², $E_0=0,28$ eV, термо-е. р. с. – 300 мкВ/град.

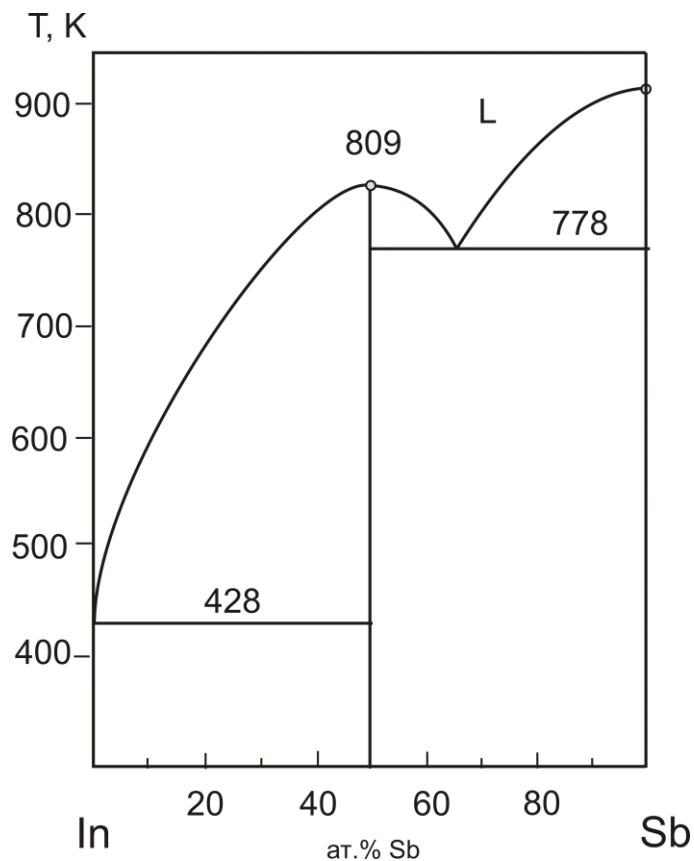


Рис.1. Діаграма стану системи In–Sb

Фізико-хімічні властивості стибій селеніду:

В системі Sb-Se утворюється одна сполука Sb_2Se_3 з конгруентним характером плавлення (863 K) (рис.2). Сполука Sb_2Se_3 з селеном утворює вироджену евтектику з температурою плавлення 493 K, близькою до температури плавлення селену. Між областю розшарування та сполукою Sb_2Se_3 знаходиться евтектика з координатами: 50 ат. % Se і температурою 803 K. Температура плавлення Sb_2Se_3 863 K, густина - 5880 кг/м^3 , $E_0=1,2 \text{ eV}$, термо-е.р.с. – $1,2 \cdot 10^3 \text{ мкВ/град}$ при 300 K.

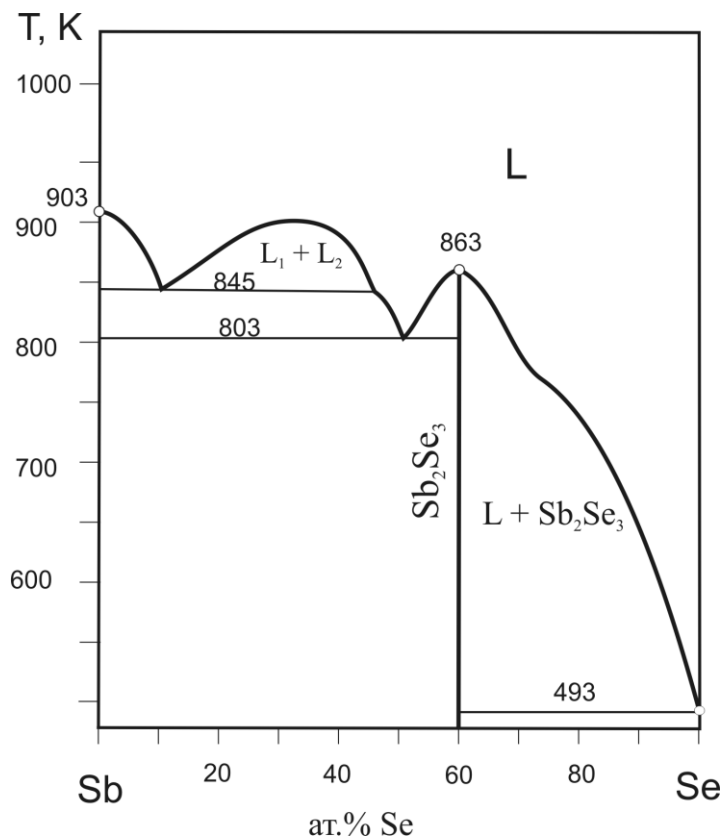


Рис.2. Діаграма стану системи Sb–Se

Фізико-хімічні властивості бісмут телуриду:

Діаграма плавлення системи Ві-Те приведена на рис. 3. Існують чотири сполуки бісмуту з телуром: $\text{Vi}_{14}\text{Te}_5$, Vi_2Te , ViTe , Vi_2Te_3 . Фаза складу Vi_2Te_3 плавиться конгруентно, інші – інконгруентні і утворюються по відповідній перитектичній реакції. Сполуки Vi_2Te_3 , ViTe та Vi_2Te мають досить широкі області гомогенності, при цьому Vi_2Te_3 схильний до розчинення з надлишком телуру, в той час як ViTe та Vi_2Te легше розчиняються надлишком бісмуту. Температура плавлення Vi_2Te_3 складає 858 К, густина 7,85 г/см³, мікротвердість 30 кг/мм², $E_0=0,19$ eV, термо-е.р.с. – 230 мкв/град. Пружність пари при температурі плавлення Vi_2Te_3 незначна.

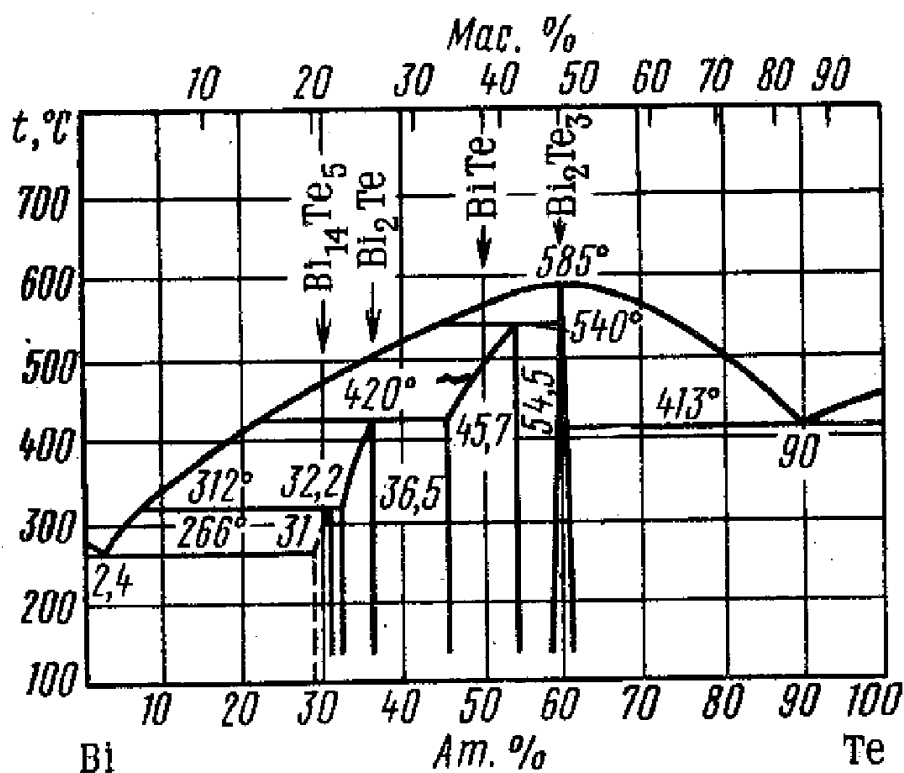


Рис.3. Діаграма стану системи Bi–Te

Методика експерименту і порядок виконання роботи:

У процесі виконання роботи студент повинен шляхом сплавлення елементарних компонентів синтезувати одну із запропонованих викладачем сполук (InSb , Sb_2Se_3 , Bi_2Te_3) і в разі необхідності, термографічним методом встановити індивідуальність синтезованої речовини.

1. Ознайомитися з Т-х діаграмою системи, в якій утворюється сполука, рекомендована викладачем для синтезу. На основі Т-х діаграми стану та інших фізико-хімічних характеристик скласти режим синтезу рекомендованої сполуки (обов'язково узгодити його з викладачем!).
2. Для проведення синтезу виготовити кварцову ампулу по методиці, описаній у роботі 1.
3. В підготовлену ампулу помістити попередньо зважені кількості елементарних компонентів (див. роботу 1) в розрахунку на 10 г продукту, вакуумувати її до тиску 0.13 Па і на перетяжці відпаяти.
4. Запаяну ампулу помістити в піч. Поряд з ампулою (на рівні наважки) повинна знаходитися термопара. Режим нагрівання та охолодження,

положення ампули в печі, необхідність застосування вібраційного перемішування залежить від властивостей речовини, що синтезується, і визначається вибраною методикою. Рекомендується витримувати ампулу при максимальній температурі синтезу (яка вище температури плавлення сполуки на 50 К) протягом 1-2 годин.

- Після завершення синтезу обережно розбити ампулу у витяжній шафі (*при працюючій витяжній системі!*), витягти злиток. Описати його зовнішній вигляд, в разі необхідності ідентифікації провести ДТА з одержаної речовини.

Форма запису порядку виконання роботи:

- Розрахунок точних кількостей вихідних компонентів, необхідних для синтезу 10 г сполуки (по вказівці викладача).
- Зважування необхідних кількостей вихідних компонентів.

	Компонент А		Компонент Б	
	розраховано	наважка	розраховано	наважка
1. Маса кальки				
2. Маса кальки з речовиною				
3. Маса речовини				

- Покази вакууметра при відпайці ампули.
- Режим синтезу записати у вигляді графічної залежності (на ординаті – значення температури (К), на абсцисі – час (год.)).
- Результати ДТА (в разі необхідності).

Деякі приклади синтезу:

Одержання InSb. Ампулу з необхідною наважкою поміщають в піч у горизонтальному положенні, але з незначним нахилом таким чином, щоб компоненти повністю знаходилися у нижній її частині. Піч протягом 2-х годин нагрівають до 923 К, витримують 1-2 год. Потім піч охолоджують разом з

ампулою. При охолодженні від 813 до 773 К піч повинна охолоджуватися не менше як 1,5 год. Після цього охолодження здійснюють в режимі “виключеної печі”.

Одержання Bi_2Te_3 . Ампулу розміщують в печі таким чином, як і при синтезі InSb . Температуру в печі доводять до 903 К, витримують 1-2 години, а потім охолоджують в режимі “виключеної печі”.

Рекомендована література:

1. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.:Высшая школа, 1975. - С.134-136, С.194-198.
2. Сахаров Б.А., Вигдорович В.Н., Маслов В.Н. и др. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1972. - С.404-426.
3. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу. - М.: Мир, 1985. Т.2. - 657 с.
4. Бэгналл К. Химия селена, теллура и поллония. - М.: Атомиздат, 1971. - 216 с.
5. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. –Ужгород: вид. «Патент». – 2011. – 447с.
6. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород Вид. “Закарпаття”, 2002. – с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

СИНТЕЗ БІНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ У ДВОСЕКЦІЙНІЙ АМПУЛІ

Навчальна мета: Ознайомитися із особливостями синтезу галогенідних сполук у двосекційній ампулі.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та умінь.

Студент повинен знати :

1. Фізико-хімічні властивості тетрагалогенідів телуру.
2. Оригінальний метод синтезу бінарних галогенідів у двосекційній ампулі.

Студент повинен вміти:

1. Виготовити кварцову ампулу.
2. Розрахувати наважки та підготувати речовини до синтезу.
3. Провести компоновку ампули та вакуумувати її.
4. Помістити ампулу з термопарою в електричну піч та провести гомогенізацію одержаної речовини після синтезу на горілці (*синтез проводить ...*).
5. Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) провести ідентифікацію одержаної речовини.

Програма для самопідготовки

Переваги та недоліки методу синтезу у двосекційній ампулі. Технологічні різновиди проведення синтезу. Характеристика та підготовка матеріалів.

Експериментальна частина

Завдання:

Провести синтез CuI , TeBr_4 , TeI_4 у двосекційній ампулі з подальшою гомогенізацією в електричній печі опору.

Обладнання та матеріали:

Ампула із звичайного або кварцового скла, піч опору з ніхромовим нагрівачем та терморегулятором, установка для відкачки та відпайки ампул, хромель-алюмелева термопара та потенціометр, телур, бром, йод, калька, аналітичні ваги та комплект різноважок.

Фізико-хімічні властивості сполуки $TeBr_4$: кристалічна речовина оранжевого або жовтого кольору, з густиною $4,31 \text{ г/см}^3$, кристалізується у моноклінній сингонії, температура плавлення 653 К , температура кипіння $687\text{-}700 \text{ К}$, розчиняється у воді, ефірі, бромоводневій кислоті, льодяній оцтовій кислоті, хлороформі, нерозчинний в тетрахлориді вуглецю

Фізико-хімічні властивості сполуки TeI_4 : легка кристалічна речовина, темно-сірого кольору, плавиться при температурі 553 К з виділенням йоду, існує в декількох поліморфних модифікаціях, у воді підлягає гідролізу, розчиняється в йодоводневій кислоті, не розчиняється у ацетоні, етиловому спирті.

Методика експерименту і порядок виконання роботи:

Тетрабромід і тетрайодид телуру синтезують з елементарних компонентів у двосекційній ампулі. Для цього необхідну наважку Броду (Йоду) завантажують у спеціальний контейнер з молібденового скла, який запаюють на газовому пальнику.

У секцію 1 завантажують наважку телуру, а в 2 – контейнер з галогеном з капілярним кінцем (3) з наважкою броду (йоду). Після цього ампулу вакуумують до 0.13 Па і запаюють перетяжку 5. Шляхом локального нагріву на газовій пальнику або механічним ударом капіляр 4 розгерметизовують контейнер з бродом (йодом), який заповнив відсік 1, де він реагує з телуром. Шляхом нагріву секції 2 поступово переганяють бром (йод) у секцію 1 і запаюють перетяжку 4 між секціями. Далі синтез $TeBr_4$ і TeI_4 здійснюють однотемпературним методом у електричній печі опору. Нагрів проводять до

температури плавлення TeBr_4 (659 K) та відповідно TeI_4 (555 K) і охолоджують в режимі виключеної печі.

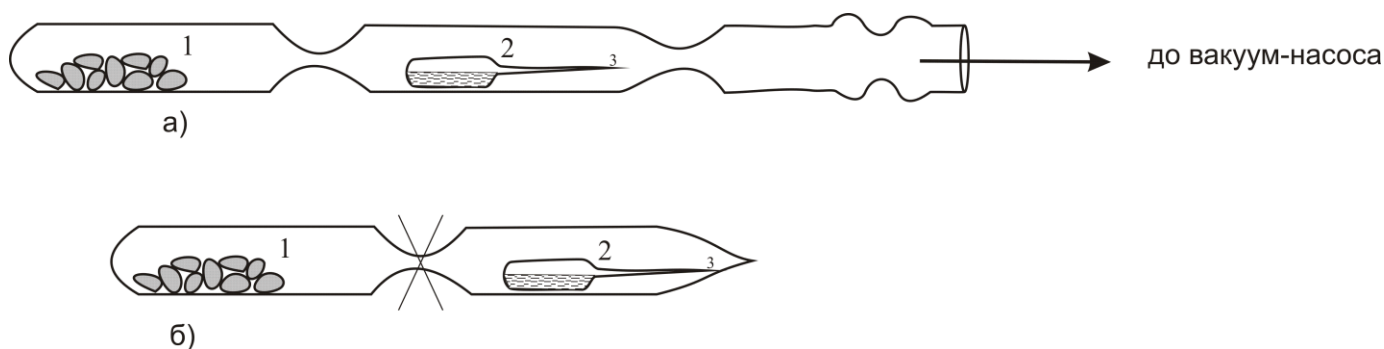


Рис.4 .Вигляд ампули для синтезу TeBr_4 (TeI_4).

а) завантажена ампула з перетяжками, підготовлена до вакуумування

б) відкачана двосекційна ампула

1 – наважка телуру, 2 – контейнер з галогеном, 3 – капіляр, 4,5 – перетяжки

Одержані кристалічні бінарні речовини: TeBr_4 – жовтого, а TeI_4 – сірого кольору. У зв'язку зі значною гігроскопічністю галогенідів телуру, дані бінарні сполуки зберігають у вакуумованих скляних ампулах, а зважування цих речовин для синтезу тернарних сполук здійснюють у сухій інертній атмосфері.

Увага! При роботі включити тягу!

Рекомендована література:

1. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу. - М.: Мир, 1985. Т.3. - 657 с.
2. Бэгналл К. Химия селена, теллура и поллония. - М.: Атомиздат, 1971. - 216 с.
3. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. – Ужгород: вид. «Патент». – 2011. – 447с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ОЧИСТКА КАДМІЙ ЙОДИДУ (КАДМІЮ, ТЕТРАБРОМІДУ ТЕЛУРУ, ТЕТРАЙОДИДУ ТЕЛУРУ) МЕТОДОМ ВАКУУМНОЇ СУБЛІМАЦІЇ.

Навчальна мета: Ознайомитися з загальною характеристикою методів очистки напівпровідникових речовин та навчитися правильно проводити очистку легколетких речовин методом вакуумної сублімації, очистку матеріалів методом зонної плавки.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь.

Студент повинен знати :

1. Основні поняття про методи очистки, критерії вибору методів.
2. Метод вакуумної сублімації, принцип на якому ґрунтується цей метод.
3. Метод очистки зонною плавкою.

Студент повинен вміти:

1. Виготовити круглodonну кварцову ампулу.
2. Провести хімічну обробку ампули.
3. Повести правильно компоновку ампули.
4. Приєднати ампулу до вакуумної установки та вакуумувати її.
5. Помістити ампулу в однозонну електричну піч.
6. Провести процес сублімації.
7. Провести очистку методом зонної плавки.

Програма для самопідготовки

Основні принципи планування будівництва та обладнання лабораторій і підприємств по одержанню чистих напівпровідникових матеріалів.

Характеристика особливо чистих речовин, що використовуються у напівпровідниковій техніці. Хімічні та “фізичні” домішки. Маркіровка чистоти хімічних реактивів та напівпровідникових речовин. Зберігання основних та допоміжних матеріалів при напівпровідниковому виробництві. Види тари. Спеціальний одяг. Робочий режим. Контейнери. Розчинники. Підготовка контейнерів для одержання матеріалів особливої чистоти.

Загальна характеристика методів очистки напівпровідникових та допоміжних матеріалів та реактивів. Критерії вибору методів очистки.

Сублімація (возгонка) як один із фізико-хімічних методів очистки речовин. Визначення сублімації (возгонки). Принцип, на якому ґрунтується процес сублімації (возгонки) як методу очистки. Звичайна та вакуумна сублімації, їх різновидності.

Зонна плавка як один із найбільш ефективних методів одержання особливо чистих речовин. Теоретичні основи зонної плавки. Коефіцієнт розподілу – кількісна характеристика розчинності домішок в рідкій і твердій фазах. Особливості і межі використання методу. Основні фактори, що впливають на ефективність процесу.

Обладнання та матеріали:

Кварцова трубка (діаметр 0,3 см, довжина 50 см). Тетрабромід або тетраїодид телуру (20-30 г). Установка для зонної плавки, кварцовий контейнер (ампула діаметром - , довжиною – мм). Металічні індій, цинк, станум марки “ос.ч.” Концентрована нітратна кислота, дистильована вода. Сушильна шафа, вакуумна система, кисневий пальник, однозонна електрична піч опору, хромель-алюмелева термopара, мілівольтметр, калька.

Фізико-хімічні властивості сполуки CdI_2 : блискучі безбарвні пластинчаті кристали шаруватої структури з густиною 5560 кг/м^3 , температурою плавлення 661 K і температурою кипіння 968 K , розчинні у воді, спирті, етері, практично нерозчинні в аміаку.

Фізико-хімічні властивості металевого кадмію: блискучий сріблясто-білий метал (нагадує олово) з щільною гексагональною ґраткою та густиною 8642 кг/м^3 , температурою плавлення $593,9 \text{ К}$, температурою кипіння 1051 К , сублимує у вакуумі при 473 К . Токсичний, діамагнітний, м'який (твердість 2 за шкалою Мооса), дуже ковкий та тягучий у чистому вигляді.

Фізико-хімічні властивості сполуки TeBr_4 : кристалічна речовина оранжевого або жовтого кольору, з густиною 4310 кг/м^3 , кристалізується у моноклінній сингонії, температура плавлення 653 К , температура кипіння $687\text{-}700 \text{ К}$, розчиняється у воді, етері, бромистоводневій кислоті, льодяній оцтовій кислоті, хлороформі, нерозчинний в тетрахлорметані.

Фізико-хімічні властивості сполуки TeI_4 : летка кристалічна речовина, темно-сірого кольору, плавиться при температурі 553 К з виділенням йоду, існує в кількох поліморфних модифікаціях, у воді підлягає гідролізу, розчиняється в йодистоводневій кислоті, не розчиняється у ацетоні, етиловому спирті.

Дослід 1. Очистка кадмій йодиду вакуумною сублимацією

Сублимація (возгонка) – ефективний метод очистки йодиду кадмію, оскільки леткість їх парів достатньо висока при порівняно низьких температурах, тоді як леткість парів речовин-домішок при цих же умовах значно гірша. Для пониження температури возгонки використовують вакуум. На цьому ґрунтується спосіб очистки йодиду кадмію: вакуумовану кварцову ампулу, заповнену йодидом кадмію, нагрівають з одного кінця, ці речовини сублимуються і осідають (уже очищеними від домішок) на протилежному холодному кінці ампули.

Порядок виконання роботи:

1. Виготовити круглодонну кварцову ампулу діаметром 3 см , довжиною $30\text{-}40 \text{ см}$.

2. Провести хімічну обробку (травлення) внутрішньої поверхні ампули теплою концентрованою азотною кислотою протягом 30 хвилин, після чого багаторазово (10-15 раз) промити її дистильованою водою.
3. Висушити ампулу в сушильній шафі протягом 1-2 годин при температурі 423 К.
4. Провести компоновку ампули: в ампулу помістити смужку кальки необхідної ширини і по ній опускати на дно кристали неочищеного кадмій йодиду.
5. Приєднати ампулу до вакуумної системи, вакуумувати її до досягнення тиску $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па, після чого відпаяти.
6. Помістити ампулу в однозонну електричну піч таким чином, щоб верхня частина ампули (1/3 довжини) знаходилася поза межами нагріву.
7. Довести температуру в печі до 623-643 К. Контроль температур здійснювати з допомогою хромель-алюмелевої термопари.
8. Проводити процес сублімації до тих пір, поки в ампулі не залишиться приблизно $\frac{1}{4}$ частина вихідної маси очищеної речовини, потім піч виключити.
9. Вийняти ампулу з холодної печі, розділити фракції кадмій йодиду після сублімації.
10. Провести хіміко-спектральний аналіз очищеного кадмій йодиду на вміст мікродомішок (при необхідності): зрівняти результати аналізу для очищеної і неочищеної речовини.

Опис роботи і результати спостережень занести в робочий журнал. Очищений продукт здати викладачу.

Дослід 2. Очистка металевого кадмію вакуумною сублімацією

В загальному випадку в речовині, що підлягає очистці, можуть бути наявними домішки різних речовин, причому леткість парів окремих з них може бути більшою, а інших – меншою, ніж леткість парів основної речовини. Тому у більшості випадків для очистки речовин сублімацією ефективніше

використовувати запаяну з одного кінця трубку із скла або кварцу, що має в двох місцях звуження (так звану трьохсекційну ампулу, рис.5). Другий кінець такої ампули приєднується до вакуумної системи, а процес сублимації проводиться при постійному відкачуванні газів з трубки.

В даній роботі вищеописаним методом пропонується очистити металевий кадмій технічної чистоти.

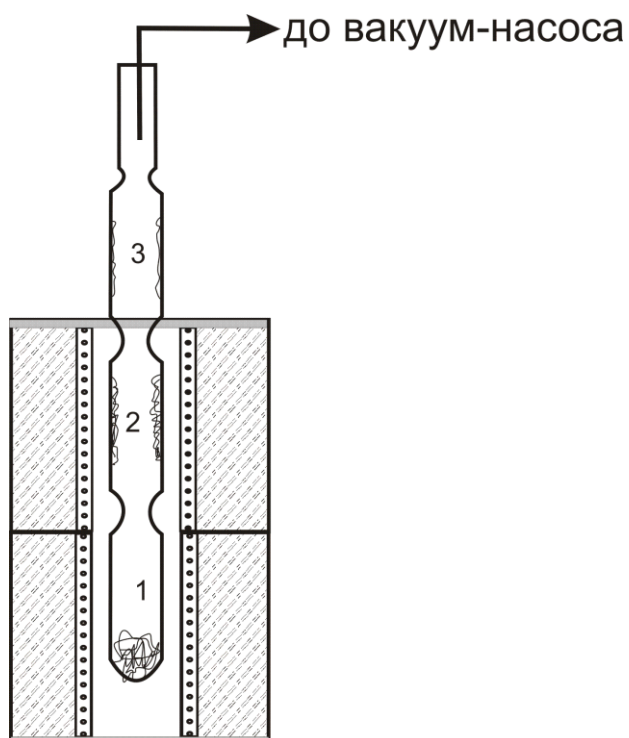


Рис.5 .Вигляд трьохсекційної ампули для очистки методом вакуумної сублимації.

Порядок виконання роботи:

1. Виготовити трьохсекційну ампулу загальною довжиною 40-60 см, діаметром 3-5 см (секції 1-3 не обов'язково мають бути округлої форми).
2. Провести хімічну обробку внутрішньої поверхні трьохсекційної ампули теплою концентрованою нітратною кислотою протягом 30 хвилин, після чого багаторазово (10-15 раз) промити дистильованою водою.
3. Висушити трьохсекційну ампулу в сушильній шафі протягом 1-2 годин при температурі 423 К.

4. Завантажити в секцію (1) (рис.5) 50-70 г металевого кадмію технічної чистоти, помістити ампулу в двотемпературну електричну піч опору таким чином, як це показано на рис.5.
5. З'єднати трьохсекційну ампулу з вакуумною системою, підняти температуру до 493-503 К (4.92-5.33 мВ за ХА-термопарою) і витримувати протягом 2-3 годин. При цьому видаляються тільки леткі домішки, що осідають в секції (3).
6. Опустити піч в положення Б (рис.1) і підняти температуру до 443-463 К (6.93-7.73 мВ ХА). При цьому на стінках секції (2) сублімується металевий кадмій. Процес проводити до тих пір, поки в секції (1) не залишиться приблизно $\frac{1}{4}$ першопочаткової кількості кадмію разом із важко леткими домішками.
7. Розрізати трубку на окремі секції, середню секцію (2) розбити і відібрати очищений кадмій.
8. У разі необхідності провести хіміко-спектральний аналіз на вміст мікродомішок і порівняти з вмістом домішок у вихідній речовині.
9. Результати спостережень записати у робочий журнал. Очищений кадмій здати викладачу.

Дослід 3. Очистка тетраброміду (тетрайодиду) телуру вакуумною сублімацією

Додаткову очистку одержаних на попередньому занятті тетраброміду та тетрайодиду телуру проводять методом вакуумної сублімації.

Порядок виконання роботи:

1. Провести хімічну обробку (травлення) внутрішньої поверхні ампули теплою концентрованою нітратною кислотою протягом 30 хвилин, після чого багаторазово (10-15 раз) промити її дистильованою водою.
2. Висушити ампулу в сушильній шафі протягом 1-2 годин при температурі 423 К.

3. Провести компоновку ампули: в ампулу помістити смужку кальки необхідної ширини і по ній опускати на дно кристали неочищеного тетрабромиду (тетрайодиду) телуру.
4. Приєднати ампулу до вакуумної системи, вакуумувати її до досягнення тиску $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па, після чого відпаяти.
5. Помістити ампулу в однозонну електричну піч таким чином, щоб верхня частина ампули (1/3 довжини) знаходилася поза межами нагріву.
6. Довести температуру в печі до 653 К для бромідної сполуки і до 553 К - для йодидної сполуки. Контроль температур здійснювати з допомогою хромель-алюмелевої термопари.
7. Проводити процес сублімації до тих пір, поки в ампулі не залишиться приблизно $\frac{1}{4}$ частина вихідної маси очищуваних речовин, потім піч виключити.
8. Вийняти ампулу з холодної печі, розділити фракції броміду або йодиду телуру після сублімації.
9. Провести диференціальний термічний та хіміко-спектральний аналіз очищеного тетрабромиду(йодиду) телуру на вміст мікродомішок (при необхідності): зрівняти результати аналізу для очищених і неочищених речовин.
10. Опис роботи і результати спостережень занести в робочий журнал. Очищені продукти здати викладачу.

ОЧИСТКА ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

Навчальна мета: Ознайомитися з методикою очистки функціональних матеріалів електронної техніки методом зонної плавки.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Очистка матеріалу при зонній перекристалізації можлива, тому що багато домішок неодноразово розчиняються в рідкій і твердій фазах. Кількісною характеристикою такої відмінності є коефіцієнт розподілу, що являє собою співвідношення концентрацій домішок у рідкій і твердій фазах: $k = C_{\text{тв.}} / C_{\text{р.}}$.

Очистка зонною плавкою ґрунтується на тому, що при проведенні процесу штучно створюються умови, які перешкоджають вирівнюванню концентрацій в твердій і рідкій фазах. Це досягається переміщенням фронту кристалізації з певною невеликою швидкістю (2-4 см/год). При цьому внаслідок різниці швидкостей дифузії в твердій і рідкій фазах вдається порушити рівновагу між кристалом і розплавом і виділити більш чисті кристали.

Якщо домішка понижує температуру кристалізації основного компоненту, то вона рухається в тому ж напрямку, що і розплавлена зона ($k < 1$). Навпаки, домішка, що підвищує температуру кристалізації основного компонента, рухається в протилежному напрямку ($k > 1$). Якщо $k \sim 1$, очистка не проходить.

Для ефективної очистки необхідне інтенсивне перемішування матеріалу в рідкій зоні. Якщо воно не здійснюється штучно, то необхідний деякий час, щоб перемішування здійснювалося внутрішніми процесами, в рідині – дифузією і конвекційними струмами. В зв'язку з цим перемішування зони повинно бути дуже повільним (швидкість руху нагрівача 0,3-0,5 до 1-2 мм/хв). Умови перемішування погіршуються при збільшенні довжини розпавленої зони.

Довжина розплавленої зони залежить від довжини нагрівача і температури в його середній частині, і не має перевищувати 0,1 довжини злитку або зразка.

Необхідно строго слідкувати за температурним режимом, так як випадкові коливання температури можуть привести до затвердіння частини або всієї зони і значно понизити якість злитку.

Порядок виконання роботи:

1. Виготовити круглдонну кварцову ампулу діаметром 15-16 мм, довжиною 250 мм.
2. Провести хімічну обробку (травлення) внутрішньої поверхні ампули теплою концентрованою азотною кислотою протягом 30 хв., після чого багаторазово (10-15 раз) промити її дистильованою водою.
3. Висушити ампулу в сушильній шафі протягом 1-2 годин при температурі 393 К.
4. Провести компоновку ампули: її вакуумування і відпайку. Загальна маса зразка 15-20 г. Кількість домішок >1 ат.%.
5. Помістити ампулу з речовиною в піч і нагріти до температури плавлення речовини, щоб із дрібнодисперсного стану перевести її в компактний злиток
6. Охолодити піч і витягнути ампулу із злитком.
7. Ознайомитися із установкою для зонної перекристалізації (рис.6).
8. Виміряти температурний профіль печі установки для зонної плавки. Для цього підняти температуру на 50-70° вище температури плавлення досліджуваного матеріалу. Температуру вимірювати через 1 см по обидві сторони від центра печі.
9. Побудувати графік залежності температури по довжині зразка.

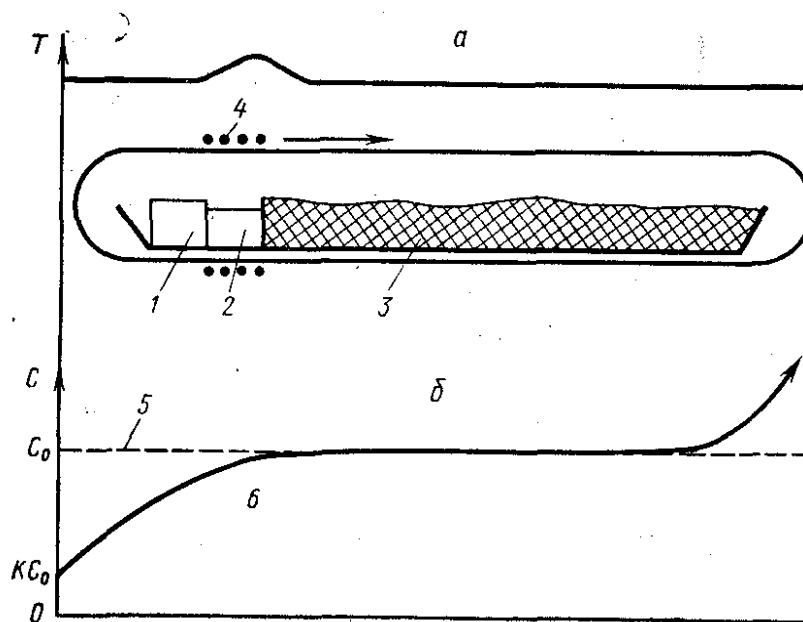


Рис.6 .Вигляд установки для очистки методом зонної плавки (а) та типовий розподіл (концентрація) домішок до (б) та після (в) одноразового проходу розплавленої зони. Напрямок руху зони зліва направо: 1 – заправка; 2 – розплав; 3 – полікристалічний злиток; 4 – нагрівач

10. Помістити ампулу з речовиною в установку для зонної плавки.
11. Включити нагрів зонного нагрівача.
12. Вивести установку на потрібний температурний режим.
13. Включити переміщення каретки із зонним нагрівачем (швидкість проходу 1-1,5 см/год).
14. Прослідкувати за стабільністю роботи установки.
15. Після закінчення процесу вийняти злиток із контейнера (ампули), відділити частину, збагачену домішками.
16. Опис роботи і результати спостережень занести в робочий журнал. Очищений матеріал здати викладачу.

Рекомендована література:

1. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглобина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд. "Химия", 1969. – 479с.

2. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.:Высшая школа, 1965.
3. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. –
4. Степин Б.Д. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. – 479с.
5. Карханіна Н.Я. Технологія напівпровідникових матеріалів. Держвидавництво техн. літератури, Київ, 1961.
6. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. –Ужгород: вид. «Патент». – 2011. – 447с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6
ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ІЗ РОЗПЛАВУ

Навчальна мета: Ознайомитися з відомими методами одержання монокристалів із розплаву та методом спрямованої кристалізації за Бріджменом, зокрема, виростити монокристали сполуки CsBr.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь

Студент повинен знати :

1. Поняття про зародження і ріст кристалів.
2. Фактори, що впливають на ріст монокристалів та їх класифікацію.
3. Методи вирощування монокристалів із розплаву.

Студент повинен вміти:

1. Провести підготовку заздалегідь виготовленої ампули з конічним закінченням до компановки.
2. Провести відкачку ампули з речовиною та відпаяти її.
3. Провести градуїровку та вивести ростову піч на робочий режим.
4. Підібрати технологічні умови вирощування кристалів.
5. Одержати монокристали сполуки CsBr методом спрямованої кристалізації.
6. Дати візуальну оцінку оптичної якості кристалу.

Теоретична частина

Методи одностороннього охолодження або спрямованої кристалізації складають велику групу і мають важливі переваги порівняно з іншими: велику швидкість росту і можливість одержання значних за розміром кристалів. Вони непридатні для речовин, що плавляться інконгруентно, а також для тих речовин, що мають фазовий перехід в твердому стані.

Суть методів полягає в тому, що розплав поміщають в тигель, який повільно опускають із високотемпературної частини печі в низькотемпературну через певний температурний градієнт. Кристалізація починається у звуженій конусоподібній частині (рис.7,8). Оскільки ця область займає малий об'єм, то ймовірність утворення тільки одного центру кристалізації (зародка) збільшується. Подальше охолодження проводять так, що ізотермічна поверхня з температурою близькою до точки плавлення проходить вгору від звуженої області через весь розплав, в результаті чого останній повністю перетворюється в тверду фазу.

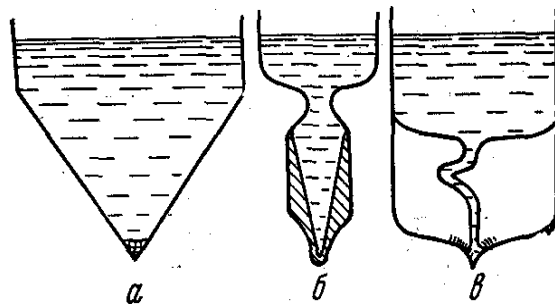


Рис. 7. Рости тиглі (ампули) різної геометрії для одержання монокристалічної затравки:

- а - конічна частина для "природного" відбору;
- б - відбір за допомогою звуження;
- в - тигель (ампула) з вузькою вигнутою трубкою.

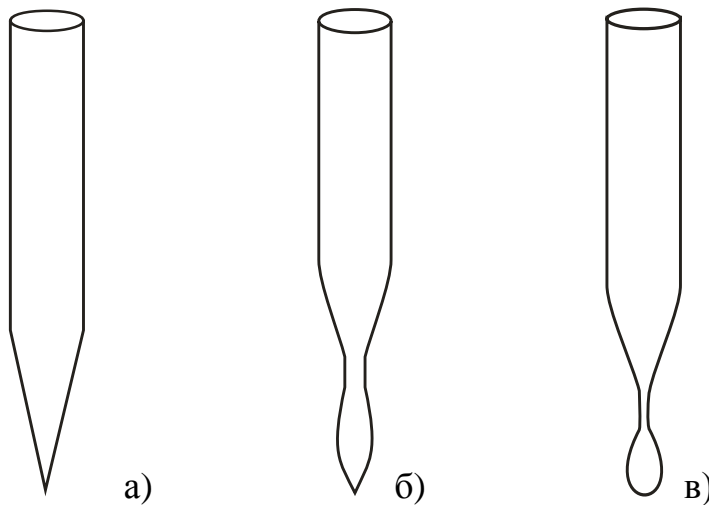


Рис.8. Конфігурація ампул для вирощування монокристалів

Метод Бріджмена-Стокбаргера – один із найстаріших у вирощуванні монокристалів спрямованою кристалізацією розплаву. Розрізняють вертикальний і горизонтальний варіант цього методу (рис.9).

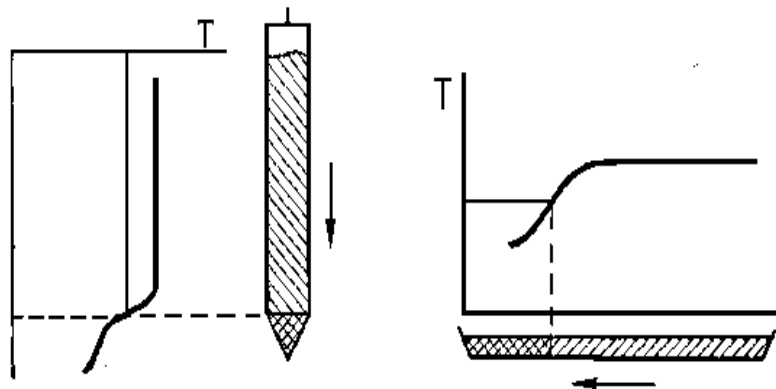


Рис. 9. "Вертикальний" та "горизонтальний" різновидності методу Бріджмена

Метод Бріджмена-Стокбаргера передбачає переміщення ампули в трубчатій електричній печі. Інколи піднімається піч, а ампула залишається нерухомою.

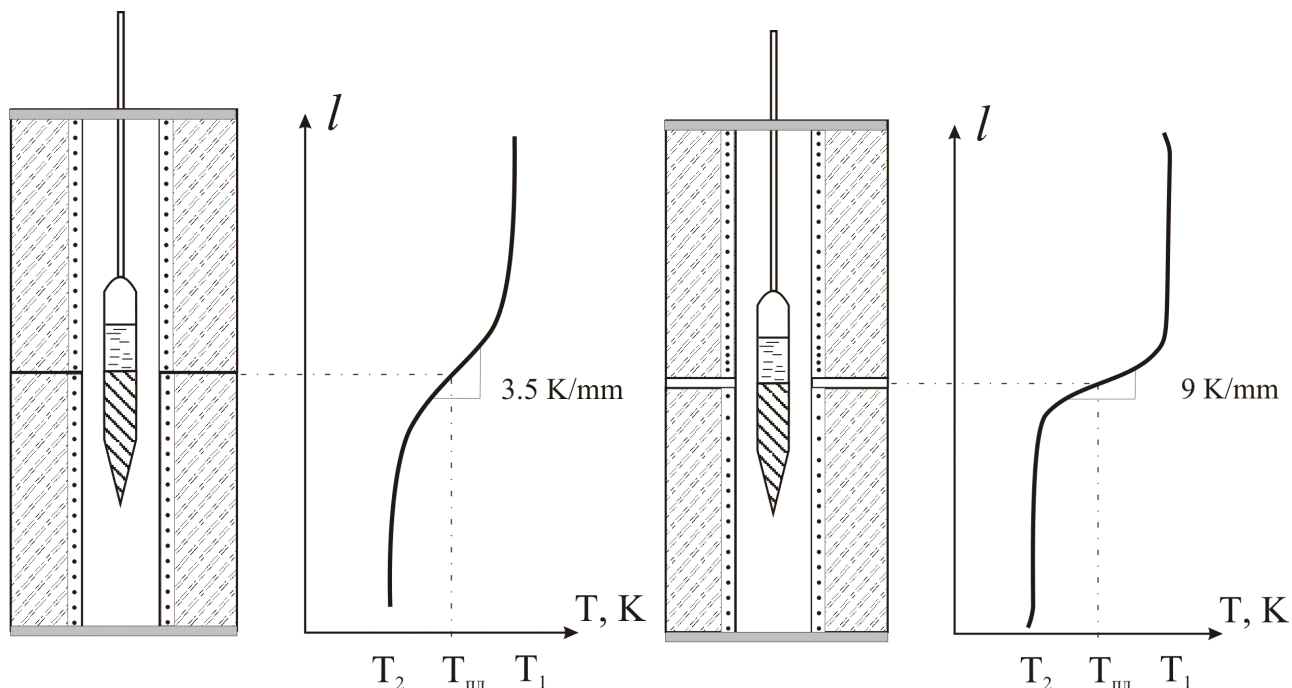


Рис. 10. Температурний профіль печі при вирощуванні монокристалів методом спрямованої кристалізації.

Для одержання монокристалу необхідно підібрати таку швидкість опускання та градієнт температури у зоні кристалізації (рис.10), які забезпечують розсіювання тепла, що виділяється при кристалізації. Очевидно, що ця швидкість переміщення повинна бути трохи менша від швидкості росту кристалу вздовж ампули. В протилежному разі верхня частина розплаву буде кристалізуватися самостійно, поза орієнтаційною дією рухливої грані, і в тиглі можуть з'явитися декілька кристалів різної орієнтації.

Питання для самопідготовки

Загальні поняття про зародження і ріст кристалів. Відомості про теорії росту монокристалів. Класифікація процесів росту. Фактори, що впливають на ріст кристалів. Діаграма стану як теоретична основа при вирощуванні монокристалів із розплаву. Коефіцієнт розподілу при рості із розплаву. Особливості і межі використання методу. Методи вирощування монокристалів із розплаву.

Експериментальна частина

Завдання:

1. Методом спрямованої кристалізації за Бріджменом із попередньо синтезованого і очищеного цезій броміду (або із заводського реактиву CsBr марки "х.ч.") виростити монокристал.
2. Перевірити монокристалічність одержаного зразка. Виготовити шліф і дослідити мікроструктуру.

Обладнання та матеріали:

Ампули із кварцового скла діаметром 14-16 мм, довжиною 200-250 мм. Концентрована нітратна кислота, сушильна шафа. Установка для відкачки і відпайки ампул. Хромель-алюмелева термопара, потенціометр. Цезій бромід, калька, аналітичні терези. Установка для вирощування монокристалів методом Бріджмена.

Фізико-хімічні властивості цезій броміду:

CsBr – безбарвна кристалічна речовина кубічної сингонії, $d=4,44 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=905 \text{ К}$, $T_{\text{кип.}}=1563 \text{ К}$. Кристали CsBr мають вигляд блискучих кубиків або ромбододекаедрів.

Порядок виконання роботи

1. У процесі виконання роботи студент під контролем складува повинен виготовити кварцову ампулу діаметром 14-16 мм, з конічним закінченням (рис.8,а).
 2. Провести хімічну обробку внутрішньої поверхні ампули. Для цього протравити її теплою конц. HNO_3 протягом 30 хв. Після цього ретельно її промити дистильованою і бідистильованою водою.
 3. Висушити ампулу в сушильній шафі при температурі 423 К.
 4. На аналітичних терезах зважити 15-20 г CsBr і помістити його в ампулу, користуючись калькою.
 5. Провести відкачку і відпайку ампули згідно методики, описаній в лабораторній роботі №1 (стор. 4).
 6. До ростової ампули припаяти кварцовий шток діаметром 8-10мм.
 7. Для вирощування монокристалу скористатися робочою установкою.
 8. Вивести ростову піч на робочий режим. Для цього у високотемпературній зоні печі встановити температуру, що перевищує $T_{\text{пл}}$ Броміду цезію на 40-50 К (~959 К). Температура низькотемпературної зони повинна бути такою, щоб градієнт в зоні кристалізації сполуки складав 2 - 4 град/мм
- Увага!** Приведення ростової печі до робочого режиму здійснювати в присутності викладача.
9. Перевірити осьовий розподіл температури в печі за допомогою хромель-алюмелевої термопари. Холодні кінці термопари помістити в посудину Дьюара з льодом (273 К).
 10. Температурний профіль печі зобразити у вигляді графічної залежності (рис.10).

11. Поступово опустити ампулу в ростову піч таким чином, щоб речовина повністю розплавилась і витримати протягом 20-30 хвилин. Потім, згідно одержаного температурного профілю, щоб конусоподібний кінець ампули (3-5 мм) знаходився при температурі початку кристалізації.
12. Шток ампули з'єднати з механізмом руху ампули. Встановити швидкість переміщення ампули (0,2 - 0,3 мм/год). (Проконсультуватися з викладачем). Час росту залежить від кількості розплаву.
13. Охолодити ампулу із швидкістю 30-50 град/год. Потім розбити ампулу, вибрати злиток, описати зовнішній вигляд кристалу. Монокристалічний скол, як правило, являє собою характерну раковисту або рівну дзеркальну поверхню, певним чином орієнтовану в напрямку росту.
14. В разі необхідності перевірити монокристалічність.

Форма запису:

1. Осьовий розподіл температури вздовж ростової печі

Довжина печі (см)	Покази термопар, mV	Температура, K
I зона	...	
II зона	...	

2. Графічне зображення результатів вимірювань температурного градієнту: залежність температури (K) від довжини печі.
3. Остаточний тиск при відпайці ампули.
4. Замалювати вихідне положення ампули в зоні кристалізації.
5. Швидкість руху ампули, час росту.
6. Описати зовнішній вигляд злитку і сколу (шліфа).

Рекомендована література:

1. Практикум по химии и технологии полупроводников. Под ред. Я.А.Угая. - М.: Высшая школа, 1978.-С.84-88.
2. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. МГУ, 1980. – 356с.
3. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа. 1970. – 343с.
4. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. М.: Надра, 1968. – 534 с.
5. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. Ужгород Вид. “Закарпаття”, 2002. – 243с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7
ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ
ТРАНСПОРТНИХ РЕАКЦІЙ

Навчальна мета: Ознайомитися з методами одержання кристалів методом хімічних транспортних реакцій.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь

Студент повинен знати :

1. Основні поняття про ріст кристалів із газової фази
2. Способи (методи) і методики вирощування кристалів газової фази (метод сублімації, методи вирощування в потоці, метод хімічних транспортних реакцій)

3. Студент повинен вміти:

Провести підготовку заздалегідь виготовленої ампули з конічним закінченням

Провести градуїровку та вивести ростову піч на робочий режим.

Підібрати технологічні умови вирощування кристалів.

Закомпонувати ампулу, відкачати її до 0,13 Па та відпаяти

Провести синтез вихідної речовини.

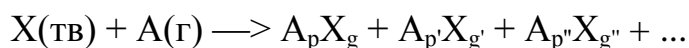
4. Провести візуально якісну оцінку одержаних кристалів.

Теоретична частина

Хімічні транспортні реакції (ХТР) – один із найбільш розповсюджених різновидів одержання кристалів за рахунок хімічних реакцій у газовій фазі. Вони використовуються для вирощування епітаксіальних плівок германію, силіцію, карбїду силіцію, сполук типу $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ і більш складних, а також монокристалів важкоплавких речовин або тих, що при плавленні

розкладаються.

Суть транспортних реакцій зводиться до наступного. При взаємодії газоподібного реагенту А з твердою, нелеткою речовиною (слугує джерелом переносу), при різних значеннях температури та парціальних тисків можуть утворюватися різні за складом та відносними концентраціями газоподібні молекули типу $A_p X_g$, тобто може здійснюватися наступна реакція:



За даних умов між різними сполуками $A_p X_g$ встановлюється деякий рівноважний стан, що характеризується певними парціальними тисками всіх газоподібних сполук. Якщо миттєво змінити температуру системи, то стан рівноваги порушиться і склад компонентів суміші зміниться. При деяких змінах температури може відбутися розклад одного із газоподібних продуктів, що супроводжується виділенням речовини Х. Для того, щоб здійснити перекристалізацію речовини Х, її розміщують в один кінець вакуумованої кварцової ампули, до якої вводиться певна (зазвичай мала) кількість газоподібного реагенту А, після чого ампулу запаюють. Ампулу розміщують у двозонну піч таким чином, щоб джерело знаходилося при температурі T_1 , а зона кристалізації при температурі T_2 . Температури T_1 і T_2 визначають так, щоб при T_1 переважно утворювалась речовина $A_p X_g$, яка, попадаючи в зону температури T_2 розпадалася б із виділенням речовини Х та газоподібного реагенту А (або інша сполука $A_{p'} X_{g'}$). Реагент А (або $A_{p'} X_{g'}$), дифундуючи по ампулі, знову попадає в зону джерела, знову утворюється газоподібна речовина $A_p X_g$, молекули якої, попадаючи в зону кристалізації, розпадаються, і т.д. Значить, мала кількість газоподібної речовини А може забезпечити перенесення та перекристалізацію досить великої кількості речовини Х.

Необхідною умовою здійснення переносу поряд із оборотністю гетерогенної реакції є зміни концентрації, що виникають внаслідок перепаду температур або тисків. Процес переносу необхідної речовини складається із трьох етапів: 1) гетерогенної реакції газоподібного транспортера з речовиною джерела; 2) переміщення газоподібної сполуки від джерела до зони росту;

3) гетерогенної реакції, в результаті якої виділяється речовина, що переноситься. Слід зауважити, що при переносі, наприклад, бінарної сполуки тільки один із її компонентів переноситься (транспортується) за рахунок оборотної газотранспортної реакції, другий же компонент може транспортуватися у вільному стані (наприклад транспорт GaAs).

Вибір гетерогенної реакції переносу здійснюється на основі загальних правил:

- транспорт речовини шляхом оборотної реакції може проходити лише у тому випадку, коли компонент конденсованої фази, що переноситься, фігурує тільки в одній частині рівняння;
- реакції, які за рівноважних умов сильно зміщені в одну або іншу сторону, не приводять до помітного переносу речовини.

Ефективність та напрямок переносу визначаються сумарною зміною вільної енергії $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Якщо ΔS мала, то напрямок переносу визначається тільки ΔH . При екзотермічних реакціях транспорт здійснюється у напрямку від більш низької до більш високої температури ($T_1 \rightarrow T_2$), а при ендотермічних – від більш високої до більш низької температури ($T_2 \rightarrow T_1$). Якщо за позитивних значень ΔH зміна ентропії ΔS має велике позитивне значення, то перенос проходить у напрямку $T_2 \rightarrow T_1$, якщо ж ΔS має достатньо велике від'ємне значення, то перенос здійснюється у напрямку $T_1 \rightarrow T_2$.

Вихід реакції тим більший, чим більша сумарна зміна вільної енергії; якщо значення констант рівноваги ($\lg K_p$) сильно змінюється при зміні температури, то вихід реакції теж повинен сильно змінюватися із зміною температури. За законом діючих мас константа рівноваги гетерогенної реакції визначається парціальними тисками газоподібних компонентів реакції. Транспорт здійснюється лише при наявності відхилень від рівноваги як біля джерела, так і біля поверхні росту. Ступінь же відхилення від рівноваги визначається температурою та значеннями парціальних тисків компонентів в обох зонах.

Розрізняють методи, в яких переміщення газу проходить за рахунок

дифузії, конвекції або ж у потоці.

Застосування методу потоку доцільно у тих випадках, коли реакція протікає з великою швидкістю і супроводжується достатньо повним виділенням речовини, яка транспортується. У методі потоку використовують порівняно нескладні установки, що передбачають зони прямої та оберненої реакцій у зону транспорту речовини при градієнті температури (рис. 123). У зону прямої реакції вносять дрібногранульовану речовину вихідної – первинної твердої фази для забезпечення якнайкращої взаємодії з нею газу-транспортера. Швидкість газового потоку у залежності від температури кристалізації та тиску газу у трубці підтримують, як правило, 2–10 л/год. Якщо ж швидкість реакції між газом-носієм та вихідною речовиною мала або ж якщо доводиться працювати при завищеній швидкості газового потоку, тоді необхідні більші кількості твердої фази та більш довгі реакційні зони. Значно менше використовують метод потоку в умовах перепаду тиску. Для цього газоподібні продукти реакції пропускають через сопло, при виході з якого рівновага зміщується у напрямку, що сприяє зворотному виділенню речовини А. Аналогічну дію викликають і добавки інертного газу.

Порядок виконання роботи

1. У процесі виконання роботи студент під контролем складува повинен виготовити кварцову ампулу діаметром 18-20 мм, довжиною 240 – 250 мм з конічним закінченням (рис.8).
2. Провести хімічну обробку внутрішньої поверхні ампули. Для цього протравити її теплою конц. HNO_3 протягом 30 хв. Після цього ретельно її промити дистильованою (5-6 разів) і бідистильованою водою. Висушити ампулу в сушильній шафі при температурі 393 К.
3. На аналітичних терезах зважити розраховану кількість вихідних речовин (міді, фосфору, сірки та купрум(I) броміду або купрум(I) йодиду) і помістити їх в ампулу, користуючись калькою.

4. Додатково розрахувати і завантажити в ампулу у якості носія CuBr (CuI) з розрахунку 20 мг/см^3 вільного об'єму ампули.
5. Провести відкачку (до $0,13 \text{ Па}$) і відпайку ампули
6. Для вирощування монокристалу скористатися робочою установкою.

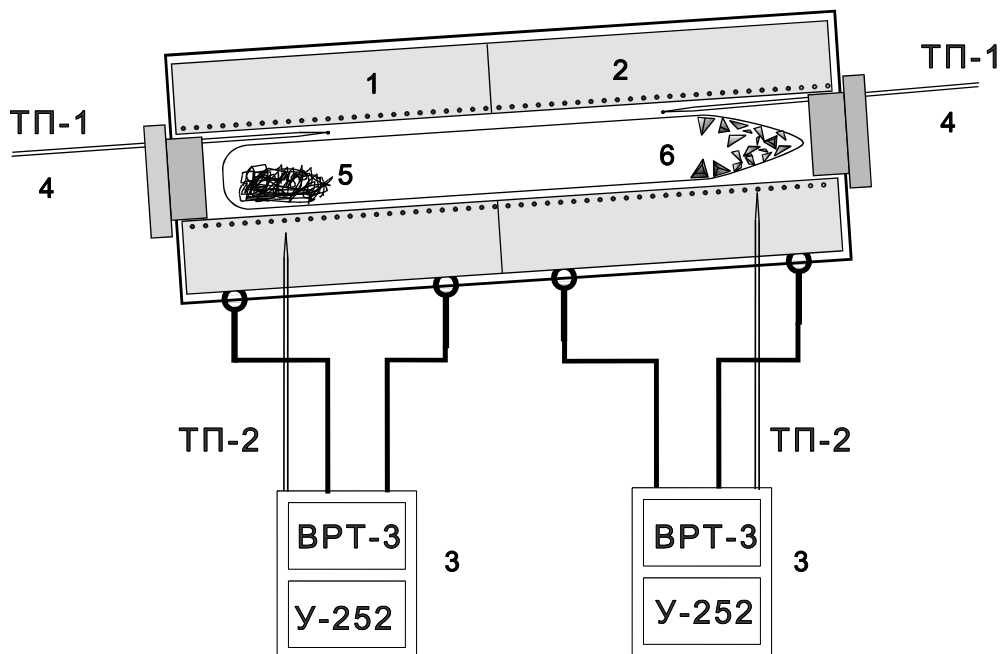


Рис. 11. Схема установки для вирощування монокристалів методом хімічних транспортних реакцій:

- 1 - гаряча зона (випаровування);
- 2 - холодна зона (кристалізації);
- 3 - електронний блок регулювання температури ВРТ-3;
- 4 - контролюючі термопари (ХА);
- 5 - шихта у зоні випаровування;
- 6 - монокристали у зоні кристалізації.

7. Провести синтез вихідної шихти. Для цього температуру в зоні 1 (рис.11) підвищувати з швидкістю $100-150 \text{ К/год}$ до 673 К . Температуру зони 2 підтримувати на $40 - 50 \text{ К}$ вищою з метою очистки ростової зони від випадкових центрів зародження. Через 24 години температуру в зоні росту понизити так, щоб в зоні випаровування (зона 1) температура була би вища від зони росту на $30-50 \text{ К}$.

8. Вивести ростову піч на робочий режим. Для цього у високотемпературній зоні печі встановити температуру 983 К (для броміду) та 1023 К (для йодиду) 943 К - 973 К в зоні кристалізації. Градієнт температур складає 30-50 К. Час вирощування: 300-360 годин. Температура низькотемпературної зони повинна бути такою, щоб градієнт в зоні кристалізації сполуки складає 2 - 4 град/мм
9. **Увага!** Приведення ростової печі до робочого режиму здійснювати в присутності викладача.
10. Перевірити осьовий розподіл температури в печі за допомогою хромель-алюмелевої термопари. Холодні кінці термопари помістити в посудину Дьюара з льодом (273 К).
11. Температурний профіль печі зобразити у вигляді графічної залежності (рис.3).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8
ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ІЗ РОЗЧИНУ

Навчальна мета: Ознайомитися з методами одержання кристалів із низькотемпературних водних розчинів (кристалізація шляхом зміни температури розчину).

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь

Студент повинен знати :

1. Основні поняття про ріст кристалів із розчинів.
2. Способи (методи) і методики вирощування кристалів із розчинів і розчинів розплавів.

Студент повинен вміти:

1. Провести синтез вихідної речовини.
2. Приготувати пересичений розчин.
3. Одержати монокристали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
4. Провести візуально якісну оцінку одержаних кристалів.

Теоретична частина

Під кристалізацією із розчинів розуміють ріст кристалу сполуки, хімічний склад якої помітно відрізняється від хімічного складу вихідної рідкої фази. Найбільш поширеним розчинником є вода. Розчинниками можуть бути багатокомпонентні водні або неводні розчини і, на кінець, розплави яких-небудь інших хімічних сполук. У залежності від температури процесу і хімічної природи розчинника розрізняють процеси вирощування із

низькотемпературних водних розчинів (як правило, при температурах не вище 80-90°C), перегрітих водних розчинів (гідротермальний метод, температура до 800°C), сольових розплавів (методи кристалізації із розчину в розплаві, температури кристалізації, як правило, не перевищують 1200-1300°C, але інколи досягають 1500°C).

Кристалізація із розчинів є, очевидно, найбільш поширеним способом вирощування кристалів. До неї звертаються при вирощуванні речовин, що плавляться інконгруентно, або речовин, що розкладаються при температурах нижче точки плавлення, або таких, що мають декілька високотемпературних поліморфних модифікацій. Часто ці методи є перспективними і в тих випадках, коли вищезгадані обмеження відсутні. Зумовлено це відносною простотою апаратури, високою якістю кристалів, вирощених із розчинів, можливістю широкого варіювання умов кристалізації – температури, складу кристалізаційного середовища, типу домішок і т.д. Не менш важливо, що ріст кристалів здійснюється, як правило, при температурах набагато нижчих за їх температуру плавлення, і тому кристали позбавлені багатьох дефектів, властивих зразкам, одержаних із розплаву.

Є різні варіанти вирощування кристалів із низькотемпературних водних розчинів. Одним із них є кристалізація шляхом зміни температури розчину. В цьому способі пересичення створюється за рахунок пониження температури в зоні кристалу, який вирощується, і може бути досягнуто поступовим пониженням температури в усьому об'ємі кристалізатора, як правило, здійснюється протягом усього циклу вирощування.

Найпростішою ілюстрацією цього методу є кристалізація в замкнутій посудині.

а) Метод закритої склянки (рис.12).

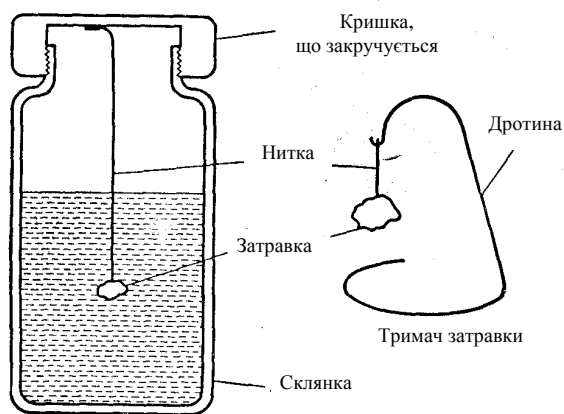


Рис. 12. Вирощування кристалів у закритій склянці

Насичений розчин нагрівають до температури дещо вищої за температуру насичення і виливають у склянку з кришкою, що закручується. На кришці розміщується закріплена до нитки затравка.

б) Метод випаровування у ексикаторі (рис.13). Посудину з пересиченим розчином поміщають в ексикатор, на дні якого знаходиться речовина, що поглинає воду (H_2SO_4 , $CaCl_2$, силікагель).

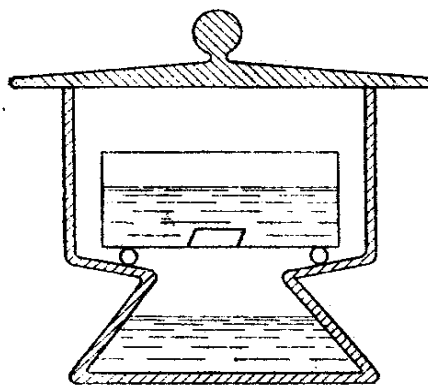


Рис. 13. Вирощування кристалів із розчину в ексикаторі.

В ексикаторі розчин випаровується набагато швидше, а домішки в розчин не попадають.

в) розчин, насичений при температурі вище кімнатної, заливають в кристалізатор, який герметично закривається. Попередньо розчин перегрівають трохи вище температури насичення, щоб попередити спонтанну кристалізацію в момент наповнення розчином кристалізатору. В розчин підвішують

затравочний кристал, і кристалізатор поміщають у водяний термостат, температура якого понижується по заданій програмі (рис. 14). Зазвичай затравкою служать кристали тієї ж речовини, що підлягає вирощуванню, або (рідше) інші кристалічні речовини.

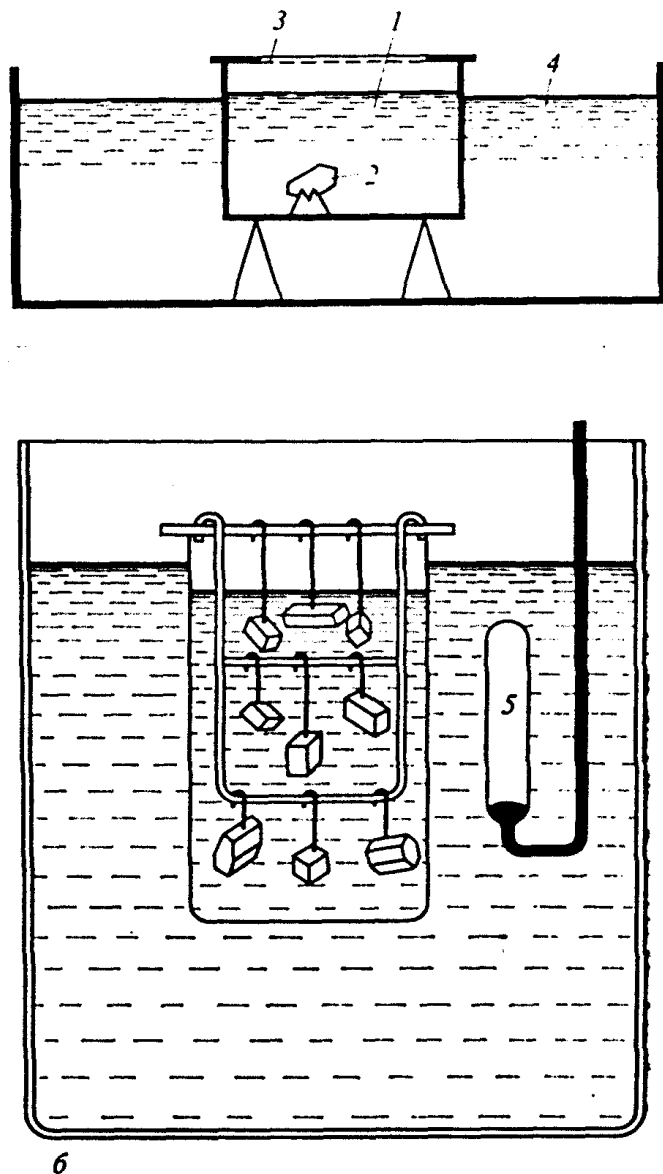


Рис. 14. Схема кристалізації в замкнутій посудині (а) і вирощування кристалів повільним охолодженням насиченого розчину в газонагрівному кристалізаторі Море (б)

- 1 - розчин; 2 - кристал, що росте; 3 - скляна кришка;
4 - термостатична рідина; 5 - регулятор температури

У іншому варіанті кристалізатор поміщають у термостат, в якому регулюється температура (рис. 15).

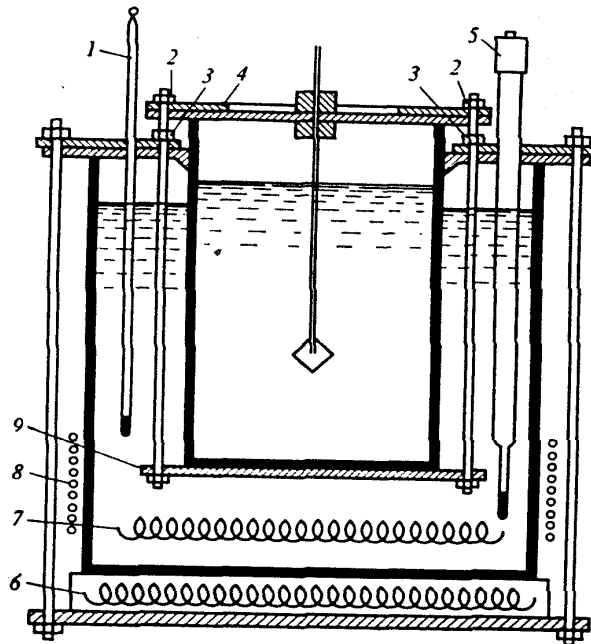


Рис. 15. Схема установки для вирощування кристалів методом зміни температури розчину.

1 - термометр; 2 - гвинти для закріплення кришки; 3 - гвинти для регулювання положення підставки в термостаті; 4 - кришка; 5 - терморегулятор; 6 - 8 - різні варіанти розташування нагрівачів; 9 - підставка для кристалізатора.

Точність регулювання температури в процесі дослідів складає $+ 0,005^{\circ}\text{C}$.

Питання для самопідготовки

Фізико-хімічні основи вирощування кристалів із розчинів (термодинамічні умови і класифікація методів), механізм росту із розчинів. Вирощування кристалів із низькотемпературних водних розчинів. Методи вирощування кристалів із розчинів у високотемпературних розплавах (розчин у розплаві) (випарювання леткого компонента у розчині, направлена кристалізація пересичених розчинів-розплавів, градієнтна зонна плавка).

Експериментальна частина

Завдання:

1. Із низькотемпературного водного розчину одержати монокристал однієї із сполук: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (для приготування розчину може бути використаний реактив заводського виробництва марки “х.ч.” або “ос.ч.”).
2. Одержані кристали помістити у чисту скляну або кварцову ампулу, яку вакууму вати і запаяти.

Обладнання та матеріали:

Термостійкі колби і стакани для приготування розчинів, мірний циліндр або мензурка, бюретка, піпетка, скляна лійка, скляні палички, лопатка, ступка з пестиком, термометр, калька, різноважки, ваги аналітичні або технічні, кристалізатор із кришкою, термостат, вода дистильована, вихідні солі, затравочні кристали, скляні або кварцові ампули.

Порядок виконання роботи

1. У процесі виконання роботи студент повинен підготувати посуд (стакани, кристалізатор і ін. мають бути ретельно промиті дистильованою і бідистильованою водою).
2. Користуючись довідковими даними або за кривими розчинності визначити розчинність даної солі (в г на 100 г розчинника H_2O). Довідкові дані, як правило, показують розчинність безводних речовин. Якщо реактив кристалогідрат, то для визначення кількості речовини необхідної для приготування розчину, треба враховувати присутність кристалізаційної води.

Перерахунок концентрації безводної солі на еквівалентну розчинність водної солі проводять за формулою (г водної солі / 100 г розчинника):

$$S_{кр} = \frac{100 \cdot M_{кр} \cdot S_{б.с.}}{100 \cdot M_{б.с.} - 18 \cdot n \cdot S_{б.с.}}$$

$S_{кр}$ – розчинність кристалогідрату;

$S_{б.с.}$ – розчинність безводної солі;

$M_{кр}$ – молекулярна маса кристалогідрату;

$M_{б.с.}$ – молекулярна маса безводної солі;

n – число молекул води у формулі солі.

3. Приготувати розчин, дотримуючись наступної послідовності операцій:

- відміряти об'єм розчинника. При цьому користуються мірним посудом: при невеликих об'ємах розчинника – бюреткою, при великих об'ємах – мензурками, мірними циліндрами або стаканами. Для вимірювання малих кількостей рідини користуються піпетками;

- вихідну речовину розтирають в ступці і зважують. Зважування проводять на аналітичних або технічних терезах.

- речовини засипають в колбу з розчинником, попередньо нагрітим до температури на 10-20°C вище передбачуваної температури насичення. Розчин витримують при цій температурі, щоб прискорити процес розчинення. Щоб запобігти перегріву розчину, колбу при нагріванні поміщають у водяну баню. Колбу з розчином при розчиненні тримають закритою.

4. Не даючи розчину охолонути, його фільтрують через фільтрувальний папір або чисту ганчірку в кристалізатор.

5. Попередньо готують затравку випаровуванням розчину на годинниковому склі або чашці Петрі.

6. Для вирощування кристалів користуються установками, зображеними на рис. 12-15.

7. Після проведення процесу обережно виймають кристал із розчину і просушують фільтрувальним папером. (можна облили рідиною, що не змішується з водою, наприклад, гептаном).

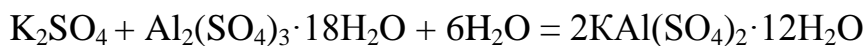
8. Сухий кристал поміщають у чисту скляну або кварцову ампулу, відкачують і запаюють.

Увага! Процес проводити в чистому приміщенні. Кристалізатори розміщувати далеко від окислювальних приладів, джерел пороху і вібрацій.

Одержання кристалів $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Прилади і реактиви: K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ кристалічний, ваги аналітичні, різноважки, стакани, калька вода дистильована.

Виконання роботи:

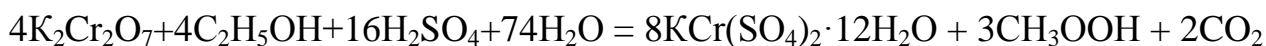


Зважити 1,74 г калій сульфату і 6,66 г алюміній сульфату. В два хімічні стакани налити дистильованої води, в один – 7 мл, в другий – 6 мл. Закрити стакани годинниковим склом і нагріти до кипіння. Розчинити в першому стакані K_2SO_4 , в другому - $Al_2(SO_4)_3$. Гарячі розчини злити (в стакан з K_2SO_4) і розмішати. При неперервному і швидкому перемішуванні випадають дрібні кристали. Кристали відфільтровують на лійці Бюхнера, висушити між листками фільтрувального паперу і залишити деякий час на повітрі.

Одержання кристалів $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Прилади і реактиви: бюкс, стакан об'ємом 100 мл, циліндри 10 мл і 100 мл, фільтрувальний папір, лійка Бюхнера, термометр, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/см³), спирт етиловий.

Виконання роботи:



Розрахувати об'єм 80 % етилового спирту ($\rho=0,91$ г/см³) необхідний для відновлення 10 г $K_2Cr_2O_7$. Зважити 10 г $K_2Cr_2O_7$ розчинити в 35-40 мл H_2O . Потім до розчину додати 9 мл концентрованої H_2SO_4 , помішуючи. Стакан охолодити. До одержаного холодного розчину долити спирт (взяти в надлишку

2 мл), перемішати скляною паличкою. Слідкувати, щоб температура не піднімалася вище 40 °С (контролювати термометром). Фіолетово-зелений розчин залишити кристалізуватися на добу при кімнатній температурі. Одержані кристали відфільтрувати на лійці Бюхнера, просушити між листками фільтрувального паперу.

Рекомендована література:

1. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. МГУ, 1980. – 356с.
2. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. М.: Недра, 1968. – 534 с.
3. Петров А.Г. и др. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983, - 198 с.
4. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. Ужгород Вид. “Закарпаття”, 2002. – 243с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

**СИНТЕЗ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НАДПРОВІДНОЇ КЕРАМІКИ В
СИСТЕМАХ Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O АБО Y-Ba-Cu-O**

Навчальна мета: ознайомитися з методикою керамічного синтезу надпровідникових матеріалів.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь

Студент повинен знати :

1. Загальні відомості про явище надпровідності.
2. Методи синтезу ВТНП матеріалів.
3. Питання екологічної безпеки при синтезі та дослідженні ВТНП-керамік.

Студент повинен вміти:

1. Провести розрахунок наважок вихідних компонентів.
2. Підібрати технологічний режим синтезу і провести синтез.

Теоретична частина

У ВТНП-кераміці із заданими експлуатаційними характеристиками недопустима присутність навіть слідів реагентів або проміжкових фаз, що перешкоджають утворенню міжкристалічних контактів і не сприяють дотримувannya оптимальних структурно-чутливих властивостей. Намагаючись задовольнити цим вимогам, при синтезі ВТНП використовують практично всі традиційні методи одержання технічної кераміки (керамічний синтез, синтез із застосуванням хімічної гомогенізації, що відповідно включає золь-гель технологію, співосадження, розпорозувальну сушку, кріохімічну технологію).

Найчастіше полікристалічні матеріали з ВТНП властивостями одержують по керамічній технології, яка включає такі основні технологічні операції: подрібнення та змішування вихідних речовин, термічну обробку одержаної суміші, формування і спікання.

Найбільш відповідальною операцією з точки зору однорідного розподілу компонентів або фаз по об'єму матеріалу є змішування вихідних речовин. Для збільшення ступеня змішування і підвищення гомогенності ВТНП-матеріалу використовують мокре подрібнення (найчастіше з використанням ізопропілового або метилового спиртів). Це дозволяє збільшити рухливість частинок і зменшити міцність контактів між ними. Контакт з перевідними середовищами теж повинен бути обмеженим: довготривале подрібнення (>16 год.) приводить до погіршення властивостей кераміки незалежно від середовища. Важливим є матеріал подрібнюючи тіл: найкращим є кулі із стабілізованого ZrO_2 .

Умови спікання (швидкість нагріву, температура і час) детально підбирають для кожного конкретного порошку.

Обов'язковим заключним етапом спікання є окиснювальний відпал, який бажано проводити в потоці диоксигену.

Керамічний метод простий, універсальний, технологічний і практично не має обмежень: в принципі може бути використаний для одержання найбільш складних високотемпературних композицій. Однак, має недоліки термодинамічного і кінетичного характеру, що є причиною низької відтворюваності експлуатаційних властивостей ВТНП – матеріалів. Перші пов'язані із різними термодинамічними властивостями індивідуальних оксидів і солей, другі – з неминучістю утворення проміжкових фаз, сегрегацією компонентів, наявністю реакційної поверхні розділу.

Питання для самопідготовки

Історія розвитку наукових досліджень в галузі синтезу надпровідної кераміки. Загальні відомості про надпровідність. Шляхи пошуку матеріалів з необхідними електричними та механічними параметрами, створення композицій із зменшеним вмістом благородного металу. Синтез нових сполук без вмісту дорогоцінних металів. Фазові рівноваги в системі Y_2O_3 -BaO-CuO. Структура надпровідної фази $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Киснева нестехіометрія сполук типу 1:2:3. Валентний стан міді та кисню в надпровідній кераміці. Методи синтезу високотемпературних надпровідників. Керамічний синтез (оксиди, солі РЗЕ, міді, барію). Синтез із застосуванням хімічної гомогенізації (солі РЗЕ, міді, барію). Плазмохімічна технологія. Кріохімічна технологія, співосадження, золь-гель технологія, розпилювальна сушка.

Вимоги, що ставляться до надпровідного матеріалу. Можливі сфери практичного використання високотемпературного надпровідного (ВТНП) матеріалу на оксидній кераміці.

Експериментальна частина:

Завдання:

Методом керамічного синтезу одержати одну з ВТНП-керамік: $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Ca_2Sr_2Cu_3O_{8-x}$ або $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Обладнання та матеріали:

Однозонна електрична піч опору, термопара (хромель-алюмель або платина-платина(родій)), мілівольтметр, регулятор температури.

Терези аналітичні, агатова ступка та відповідний пестик, алундовий тигель, калька, шпатель.

Оксиди бісмуту(III), свинцю(II), міді (II), ітрію(III), барію(II), пероксид барію, нітрати ітрію, барію, міді (II), кальцію, стронцію.

Деякі фізико-хімічні характеристики бінарних фаз в системах Y_2O_3 -BaO-CuO та Bi_2O_3 -PbO-CaO-SrO-CuO:

Для оксидів, що утворюють ВТНП-фази, характерні високі температури плавлення. Зокрема, PbO плавиться при 1159 К, BaO – 2196 К, Y_2O_3 – 2686 К, оксиди стронцію і кальцію плавляться при температурах, вищих за 2700 К. Найбільш легкоплавкими серед цих оксидів є Bi_2O_3 (1093 К). Отже, синтез ВТНП-фаз, наприклад, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ неможливо здійснити при температурі нижчій за 873 К, навіть створивши для дифузії велику реакційну поверхню, наприклад, застосовуючи тонко подрібнені порошки і механічне ущільнення реакційної суміші в таблетки.

Методика експерименту і порядок виконання роботи:

Із існуючих методів синтезу ВТНП фаз керамічний синтез є найбільш доступним і простим в технологічному плані, хоча і має певні недоліки.

Перш ніж приступити до синтезу ВТНП-фази цим методом, відмітимо деякі найбільш загальні закономірності, притаманні керамічному методу синтезу на прикладі синтезу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

При використанні R_2O_3 (R-Y або рідкоземельний елемент), CuO та $BaCO_3$ твердофазна взаємодія ускладнюється високою термічною стійкістю карбонату барію, який стійкий в індивідуальному стані на повітрі до 1450°C. Однак, температура твердофазового синтезу обмежується інконгруентним плавленням, що у випадку $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ проходить в інтервалі температур 975-1010 °C. Тому для повного зв'язування $BaCO_3$ і утворення фази складу 1:2:3 проходять довготривалий відпал реакційної суміші при 950 С. Не дивлячись на це, окремі результати хімічного аналізу синтезованого $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ вказують на наявність в ньому до 4% $BaCO_3$. При більш низьких температурах (менше 800 °C) утворення $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ із вищезгаданих сумішей взагалі не проходить.

З метою усунення термодинамічних та кінетичних труднощів на шляху утворення надпровідних фаз застосовують спроби використати в якості вихідних компонентів BaO, BaO_2 , SrO, CaO замість відповідних карбонатів.

Наприклад, якщо синтез ВТНП-фази $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ із оксидів ітрію, міді та карбонату барію проводять протягом 12 годин при $950\text{ }^\circ\text{C}$ з декількома проміжковими помолами, то при заміні $BaCO_3$ на BaO_2 - протягом 2-х годин без проміжкових помолів. Однак, ці реактиви не мають вагової форми внаслідок неконтрольованого поглинання вуглекислого газу та води (в тому числі і на стадії синтезу).

Нарешті відмітимо, що в керамічному синтезі перехід від механічної суміші оксидів до відповідних сумішей солей або гідроксидів сприяє утворенню однофазних продуктів. Тому часто в якості вихідних компонентів використовують $La(OH)_3$, $Y(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ та інші.

Синтез ВТНП-фази складу $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Ca_2Sr_2Cu_3O_{8-x}$

На I етапі необхідно:

1. Розрахувати необхідні для проведення синтезу (20-40 г продукту) кількості вихідних речовин (Bi_2O_3 , PbO , $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$).
2. Зважити необхідні кількості Bi_2O_3 , PbO , $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ на аналітичних вагах.
3. Розтерти компоненти в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і добре перемішати.
4. Помістити суміш вихідних компонентів в алундовий тигель.
5. Алундовий тигель розмістити усередині електричної печі для синтезу. Поруч з тиглем закріпити хромель-алюмелеву або платинову термопару для контролю температури.
6. Синтез здійснювати в наступному температурному режимі:
 - підняти температуру в печі до $500\text{ }^\circ\text{C}$, витримати 6 год.;
 - підняти температуру до $800\text{ }^\circ\text{C}$, витримати 6 год.;
 - довести температуру в печі до $840\text{ }^\circ\text{C}$, витримати 48 год. і охолодити в температурі виключеної печі.

На другому етапі необхідно:

1. Одержану спечену масу добре розтерти в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану.
2. Порошок помістити в тигель, закрити кришкою і поставити в піч для проведення завершального твердофазного синтезу.
3. Піднімати температуру в печі із швидкістю 100 °С/год до досягнення 840-845 °С. При цій температурі провести витримку протягом 48 год.
4. Провести охолодження печі до кімнатної температури з швидкістю 5-10 °С/год.
5. Ретельно розтерти одержану речовину в агатовій ступці; вона може бути використана для виготовлення взірців-таблеток.
6. Після синтезу провести ідентифікацію ВТНП-фази методом рентгенівського фазового аналізу

Режими синтезу на I і II етапах показати у вигляді графічної залежності (по ординаті відкладати температуру, а по абсцисі - час). Здати синтезовану речовину викладачеві.

Одержання ВТНП-фази складу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ може здійснюватися за двома методиками керамічного синтезу:

За однією із них необхідно:

1. Розрахувати необхідні для одержання приблизно 20 г продукту кількості $BaCO_3$, Y_2O_3 та CuO і відважити їх на аналітичних вагах.
2. Компоненти розтерти в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і добре перемішати.
3. Помістити суміш вихідних компонентів в алундовий тигель.
4. Алундовий тигель розмістити всередині електричної печі для синтезу. Поруч з ним для контролю температури закріпити хромель-алюмелеву або платинову термопару.

5. Піднімати температуру в печі із швидкістю 100 °/год до 850 °С і витримати суміш при цій температурі не менше 24 годин.
6. Охолодити тигель в режимі виключеної печі.
7. Одержану спечену масу ретельно розтерти в агатовій ступці, помістити в алундовий тигель і внести у нагріту до 950 °С піч, де витримати її 2 год.

При проведенні синтезу *по другій методиці* пункти 1-4 першої методики повторюються, а далі:

Суміш вихідних компонентів вносять в піч для синтезу, попередньо уже нагріту до 950 °С, витримують її там протягом 2-6 год, потім загартовують, роздрібнюють. Таку операцію повторюють тричі.

Після синтезу ВТНП-фази складу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ слід провести її ідентифікацію рентгенівським фазовим аналізом. Врахувати, що згадана фаза може кристалізуватися в двох модифікаціях – тетрагональній і ромбічній.

Режим синтезу оформити у вигляді графічної залежності температура-час. Здати синтезовану речовину викладачеві.

При виконанні роботи необхідно прийняти до уваги наступне:

Дуже часто обов'язковим заключним етапом спікання є окиснювальний відпал, який здійснюється переважно в потоці кисню. Хоч параметри дифузії кисню, які визначають швидкість окиснення, не вивчені, однак відомо, що цей процес протікає досить швидко і залежить від густини взірців. Для таблеток незначних розмірів можна обмежитися повільним (100 град/год) пониженням температури до 350 °С, тоді як окиснення взірців великих розмірів з великою густиною потребує ізотермічного відпалу при цій температурі протягом декількох годин. Такий відпал у певній мірі впливає на підвищення температури переходу фази у надпровідний стан.

Рекомендована література:

1. Грабай И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела (под ред. Акад. Ю.Д. Третьякова). 1988. Т.6. - 141 с.
2. А.П. Можakov, В.И. Першин, В.П. Шабатин. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Ж-л Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. 1989. Т.34. №4. - С.504-508.
3. И.С. Шаплыгин, В.Б. Лазарев. Сверхпроводящая керамика. Сер. Химия. М.: «Знание», 1989. С.47.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

**ОДЕРЖАННЯ ТОВСТОПЛІВКОВИХ ПОКРИТЬ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ (ВТНП)**

Навчальна мета: ознайомитися з методиками товстоплівочних покриттів.

Місце проведення: Лабораторія кафедри неорганічної хімії.

Базовий рівень знань та вмінь

Студент повинен знати :

1. Фізичні і хімічні методи та методики одержання плівок і покриттів.
2. Умови осадження плівок ВТНП.

Студент повинен вміти:

1. Виготовити робочі розчини нітратів відповідних металів.
2. Виготовити суспензію відповідного складу.
3. Провести технологічний процес одержання товстоплівочного покриття.

Теоретична частина

Високотемпературні надпровідники знайдуть практичне використання в першу чергу у вигляді тонких плівок і покриттів. Це пов'язано з тим, що цілий ряд досліджень фізичних характеристик матеріалу, встановлення механізму надпровідності ВТНП зручніше, а іноді необхідно проводити на плівках. Дослідження анізотропії характеристик проводять на монокристалічних (епітаксіальних) плівках ВТНП, якісні монокристалічні плівки ближчі до ідеального кристалу, ніж більшість існуючих монокристалів. Саме на плівках були досягнуті рекордні поки що значення граничних параметрів ВТНП (густина критичного струму, коефіцієнта відбивання в певних спектральних інтервалах і ін., на плівках легше забезпечити відвід тепла).

Дослідження стабільності також зручніше проводити на плівках.

Сьогодні розробляються і вивчаються плівочні елементи із ВТНП, що служать основою для надпровідної електроніки. Це різні структури, інтерферометри, приймачі випромінювань різного струму, стрічкові резонатори тощо.

Для одержання плівок і покриттів використовують різні фізичні і хімічні методи. Кожен із методів має свої переваги і недоліки, але одержання плівок високої якості завжди пов'язано з вирішенням двох основних проблем:

- а) досягненням стехіометричного складу, що дозволяє перешкодити росту інших фаз;
- б) виключенням взаємної дифузії матеріалів підкладки і плівки.

Питання для самопідготовки

Вихідні речовини для одержання товстоплівочних покриттів ВТНП в системах Bi-Ca-Sr-Cu-O, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O та Y-Ba-Cu-O, їх підготовка.

Класифікація методів одержання плівок та покриттів ВТНП.

Фізичні методи:

Термічне випаровування. Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ). Електронно-променеве випаровування (ЕПВ). Катодне напилення, лазерне напилення. Умови осадження плівок ВТНП.

Хімічні методи:

Хімічне осадження плівок з парової фази. Піроліз аерозолів. Можливі механізми осадження на підкладку при піролізі аерозолів. Термоліз карбоксилатів. Метод золь-гель. Трафаретний друк.

Схема установки для одержання товстоплівочних покриттів ВТНП матеріалів методом термічного розкладу нітратів. Підкладки, що використовуються для одержання плівок та товстоплівочних покриттів ВТНП.

Експериментальна частина:

Завдання:

Одержати товстоплівочні покриття одного із вказаних складів:

Для виконання роботи слід використовувати один з двох приведених нижче методів:

- 1) термічний розклад нітратів відповідних металів на гарячій поверхні підкладки;
- 2) осадження ВТНП-матеріалу на підкладку із суспензії відповідного складу.

Обладнання та матеріали:

Установка для одержання товстоплівочних покриттів (ВТНП) матеріалів методом термічного розкладу нітратних розчинів (схема установки приведена на рис. 1), однозонна електрична піч опору, термопара (хромель-алюмель або платино-платино/родієва), мілівольтметр, регулятор температури, керамічна підкладка з оксиду алюмінію або виробничої кераміки, що містить Al_2O_3 (94,4 %), SiO_2 (2,76 %), MnO (2,35 %), Cr_2O_3 (0,49 %).

Нітрат кальцію, нітрат стронцію, нітрат барію, нітрат ітрію (III) або оксид ітрію (III), нітрат бісмуту (III), оксид міді (II), концентрована азотна кислота, колби конічні (Ерленмеєра), стакани скляні, палички скляні, лійки, фільтрувальний папір, дистильована вода, пластинка із нержавіючої сталі, балон з киснем, пензель для нанесення суспензії.

Методика експерименту і порядок виконання роботи:

По першому методу необхідно:

1. Підрахувати кількості нітратів металів, необхідні для виготовлення вихідного нітратного розчину (виходячи із складу, що запропонований викладачем).
2. Виготовити необхідний нітратний розчин, для чого:
 - одержати нітрат міді шляхом розчинення оксиду міді (II) в гарячій азотній кислоті;
 - перевести в розчин розраховані кількості нітратів інших металів.

Процес розчинювання здійснювати при постійному перемішуванні розчину та незначному нагріванні (323-333 К). З метою уникнення гідролізу нітрату бісмуту (III) розчин необхідно підкислювати азотною кислотою. Правильно виготовлений розчин нітратів має голубувато-зелений колір.

3. В бюретку (1) з'єднану з форсункою (4) /вибір форсунки здійснюється за рекомендацією викладача/ (див. рис. 1) при закритому крані налити водний розчин нітратів (2).

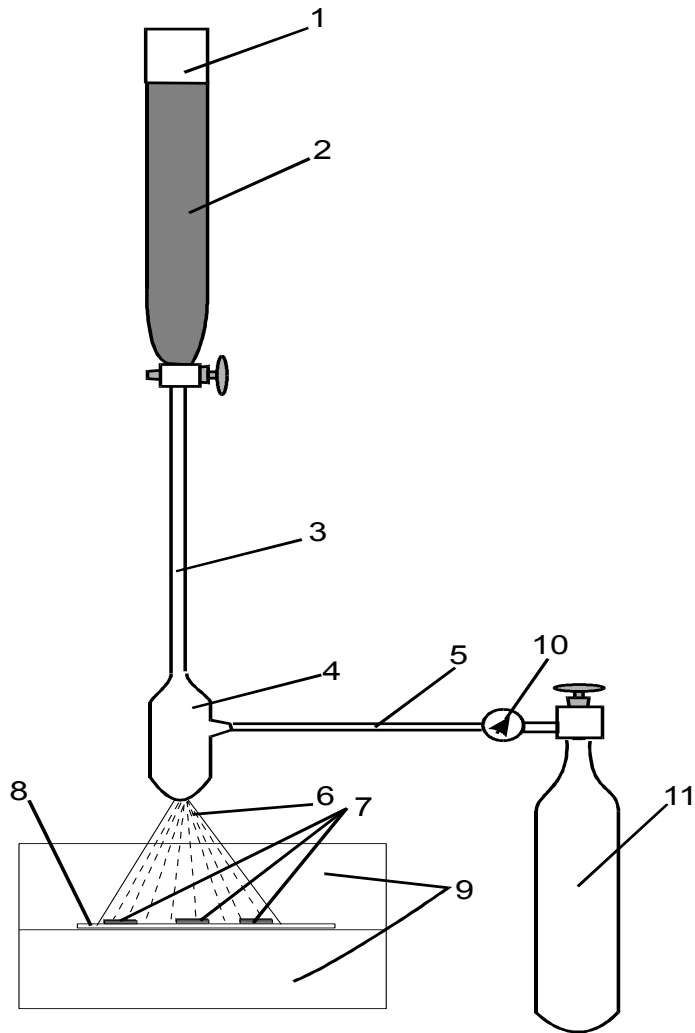


Рис. 16. Схема установки для одержання товстоплівкових покриттів ВТНП - матеріалів методом термічного розкладу нітратних розчинів.

- 1 - бюретка; 2 - водний розчин відповідних нітратів; 3 - полівінілова трубка; 4 - форсунка з тefлону; 5 - гумовий шланг; 6 - високодисперсний струмінь; 7 - керамічні підкладки; 8 - пластинка з нержавіючої сталі; 9 - електрична піч опору; 10 - редуктор; 11 - балон із киснем.

4. Попередньо промиту та знежирену керамічну підкладку (7) на сталій пластині (8) помістити в електричну піч опору (9) так, як це показано на рисунку 1.
5. Нагріти підкладку до температури 823 К і відкрити піч (9).
6. Обережно відкрити кран бюретки (1) та вентиль кисневого балона (10). При цьому розчин нітратів по трубці (3) попадає в форсунку (4) і під тиском кисню з балону (10) створює високодисперсний струмінь (6), що попадає на гарячу підкладку (7).
7. Після рівномірного нанесення струменя суміші нітратів на підкладку, піч (9) закрити і піднімати температуру печі із швидкістю 50 К/год до температури відпалу. Температура відпалу для взірця складу (II) – 1093 К, а для (III) – 1103 К. Час відпалу – 2-4 години.
8. Охолоджувати піч до кімнатної температури в програмному режимі із швидкістю 5 К/год.
9. Одержане товстошарове покриття ВТНП-матеріалу здати викладачеві.

По другому методу необхідно:

1. Провести синтез ВТНП-фази вказаного викладачем складу згідно методики, описаній в лабораторній роботі № 3.
2. Синтезовану ВТНП-фазу ретельно розтерти в агатовій ступці, потім весь час, перемішуючи, добавляти до неї ацетон до одержання кашоподібної суспензії.
3. Нанести тонкий шар суспензії (можна пензлем) на підкладку.
4. Після попереднього просушування (при 323-343 К) помістити підкладку з нанесеним шаром ВТНП-фази в попередньо нагріту до 923 К піч і витримувати її там протягом 15-20 хвилин.
5. Далі термічну обробку здійснювати так, як це описано в пунктах 7,8 першого методу.
6. Одержане товстошарове покриття ВТНП-матеріалу здати викладачеві.

7. Описати відповідний технологічний процес одержання товстошарового покриття ВТНП-матеріалу в робочому зошиті. Навести необхідні розрахунки. Зарисувати схему установки (рис.1).

Рекомендована література:

1. Крауль А.Р.. Химические методы получения пленок и покрытий ВТСП // Ж-л Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева// 1989. Т.34. №4. С.492-503.
2. Головашкин А.И.. Методы получения пленок и покрытий из высокотемпературных сверхпроводников // Ж-л Всесоюз. Хим. Общества им Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. №4. – С.481-491.
3. Грабай И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела (под ред. акад. Ю.Д. Третьякова). 1988. Т.6. - 141 с.

ЗМІСТ

	стор.
Вступ	3
Лабораторна робота № 1 Одержання та вимірювання вакууму	4
Лабораторна робота № 2 Прямий однотемпературний синтез бінарних напівпровідників у замкнутому об'ємі	11
Лабораторна робота № 3 Синтез бінарних галогенідів у двосекційній ампулі	18
Лабораторна робота № 4 Очистка кадмій йодиду (кадмію, тетраброміду телуру, тетраїодиду телуру) методом вакуумної сублимації	21
Лабораторна робота № 5 Очистка функціональних матеріалів методом зонної плавки	28
Лабораторна робота № 6 Одержання монокристалів із розплаву	32
Лабораторна робота № 7 Одержання монокристалів методом хімічних транспортних реакцій	39
Лабораторна робота № 8 Одержання монокристалів із розчину	45
Лабораторна робота № 9 Синтез високотемпературної надпровідної кераміки в системах Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O або Y-Ba-Cu-O	54
Лабораторна робота № 10 Одержання товстоплівкових покриттів високотемпературних надпровідників (ВТНП)	62