

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

Е.Ю. Плотникова

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ:
ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Утверждено учебно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2017

УДК 621.382(075.8)
ББК 31.233я7
П 395

Плотникова Е.Ю. Материалы электронной техники: проводники, полупроводники и диэлектрики. Лабораторный практикум: учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (3,0 Мб) / Е.Ю. Плотникова. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 МГц и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

В учебное пособие включены лабораторные работы по изучению основных типов кристаллических структур твердых тел, определению индексов Миллера, расчету плотности упаковок различных типов кристаллических структур и определению ретикулярной плотности плоскостей и направлений в кристаллах, по изучению основных закономерностей, используемых при анализе диаграмм фазовых равновесий двухкомпонентных систем. В приложении содержатся диаграммы состояния, необходимые для численных расчетов. Приведены контрольные вопросы и библиографический список.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника» (направленность «Микроэлектроника и твердотельная электроника»), дисциплине «Материалы электронной техники».

Ил. 12. Табл. 7. Библиогр.: 6 назв.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза

Рецензенты: кафедра физики полупроводников
и микроэлектроники Воронежского государственного
университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат.
наук, проф. Е.Н. Бормонтов);
д-р техн. наук, проф. А.В. Строгонов

© Плотникова Е.Ю., 2017
© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», 2017

ВВЕДЕНИЕ

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и освоением новых материалов. Именно материалы стали ключевым звеном, определяющим успех многих инженерных решений при создании сложнейшей электронной аппаратуры. Поэтому изучению материалов электронной техники в вузах отводится значительное место, так как специалистам необходимы знания о закономерностях поведения материалов в различных условиях эксплуатации.

Целью изучения курса «Материалы электронной техники» является формирование знаний по классификации, назначению и применению материалов электронной техники, физической сущности процессов, определяющих свойства материалов, технологии получения и методов контроля их свойств.

В лабораторном практикуме изучаются такие аспекты материалов электронной техники, как их структура кристаллической решетки, координационное число и их связь с электрофизическими свойствами. Рассматриваются принципы расчета плотности упаковки кристаллической решетки. Изучаются твердые растворы, химические соединения и механические смеси. Проводятся расчеты диаграмм состояния двойных сплавов – изучаются правило фаз Гиббса и принцип построения диаграмм состояния, образующих механические смеси: а) чистых компонентов; б) неограниченные твердые растворы; в) ограниченные твердые растворы и эвтектику; г) перитектику; д) химические соединения; е) сплавы с полиморфным превращением. Рассматривается принцип применения правила рычага для двухкомпонентных систем.

ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Кристаллическая структура твердых тел. Индексы Миллера

Периодичность структуры является наиболее характерным свойством кристаллов. В периодической решетке всегда можно выделить **элементарную ячейку**, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего кристалла. Образование каким-либо элементом или соединением определенной пространственной решетки в основном зависит от размеров атомов и электронной конфигурации их внешних оболочек.

Геометрически возможны лишь 14 различных пространственных решеток, получивших название решеток Бравэ и являющихся основой семи кристаллических систем (сингоний), приведенных в табл. 1 и на рис. 1. Если атомы расположены только в вершинах элементарной ячейки, то решетка называется **примитивной** или **простой**. Если атомы есть и на гранях или в объеме ячейки, то решетка будет сложной (например, базо-, объемо- и гранецентрированной). Семь сингоний дают решетки с простой элементарной ячейкой. Решеток со сложной ячейкой тоже семь, поэтому всего 14 видов решеток Бравэ.

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов — монокристаллов или состоять из совокупности большого числа мелких кристалликов (зерен).

В случае поликристалла в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела регулярное расположение частиц нарушается.

Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств. В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной об-

работки могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллов.

Таблица 1

Пространственные решетки кристаллических систем

Кристаллическая система	Пространственная решетка	Соотношение между осями углами осями единицами
1. Триклинная	I – простая	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. Моноклинная	II – простая III – базоцентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая или орторомбическая	IV – простая V – базоцентрированная VI – объемноцентрированная VII – гранецентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональная	VIII – простая	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
5. Тригональная	IX – простая (ромбоэдрическая)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
6. Тетрагональная	X – простая XI – объемноцентрированная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7. Кубическая	XII – простая - объемноцентрированная XIV – гранецентрированная	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

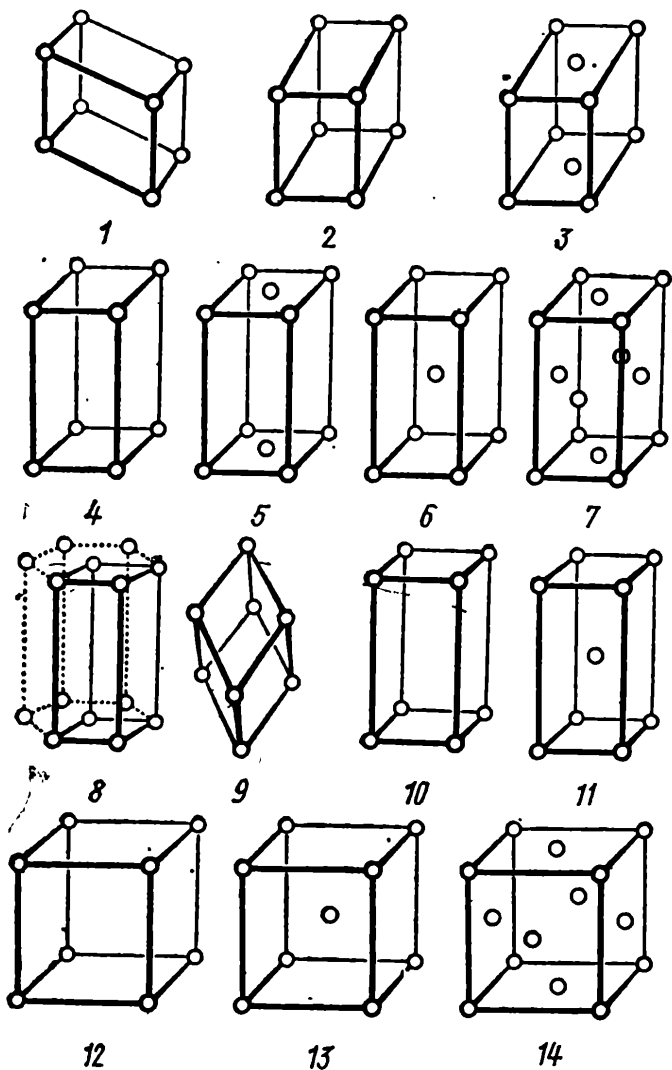


Рис. 1. Решетки Бравэ

Так как монокристаллы анизотропны, то при определении электрических, механических и других свойств необходимо указывать расположение кристаллографических плоско-

стей и направления в кристаллах. Для этого используют **индексы Миллера**.

Предположим, что некоторая плоскость отсекает на осях x , y , z в прямоугольной системе координат отрезки m , n , p соответственно. В этом случае уравнение плоскости в отрезках можно записать:

$$x/m + y/n + z/p = 1.$$

Умножим на наименьший общий знаменатель: $hx + ky + lz = D$. Новые целочисленные коэффициенты при x , y , z , заключённые в круглые скобки $(h \ k \ l)$ называются кристаллографическими индексами Миллера для обозначения плоскости в кубических кристаллах. Таким образом, кристаллические индексы плоскостей – это совокупность трех наименьших целых чисел, которые относятся между собой как величины, обратные отрезкам, отсекаемым данной плоскостью на осях координат кристалла. Индексы могут быть только целыми числами. Если плоскость отсекает отрезок на отрицательной части оси, то индекс будет отрицательным, над ним ставится черта. Если плоскость параллельна оси, то индекс равен нулю. Совокупность плоскостей $(h \ k \ l)$ обозначает семейство параллельных плоскостей. Все плоскости, параллельные данной, имеют те же индексы. С точки зрения кристаллографического анализа в кристаллах имеются не параллельные, но тождественные или кристаллографически эквивалентные плоскости. Это связано с симметрией кристалла. Вся совокупность эквивалентных семейств плоскостей обозначается $\{h \ k \ l\}$. Символы отдельных эквивалентных плоскостей в кубических решётках отличаются друг от друга местами индексов и знаками над ними. Таким образом, число семейств, входящих в совокупность, в этом случае равно числу различающихся порядком написания одних и тех же индексов с положительным и отрицательным знаками.

Кристаллографические индексы направлений в кубических кристаллах – это совокупность наименьших целых чисел

$[\mathbf{h k l}]$, пропорциональных проекциям какого-либо отрезка, направления на оси x, y, z системы координат кристалла. Как и в случае плоскостей символ $[\mathbf{h k l}]$ обозначает не только рассматриваемое, но и все параллельные направления, то есть семейство направлений. Для направления также справедливо понятие кристаллографической эквивалентности. Совокупность эквивалентных направлений обозначается $\langle \mathbf{h k l} \rangle$.

Определение индексов Миллера. Пусть плоскость отсекает на осях координат отрезки m, n и p (в единицах периода решетки). Рассчитаем обратные им величины $H = 1/m, K = 1/n, L = 1/p$ и определим наименьшие целые числа с таким же соотношением, как $H : K : L = \mathbf{h} : \mathbf{k} : \mathbf{l}$. Целочисленные $(\mathbf{h k l})$ будут индексами Миллера плоскости.

В кубических кристаллах индексы (100) относятся к плоскости, параллельной осям Y и Z ; индексы (010) – к плоскости, параллельной осям X и Z , а (001) – к плоскости, параллельной осям X и Y . В кристаллах с ортогональными осями эти плоскости вместе с тем перпендикулярны соответственно осям X, Y и Z .

Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы в виде наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению. Положение направления в пространственной решетке может быть легко определено координатами атома – $[[\mathbf{h k l}]]$, ближайшего к началу координат и лежащего на данном направлении. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках – $[\mathbf{h k l}]$. В кубических кристаллах эти направления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси X обозначают $[100]$, положительное направление оси Y – $[010]$, отрицательное направление оси Z – $[00\bar{1}]$, диагональ куба – $[111]$ и т.д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены на рис. 2.

Плоскости, отсекающие равные отрезки, но расположенные в других октантах, эквивалентны в кристаллографическом и физико-химическом отношениях. Они образуют со-

вокупность эквивалентных плоскостей – $\{h\ k\ l\}$ или систему плоскостей, у которых h, k, l могут быть записаны в любом порядке и с любым числом минусов перед индексами. Минус записывается над индексом.

Совокупность эквивалентных направлений или система направлений обозначается $\langle h\ k\ l \rangle$, где h, k, l могут быть записаны в любом порядке и с любым числом минусов: $\langle 100 \rangle$ - совокупность направлений, параллельных всем ребрам куба; $\{100\}$ – совокупность плоскостей, параллельных всем граням куба.

Число эквивалентных семейств плоскостей (ЧЭП) или семейств направлений (ЧЭН), входящих в данную совокупность, можно подсчитать по формуле:

$$\text{ЧЭП (ЧЭН)} = \frac{8}{2^N} \cdot \frac{3!}{M!},$$

где N – число кристаллографических индексов в обозначении плоскости или направления, равных нулю;

M – число повторяющихся кристаллографических индексов (1, 2 или 3).

Если учитывать только непараллельные плоскости, то ЧЭП нужно разделить на 2.

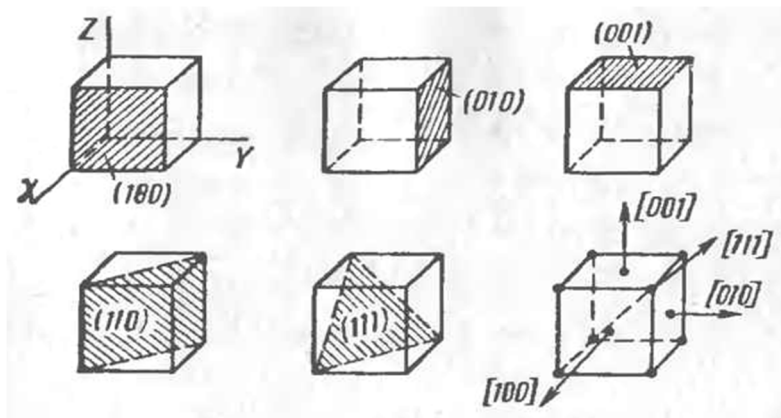


Рис. 2. Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера

Задача № 1. Определить индексы плоскости, отсекающей на осях решетки отрезки $A = 1$, $B = 2$, $C = -4$.

Решение. Отношения величин, обратных отрезкам, $1/A : 1/B : 1/C = 1/1 : 1/2 : 1/(-4)$. Доводим это отношение до отношения трех целых чисел, умножая на общий знаменатель 4, дополнительными множителями будут 4 и 2. $1/A : 1/B : 1/C = 4 : 2 : (-1)$. Это и будут искомые h, k, l . Индексы плоскости $(4\bar{2}\bar{1})$.

Задача № 2. Определить отрезки, которые отсекает на осях решетки плоскость (023) .

Решение. Записываем величины, обратные индексам плоскости: $1/0, 1/2, 1/3$. Умножаем на общий знаменатель, равный 6 (доводим отрезки до целых чисел). Отрезки, отсекаемые плоскостью на осях, будут равны $A = \infty, B = 3, C = 2$. Эта плоскость будет параллельна оси x , так как $A = \infty$.

Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называют **полиморфизмом**, а отвечающие им кристаллические структуры называют полиморфными формами или **аллотропными** модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой α ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами β , γ и т.д.

Полиморфизм широко распространен среди технических материалов и имеет важное значение для их обработки и эксплуатации. Классическим примером полиморфизма является низкотемпературное превращение белого олова (β -Sn) в серое (α -Sn), известное в технике как «оловянная чума».

Практический интерес представляет полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Однако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при достаточно высоких давлениях алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. На этом принципе основано получение искусственных алмазов. В Советском Союзе их промышленное производство началось в 1961 г. Синтез проводят под давлением порядка 10^{10} Па при температуре на уровне 2000 °С. Получаемые таким образом искусственные алмазы имеют более высокую прочность и твердость, нежели природные кристаллы.

Изоморфизм – это свойство химически и геометрически близких атомов и ионов и их сочетаний замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя кристаллы переменного состава. Изоморфные кристаллы кремния и германия образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Оба этих вещества кристаллизуются в структуре алмаза, период решетки германия $a = 0,565$ нм, кремния $a = 0,542$ нм, различие в

периодах составляет менее 4 %, поэтому возможно образование твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью, в которых атомы германия и кремния располагаются в узлах алмазной решетки. Плотность, период решетки, твердость в изоморфном ряду смешанных кристаллов Si – Ge меняются линейно. Подбором различных изоморфных составов удастся варьировать области рабочих температур и электрофизические параметры для этих и других твердых растворов полупроводниковых соединений.

1.2. Способы описания кристаллических структур

Многообразие встречающихся в природе кристаллических структур может быть описано несколькими способами:

– первый способ: элементарной ячейкой кристаллической решетки;

– второй способ: элементарной ячейкой Бравэ и базисом решетки. Базисом решетки называется минимальное число атомов (ионов) или групп атомов (ионов), связанных с узлами решетки Бравэ, транслируя которые можно построить всю кристаллическую решетку. Базис задается координатами атомов;

– третий способ: совокупностью взаимопроникающих решеток. Сложные решетки можно представить себе в виде нескольких подрешеток (решеток Бравэ), вставленных друг в друга и смещенных в каком-либо направлении на некоторое расстояние;

– четвертый способ: в терминах плотнейших упаковок. Плотнейшим упаковкам соответствуют структуры гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотная упаковка (ГПУ). Сложные структуры могут быть описаны через заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот в плотнейших упаковках.

Выбор метода описания сложных кристаллических решеток определяется представлениями удобства и наглядности.

Основные типы решеток кубических структур изображены на рис. 3.

Основные типы решеток гексагональных структур изображены на рис. 4.

На рис. 4, (а) показана гексагональная плотная упаковка (ГПУ), ее элементарной ячейкой является третья часть гексагональной призмы, в основании которой находится ромб. На рис. 4, (б) показано построение решетки вюрцита на основе двух ГПУ из атомов разной природы, элементарная ячейка вюрцита изображена на рис. 4, (с). На рис. 4, (д) показана слоистая решетка графита.

Одна из важнейших кристаллических решеток – решетка **типа алмаза** – рис. 3, (д). Ее имеют Ge, Si и серое олово (α -Sn).

Число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, называется **кратностью ячейки**. Элементарная ячейка алмаза содержит 8 атомов. Координационное число алмаза равно 4. Базис решетки алмаза состоит из двух атомов, имеющих координаты $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$, решетка Бравэ – ГЦК. Решетку можно представить как две ГЦК решетки (решетки Бравэ) – рис. 3, (с), вставленных друг в друга и сдвинутых на четверть пространственной диагонали. Решетку алмаза можно представить как ГЦК решетку, в которой 4 из 8 тетраэдрических междоузлий (в шахматном порядке – через одно) заняты атомами того же сорта.

В соответствии с типами химической связи различают металлические, ионные, ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы, поэтому кристаллические решетки могут состоять либо из атомов, либо из ионов.

При подсчете числа частиц, приходящихся на элементарную ячейку сложных кристаллических решеток, пользуются термином «число структурных единиц», под которым понимают суммарное число разнородных частиц.

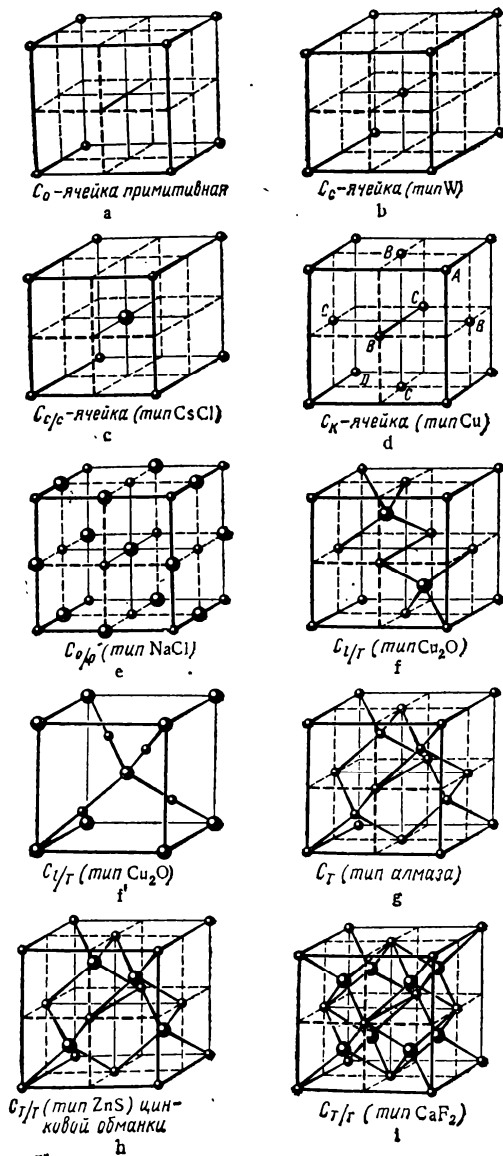


Рис. 3. Элементарные ячейки кубических структур

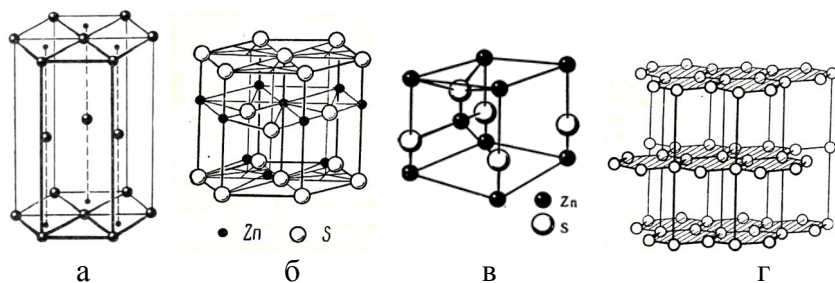


Рис. 4. Кристаллические решетки гексагональных структур

В ионных кристаллах это суммарное число катионов и анионов, в ковалентных и ионно-ковалентных кристаллах – суммарное число катионных и анионных элементов. В полупроводниковых соединениях типа A^3B^5 , A^2B^6 и A^1B^7 принято считать А – катионным элементом, а В – анионным элементом.

Расположение атомов в кристаллической решетке **сфалерита** (кубической модификации цинковой обманки ZnS) – рис. 3 б подобно расположению атомов в структуре алмаза, но одна ГЦК решетка образована атомами цинка (катионный элемент), а вторая – атомами серы (анионный элемент). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 8. Координационное число как для катионного, так и для анионного элементов равно 4.

Кристаллическую решетку сфалерита удобно описывать третьим и четвертым способами.

Гексагональной модификацией ZnS является кристаллическая решетка **вюрцита** (рис. 4, б, в), которая может быть легко описана третьим способом как две ГПУ решетки (рис. 4, а), одна из атомов Zn, другая из атомов S, вставленные друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой решетки. Строение первой координационной сферы в вюрците и сфалерите одинаково.

Решетку сфалерита так же, как и вюрцита, можно построить из двух решеток плотных упаковок – ГЦК, вставленных друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой.

Координационное число в вюрците для катионного и анионного элементов равно 4.

Решетка типа сфалерита характерна для многих полупроводниковых соединений типа A^3B^5 и некоторых соединений типа A^2B^6 , а вюрцита – для соединений типа A^2B^6 .

Некоторые из соединений типа A^2B^6 , SiC могут существовать в двух кристаллических модификациях, в этом случае сфалерит является низкотемпературной модификацией, а вюрцит – высокотемпературной.

Кристаллическая решетка **каменной (поваренной) соли NaCl**: элементарная ячейка (рис. 3, (f)) содержит 4 иона натрия (катиона) и 4 иона хлора (аниона), т.е. содержит 8 структурных единиц, координационное число равно 6 как для катиона, так и для аниона. Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку Бравэ с базисом из двух разноименных ионов с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/2\ 0\ 0]]$.

Решетку NaCl можно представить как две ГЦК решетки, одна из ионов Na, другая – из ионов Cl, вставленные друг в друга и сдвинутые на половину ребра куба (или сдвинутые на половину пространственной диагонали куба).

Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку из ионов Na, все октаэдрические междуузлия которой заполнены ионами хлора (и наоборот).

Решетка типа NaCl имеют многие ионные кристаллы, некоторые окислы (MgO, MnO и др.), полупроводниковые соединения типа A^4B^6 (PbS, PbSe, PbTe).

Кристаллическая решетка **хлористого цезия CsCl** (рис.3, (c)) может быть представлена как ОЦК решетка (рис. 3, (b)), составленная из разноименных ионов: ионы Cs – в вершинах куба, а ион Cl – в центре (или наоборот).

Эту же решетку можно представить как две простые кубические решетки, одна из ионов Cs, другая – из ионов Cl,

вставленные друг в друга и смещенные на половину пространственной диагонали.

Решетка CsCl легко представляется как простая кубическая решетка (Бравэ) с базисом из двух разноименных ионов с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 2.

Координационное число для катионов и анионов равно 8.

Решетка CsCl характерна для многих галогенидов (цезия, аммония, рубидия) и других соединений.

Кристаллическая решетка **флюорита** CaF_2 (рис. 3, д) удобно описывается в терминах плотнейших упаковок: в ГЦК решетке, образованной ионами кальция, заполнены все восемь тетраэдрических междуузлий ионами фтора.

Решетка флюорита может быть представлена как ГЦК решетка с базисом из трех атомов: кальция с координатами $[[0\ 0\ 0]]$ и фтора с координатами $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$ и $[[3/4\ 3/4\ 3/4]]$ (или $[[3/4\ 1/4\ 1/4]]$). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 12. Координационное число для ионов кальция 8, для ионов фтора 4.

Структуру типа флюорита имеют соединения BaF_2 , Mg_2Si , Ma_2Ge и др.

Кристаллическая решетка **куприта** Cu_2O (рис. 3, (f) и (f')) может быть представлена как ОЦК решетка из атомов кислорода, в которой 4 атома меди размещены в центрах четырех из восьми октантов (через один – в шахматном порядке), так что каждый атом меди располагается посередине между двумя атомами кислорода в вершине и центре куба. Таким образом, каждый атом кислорода окружен 4 атомами меди, а каждый атом меди – двумя атомами кислорода. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку куприта, равно 6.

Структуру куприта имеют соединения Ag_2O , Li_2O и др.

1.3. Координационное число и плотность упаковки

Плотность упаковки – это доля объема кристаллической решетки, занятая атомами.

Плотность упаковки можно рассчитать как отношение объема касающихся шароподобных атомов, приходящихся на элементарную ячейку, к объему всей ячейки; обычно плотность упаковки выражают в процентах.

Кратчайшее расстояние между центрами двух атомов (шаров) в элементарной ячейке равно двум радиусам шара – $2r$. Объем шара $V = 4/3\pi r^3$, объем шаров, входящих в элементарную ячейку, $V_n = 4/3n\pi r^3$, где n – кратность элементарной ячейки. Если объем элементарной ячейки V_0 , то плотность упаковки равна $P = (V_n/V_0) \cdot 100\%$.

Если период решетки равен a , то $V_0 = a^3$, решение задачи сводится к выражению атомного радиуса через период решетки, для конкретной структуры следует определить кратчайшее межатомное расстояние, например, в алмазе

$$2r = a\sqrt{3}/4,$$

(кратчайшее расстояние, равное двум атомным радиусам, составляет четверть пространственной диагонали куба).

В табл. 2 приведены результаты расчета плотности упаковки для различных структур.

С повышением координационного числа плотность упаковки растет.

Заполнение междоузлий в ГЦК решетке, что соответствует повышению кратности элементарной ячейки, приводит к менее плотным упаковкам.

Таблица 2

Плотность упаковки для различных структур

Тип решетки	Координационное число (к.ч.)	Атомный радиус r	Кратность ячейки n	Плотность упаковки P , %
Алмаз	4	$a\sqrt{3}/8$	8	34
Кубическая примитивная	6	$a/2$	1	52
ОЦК	8	$a\sqrt{3}/4$	2	68
ГЦК	12	$a\sqrt{2}/4$	4	74
ГПУ	12			74

1.4. Связь между типом структуры, координационным числом и электрофизическими свойствами

Плотнейшие и плотные упаковки ($P = 68 - 74 \%$) с координационными числами (к.ч.) 8/8 и 12/12 типичны для металлов (структуры ОЦК, ГЦК, ГПУ).

Наименее плотные упаковки ($P = 34 \%$ и подобными) с к.ч. 4/4 (структуры алмаза, сфалерита, вюрцита), 4/2 (куприт), 2/2 (селен) типичны для полупроводников.

Структуры с промежуточными значениями к.ч. 6/6 и плотности $P \leq 67 \%$, например, типа NaCl, могут иметь и проводниковые свойства (TiO, TiN, VN, TiC и др.), и полупроводниковые свойства (PbS, PbSe, PbTe), и диэлектрические (NaCl, MgO, CaO, BaO).

Металлические вещества могут кристаллизоваться и в структуры с низкими к.ч., например, в графите к.ч. равно 4, как и в алмазе.

Важнейшие полупроводники образуют следующие структуры:

- алмаза: Si, Ge, α -Sn;
- сфалерита: ZnS, HgS, CdTe, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, SiC, ZnSe, HgSe, ZnTe, HgTe – это химические соединения из групп $A^4 B^4$; $A^3 B^5$ и $A^2 B^6$;
- куприта: Cu_2O , Ag_2O ;
- флюорита: Mg_2Si , Mg_2Ge ;
- вюрцита: ZnS, ZnO, CdS, CdSe – это химические соединения из группы $A^2 B^6$;
- хлорида натрия: PbS, PbSe, PbTe – это химические соединения из группы $A^4 B^6$.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Задание 1. Индексы Миллера плоскости

Цель работы – получить навыки определения индексов плоскостей.

Задача № 3. Плоскость отсекает на осях кубической решетки отрезки А, В и С, значения которых приведены в табл. 3. Определить индексы Миллера плоскости и изобразить ее графически.

Таблица 3

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
А	- 1	- 1	2	- 2	3	1	- 3	∞	∞	1
В	2	∞	∞	3	- 1	2	- 2	- 2	- 3	- 3
С	∞	∞	- 3	∞	∞	3	1	- 1	1	1

Задача № 4. Определить наименьшие отрезки, отсекаемые на осях кубической решетки плоскостью (hkl), значения h, k, l приведены в табл. 4. Изобразить эту плоскость графически.

Таблица 4

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	$\bar{1}$	1	3	$\bar{3}$	1	1
k	1	1	1	$\bar{1}$	0	2	$\bar{1}$	0	2	0
l	0	0	0	3	0	$\bar{3}$	2	1	0	2

Задача № 5. В систему {111} кубического кристалла входят плоскости (111), ($\bar{1}11$) и др. Сколько таких плоскостей? Какие из этих плоскостей параллельны? Какую про-

странственную фигуру образуют все эти плоскости при взаимном пересечении? Ответ пояснить рисунком.

Задание 2. Индексы Миллера направлений

Цель работы – получить навыки определения индексов направлений.

Задача № 6. В кубической решетке изобразить направление $[hkl]$, значения h, k, l приведены в табл. 5.

Таблица 5

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h	1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	$\bar{1}$	2	2	$\bar{3}$	3	1
k	1	3	1	$\bar{1}$	0	2	$\bar{1}$	0	2	0
l	0	0	1	4	0	$\bar{3}$	2	2	0	4

Задача № 7. Записать индексы Миллера направления, проходящего через два узла кубической решетки $[[h_1k_1l_1]]$ и $[[h_2k_2l_2]]$, координаты которых приведены в табл. 6.

Таблица 6

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h_1	$\bar{1}$	2	1	4	0	0	2	0	3	4
k_1	0	1	1	$\bar{1}$	0	1	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	1
l_1	1	0	0	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	1	2	$\bar{1}$	3
h_2	2	$\bar{3}$	2	0	1	2	$\bar{1}$	1	2	1
k_2	3	0	3	1	2	0	0	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$
l_2	0	0	$\bar{4}$	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	3	0	1

Задача № 8. Из узла алмазной решетки записать направления на все атомы элементарной ячейки. На рисунке элементарной ячейки алмаза показать направления с указанием их индексов Миллера.

Задача № 9. Записать индексы Миллера в соответствии с заданием, указанным в варианте табл. 7.

Таблица 7

№ варианта	Задание
1	пространственных диагоналей куба
2	диагоналей граней куба
3	ребер куба
4	плоскостей, параллельных граням куба
5	плоскостей, перпендикулярных пространственным диагоналям куба
6	плоскостей, перпендикулярных диагоналям граней куба
7	плоскостей, перпендикулярных ребрам куба
8	направления от вершины куба к его центру
9	совокупности эквивалентных плоскостей (семейств плоскостей)
10	совокупности эквивалентных направлений (семейств направлений)

Задача № 10. Расшифровать обозначение, указанное в задании в табл. 8.

Таблица 8

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Задание	$[[121]]$	$\{111\}$	$\langle 111 \rangle$	$[100]$	$\{110\}$	(110)	$\langle 110 \rangle$	(111)	$[111]$	$[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]]$

Задание 3. Определение ретикулярной плотности плоскостей различных кристаллических структур

Цель работы – получить навыки расчета поверхностной плотности атомов в различных кристаллических структурах.

Для оценки плотности упаковки кристаллографических плоскостей и направлений пользуются понятием **ретикулярной плотности**. Ретикулярная плотность атома в плоскости подсчитывается как число атомов, приходящихся на единицу площади плоскости в пределах элементарной ячейки. Число атомов находится с учётом доли принадлежности каждого атома плоскости.

Ретикулярная плотность атомов для кристаллографического направления подсчитывается как число атомов, приходящихся на единицу длины данного направления.

Задача № 11. Определить ретикулярную плотность плоскостей (100) и (111) в кристаллической решетке кремния. У какой из плоскостей выше ретикулярная плотность?

Решение. Кремний кристаллизуется в решетке алмаза (рис. 3, (g)). Обозначим период решетки через a . Из рис. 5 следует, что на плоскости (100) элементарной ячейки находится два атома кремния (поскольку каждый угловой атом одновременно принадлежит четырем соседним ячейкам)

$$n = 4 \cdot 1/4 + 1 = 2.$$

Отсюда поверхностная плотность

$$N_{1S} = n/S = n/a^2 = 2 \cdot \frac{1}{a^2}.$$

На рис. 6 показано расположение атомов на плоскости (111). Равностороннему треугольнику площадью $S = (a\sqrt{2})^2 \times \sqrt{3}/4 = a^2 \sqrt{3}/2$ принадлежит два атома: $n = 3 \times \times 1/6 + 3 \cdot 1/2 = 2$.

Поверхностная плотность атомов в этой плоскости

$$N_{2S} = 2n/(a^2 \cdot \sqrt{3}) = 2/\sqrt{3} \cdot n/a^2 = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{a^2}.$$

Из сравнения N_{1S} и N_{2S} видно, что ретикулярная плотность у плоскости (111) выше, чем у (100).

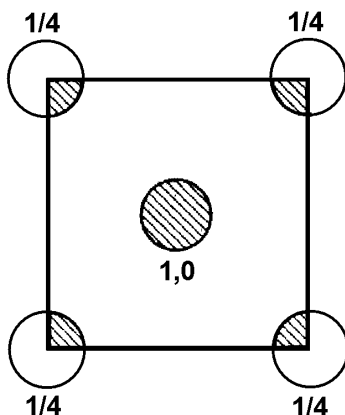


Рис. 5. Расположение атомов на плоскости (100) в решетке алмаза

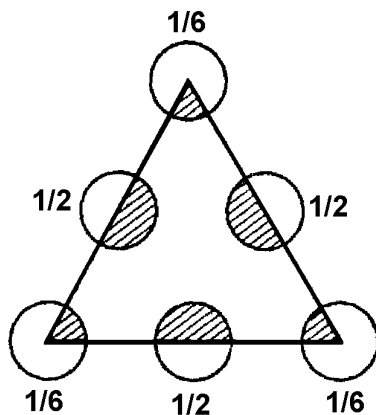


Рис. 6. Расположение атомов на плоскости (111) в решетке алмаза

Задача № 12. У каких плоскостей в решетке кристаллической структуры, указанной в соответствии с вариантом табл. 9, максимальная плотность упаковки атомов? Сравнить ретикулярные плотности плоскостей (100), (110) и (111). В каких направлениях в этих плоскостях линейная плотность расположения атомов максимальна?

Таблица 9

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тип структуры	NaCl	ГЦК	ОЦК	NaCl	ГЦК	ОЦК	NaCl	ГЦК	ОЦК	NaCl

Методические указания. Изобразите элементарную ячейку указанной структуры, покажите расположение атомов на указанных плоскостях аналогично тому, как в решении задачи № 11. Рассчитайте ретикулярную плотность расположения атомов на этих плоскостях. Укажите индексы Миллера

направлений, соответствующих максимальной линейной плотности расположения атомов.

Задание 4. Определение плотности упаковки кристаллических решеток

Цель работы – получить навыки расчета плотности упаковки кристаллических структур.

Задача № 13. Определить, сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку (кратность ячейки) в кристаллах со структурой, указанной в табл. 10 в соответствии с вариантом, и указать для этой структуры координационное число.

Таблица 10

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тип решетки	Простая кубическая	Алмаз	ГЦК	ОЦК	NaCl	Простая кубическая	ОЦК	Алмаз	NaCl	ГЦК

Методические указания. Изобразите элементарную ячейку соответствующей структуры. Кратность ячейки можно рассчитать по формуле

$$Z = N_i + \frac{1}{2} N_f + \frac{1}{4} N_e + \frac{1}{8} N_c,$$

где N_i – число атомов внутри ячейки;
 N_f – число атомов на ее гранях;
 N_e – число атомов на ребрах;
 N_c – число атомов в вершинах ячейки.

Задача № 14. Для решеток, указанных в табл. 10, рассчитать плотность упаковки.

Методические указания. Плотность упаковки P – относительная доля объема кристаллической решетки, заполненного атомами. В расчете на элементарную ячейку с ребром a

$$P = Z \frac{V_{am}}{V_{яч}},$$

где Z – количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку;

V_{am} – объем одного атома, ;

$V_{яч}$ – объем элементарной ячейки, $V_{яч} = a^3$;

$$V_{am} = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

где r – атомный радиус.

Для решения задачи необходимо выразить атомный радиус r через период решетки a , считая, что по кратчайшему расстоянию в решетке атомы касаются друг друга.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте различия между монокристаллическими, поликристаллическими и аморфными твердыми телами.
2. Охарактеризуйте явление полиморфизма.
3. Что означают $\langle hkl \rangle$, $\{hkl\}$, $[hkl]$, (hkl) ?
4. Что такое пространственная решетка?
5. Дайте определение координационного числа.
6. Какова кратность ОЦК и ГЦК элементарных ячеек?
7. В чем разница между плотными упаковками гексагональной и кубической?
8. Дайте определение понятия «плотность упаковки».
9. Как связана плотность упаковки со значением координационного числа?

10. В структурах каких типов кристаллизуются полупроводники Si, Ge, GaAs, AlSb, InSb, CdS, ZnS, Cu₂O, PbSe?

11. Какому типу решетки соответствует определение: две ГПУ, одна из атомов одного элемента, другая – из атомов другого элемента, вставленные одна в другую таким образом, что нулевая точка второй ГПУ центрирует тетраэдр из атомов первой?

12. Какие из перечисленных структур имеют одинаковое строение первой координационной сферы: типа сфалерита, ГЦК, типа алмаза, типа NaCl, типа флюорита, типа вюрцита, ОЦК?

13. Укажите вещества, имеющие структуру сфалерита: α -Sn, GaAs, Au, Cu, Ge, InSb, ZnSe, Si, CdSe?

14. Какому типу решетки соответствует определение: две ГЦК-решетки, одна из атомов одного элемента, другая – из атомов другого элемента, вставленные друг в друга и сдвинутые на половину периода решетки?

15. Какие из перечисленных кристаллических решеток имеют минимальную плотность упаковки: ОЦК, простая кубическая, ГЦК, типа сфалерита, ГПУ, типа алмаза?

16. Перечислите основные типы кристаллических структур полупроводников.

17. Укажите вещества, имеющие структуру алмаза: α -Sn, GaAs, Au, Cu, Ge, InSb, ZnSe, Si, CdSe?

18. Какие кристаллические решетки имеют максимальную плотность упаковки?

19. Дайте определение кристаллической решетки типа алмаза.

ЧАСТЬ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В курсе материаловедения электронной техники понимание диаграмм состояния двухкомпонентных систем является одним из основных и важнейших. Современная интегральная схема состоит из многих различных материалов, находящихся в контакте друг с другом. Поэтому разработка интегральных схем и технологии их производства требует знания диаграмм состояния для оценки совместимости материалов схемы в условиях их изготовления и эксплуатации. Знание диаграмм фазовых равновесий используется в изучении технологии полупроводниковых материалов и физико-химических основ легирования полупроводников.

При рассмотрении равновесия фаз в гетерогенных системах целью анализа является установление взаимосвязей между параметрами, характеризующими состояние системы. Основными параметрами гетерогенного равновесия являются температура, давление и концентрация в различных фазах. В системах, образованных конденсированными фазами, роль давления сравнительно невелика, поэтому основными параметрами будут температура и концентрация одного из компонентов.

Свойства сплава определяются состоянием сплава и его микроструктурой.

Состояние сплава определяется:

- а) фазами, присутствующими в сплаве;
- б) составом каждой фазы;
- в) весовой (массовой) долей каждой фазы (в %).

Микроструктура определяется характерным размером (порядка нанометров, микрометров, миллиметров) и морфологией фаз. Под морфологией понимают форму твердых фаз в материале (например, глобулы, диски, столбики) - рис. 7. Самый простой и распространенный метод изучения микроструктуры – оптическая металлография.

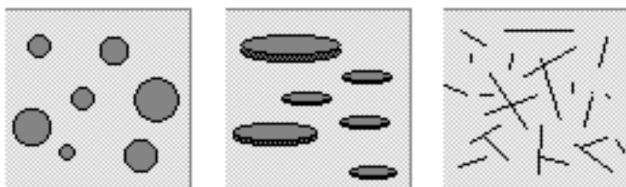


Рис. 7. Морфология фаз в материале

2.1. Основные фазы в сплавах

Рассмотрим двойную металлическую систему А–В. В жидком состоянии обычно существует полная взаимная растворимость компонентов друг в друге. При затвердевании возможны следующие три варианта взаимодействия компонентов А и В:

- атомы А и В сильно отталкивают друг друга; в результате формируется механическая смесь зерен двух чистых компонентов, кристаллизующихся порознь, т. е. А + В;

- силы взаимодействия (отталкивания и притяжения) между атомами А и В малы; в результате атомы компонента В частично или полностью растворяются в решетке А и наоборот. В этом случае образуются ограниченные или неограниченные твердые растворы, причем в первом случае образуются также механические смеси ограниченных твердых растворов;

- атомы А и В испытывают сильное взаимное притяжение; в этом случае могут формироваться химические соединения, в том числе интерметаллиды (в системах металл–металл).

Таким образом, в сплавах могут образовываться следующие основные фазы: жидкие растворы, твердые растворы, химические соединения. Сплав может быть однофазным (гомогенным) или многофазным (гетерогенным).

2.1.1. Твердые растворы

В жидком состоянии большинство сплавов, применяемых в технике, представляют собой химически однородные жидкости, т. е. жидкие растворы. При затвердевании в ряде таких сплавов однородность сохраняется, следовательно, сохраняется растворимость компонентов в твердом состоянии.

Твердые растворы – это кристаллические фазы, имеющие решетку основного компонента А (растворителя), в которой размещены атомы другого (или других) компонентов (В и т. д.).

Твердые растворы обозначают греческими буквами, например: $\alpha = A(B)$, где А – растворитель, В – растворяемый компонент. Схематически микроструктура твердого раствора (однофазный сплав) показана на рис. 8.

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. При образовании твердого раствора замещения атомы растворенного компонента В статистически случайно занимают узлы решетки растворителя А. При этом решетка искажается, что приводит к изменению параметра решетки и возникновению напряжений.

Твердые растворы внедрения образуются в том случае, когда атомы растворенного компонента В внедряются в межузельные промежутки растворителя А. При этом атомы компонента В занимают не любые междоузлия, а только те, которые имеют достаточный свободный объем. В таких пустотах могут разместиться только атомы с очень малыми размерами.

Наименьшие размеры имеют атомы неметаллов (водород, азот, углерод, бор); именно они образуют с металлами твердые растворы внедрения. Но и у этих элементов размер атомов превышает размеры междоузлий в решетке металлов, Поэтому при образовании твердого раствора внедрения решетка металла искажается и возникают напряжения. При этом тип решетки не изменяется. Максимальная концентрация твердого раствора внедрения не может быть высокой: обычно

она не превышает $1 \div 2$ вес. %. Таким образом, твердые растворы внедрения являются ограниченными.

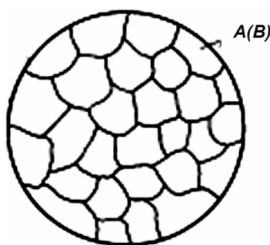


Рис. 8. Схема микроструктуры твердого раствора

Неограниченные твердые растворы образуются, если выполняются следующие условия:

а) компоненты А и В имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм);

б) различие атомных радиусов (или периодов решеток) компонентов А и В не превышает 15 %;

в) атомы компонентов А и В имеют одинаковую валентность;

г) взаимодействие между компонентами А и В слабое, т. е. силы притяжения и отталкивания малы.

Период решетки твердого раствора **a** подчиняется закону **Вега**

$$a = C_A a_A + C_B a_B ,$$

где a_A и a_B – периоды решеток компонентов А и В, C_A и C_B – их концентрации.

2.1.2. Химические соединения

Химические соединения имеют следующие особенности, отличающие их от твердых растворов:

а) соединение имеет строго определенное соотношение между числом атомов элементов А и В, соответствующее стехиометрическому составу, выраженному формулой A_mB_n ;

б) соединение имеет специфическую решетку, отличную от решеток исходных компонентов;

в) соединения имеют постоянную температуру плавления (диссоциации);

г) свойства соединения существенно отличаются от свойств исходных компонентов; например, соединение Fe_3C имеет высокую твердость, но очень хрупкое, что связано с наличием ковалентной связи между атомами Fe и C.

Если химическое соединение A_mB_n является устойчивым (конгруэнтно-плавящимся), т. е. не диссоциирует вплоть до температуры плавления, то его можно рассматривать как самостоятельный компонент С, способный образовывать твердые растворы с исходными компонентами А и В.

2.1.3. Механические смеси

Механическая смесь двух компонентов А и В образуется, если они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химические реакции друг с другом с образованием химического соединения. При таких условиях сплав будет состоять из кристаллов А и В (рис. 9, а), отчетливо выявляемой с помощью металлографии (рис. 9, б). В общем виде механические смеси обозначают: А + В.

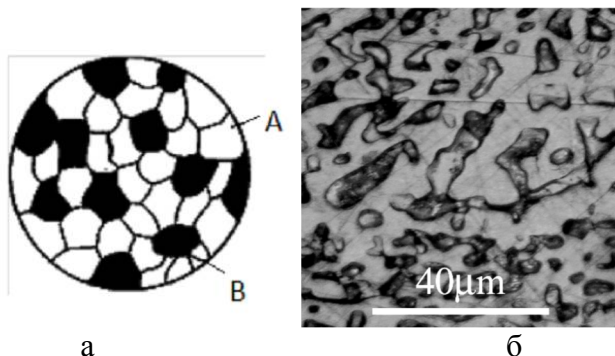


Рис. 9. Микроструктура механической смеси (схема) – а;
микроструктура сплава Bi-40 вес. % Cd – б

Образующими смесь фазами могут быть элементы и соединения, но чаще ими являются твердые растворы. Образование смесей происходит при выделении второй фазы из пересыщенных твердых растворов, вследствие эвтектических или эвтектоидных превращений.

2.2. Диаграммы состояния двойных сплавов

Диаграмма состояния сплава – это графическое изображение состояния сплава в зависимости от температуры и химического состава. В каждой точке диаграммы можно определить состояние сплава, а именно:

- а) фазовый состав сплава (тип и число фаз);
- б) химический состав каждой фазы;
- в) массовую долю каждой фазы (в двухфазных областях).

Диаграмма состояния показывает только устойчивые или равновесные состояния. Поэтому диаграммы состояния называют также диаграммами фазового равновесия. При равновесии состояние сплава данного состава при данной температуре и давлении термодинамически стабильно, т. е. отсутствует стремление к изменению этого состояния во времени.

Состояние системы (сплава) определяется тремя параметрами: температура, давление и концентрация компонентов.

2.2.1. Правило фаз Гиббса

Состояние сплава зависит от внешних (температура, давление) и внутренних (концентрация) параметров. Это состояние характеризуется числом образовавшихся фаз, их составом (концентрацией) и отношением масс (массовой долей фаз). Закономерности изменения числа фаз в гетерогенных системах (с числом фаз ≥ 2) определяются правилом фаз Гиббса.

Правило фаз устанавливает зависимость между числом степеней свободы, числом компонентов и числом фаз. Оно выражается уравнением

$$C = K - \Phi + 2,$$

где C – число степеней свободы (или вариантность);
 K – число компонентов, образующих систему;
 2 – число внешних параметров (температура и давление);

Φ – число фаз, находящихся в равновесии.

Под числом степеней свободы (вариантностью системы) понимают число независимых внутренних (концентрация) и внешних (температура, давление) параметров, значение которых можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Если число степеней свободы $C = 0$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необходимо, чтобы все параметры оставались постоянными, т. е. концентрация $n = \text{const}$, температура $T = \text{const}$ и давление $P = \text{const}$.

Если же число степеней свободы $C = 1$, то это означает, что для сохранения фазового равновесия ($\Phi = \text{const}$) необхо-

димо, чтобы только один из параметров изменялся в некоторых пределах, а два других оставались постоянными.

Если принять, что все фазовые превращения в металлах и сплавах происходят при постоянном давлении ($P = \text{const}$), то число внешних факторов будет равно 1 (температура), и правило фаз примет вид

$$C = K - \Phi + 1.$$

Правило фаз позволяет проверять правильность построения кривых охлаждения и диаграмм состояния на тех отрезках и в тех областях, где число фаз $\Phi \geq 2$.

2.2.2. Построение диаграмм состояния

Диаграмму состояния системы А–В строят с помощью термического анализа в координатах температура–концентрация.

Установка для построения диаграмм состояния термическим методом показана на рис. 10.

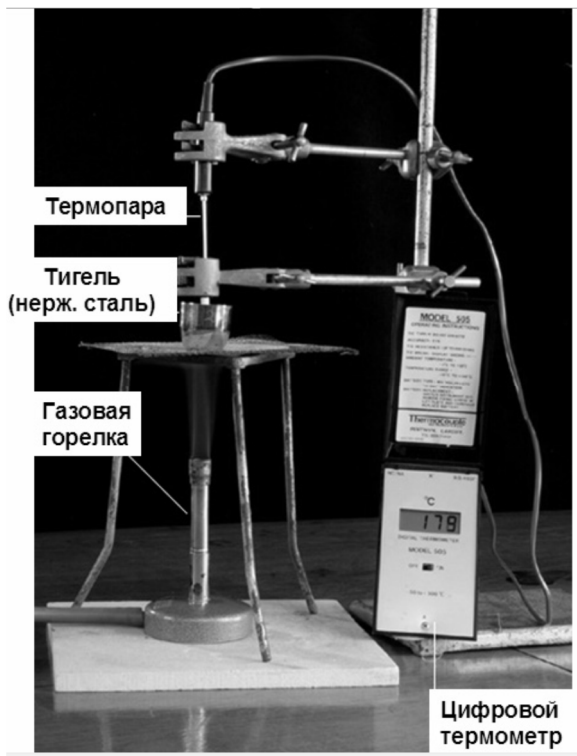


Рис. 10. Установка для изучения процесса кристаллизации с целью построения диаграмм состояния термическим методом

Температуру измеряют с помощью термопары. Термопара состоит из двух проволок из разных металлов, сваренных на одном конце (горячий спай). Два других конца подключены к цифровому милливольтметру, отградуированному в °С.

Рассмотрим метод построения диаграмм состояния на примере системы, образующей неограниченные твердые растворы. Суть метода сводится к следующему:

а) готовят набор сплавов различного состава, включая чистые компоненты А и В;

б) каждый состав помещают в огнеупорный тигель и нагревают в печи или с помощью газовой горелки до полного расплавления;

в) после расплавления каждый состав медленно охлаждают, измеряя температуру в каждый момент времени. По этим данным строят кривые, описывающие процесс кристаллизации – кривые охлаждения (в координатах температура–время) (рис. 11 и 12, а);

г) на каждой кривой находят точки остановки температуры или точки перегиба (рис. 11 и 12, а). Это так называемые критические точки, т. е. температуры, при которых происходят фазовые превращения. Причиной остановки температуры на кривой охлаждения чистого металла (рис. 11, а) является выделение скрытой теплоты кристаллизации, компенсирующее отвод тепла при охлаждении. Этим же эффектом объясняется замедление падения температуры (перегиб на кривой охлаждения) при затвердевании сплава (рис. 11, б);

д) поскольку диаграмма состояния, по определению, описывает равновесные состояния (фазы), не зависящие от времени, то шкалу времени на кривых охлаждения можно отбросить;

е) критические точки для каждого состава наносят на диаграмму в координатах температура – концентрация (рис. 12, б);

ж) линия, проведенная по точкам начала кристаллизации, называется линией ликвидус. Выше этой линии сплав находится в жидком состоянии. Линия, проведенная по точкам конца кристаллизации, называется линией солидус. Ниже линии солидус сплав находится в твердом (кристаллическом) состоянии (рис. 12, б). Между линиями ликвидус и солидус сплав находится в двухфазном состоянии: жидкость + кристалл. Полученная картина и является диаграммой состояния данной системы (рис. 12, в).

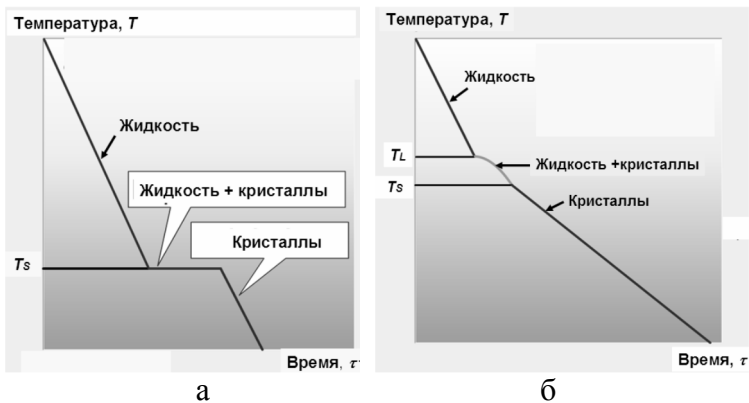


Рис. 11. Кривые охлаждения: а – для чистого металла; б – для сплава со структурой твердого раствора.
 T_L и T_S – температуры начала и конца кристаллизации, соответственно

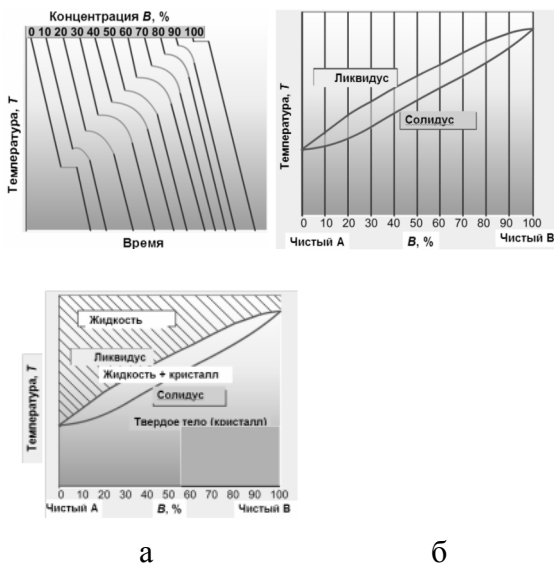


Рис. 12. Построение диаграммы состояния сплава (на примере сплава, образующего неограниченные твердые растворы)

2.2.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)

Исходные данные:

- а) компоненты: химические элементы А и В ($K=2$);
- б) оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений;
- в) фазы: жидкость L, кристаллы А и В; максимальное число фаз $\Phi_{\max} = 3$.

Общий вид диаграммы состояния приведен на рис. 13. Точки А и В – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов А и В. Линия АСВ – линия ликвидус (начало кристаллизации). Выше этой линии все сплавы находятся в жидком состоянии. Линия DCE – линия солидус (конец кристаллизации). Ниже этой линии все сплавы находятся в твердом состоянии. Между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном состоянии: жидкость + кристаллы А или жидкость + кристаллы В.

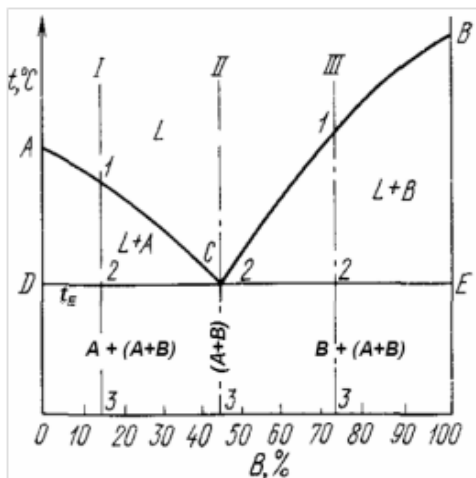


Рис. 13. Диаграмма состояния сплава, образующего механическую смесь чистых компонентов

На рис. 14 показаны кривые охлаждения сплавов I, II, III с различным содержанием компонента В, восстановленные по диаграмме состояния. Температуры начала кристаллизации у них различные (точки 1, 2 и 1, соответственно), но заканчивают кристаллизацию они при одной и той же температуре t_E (точка 2', линия ДСЕ), а сплав II кристаллизуется только при t_E .

Сплав II является особым. Кривая охлаждения этого сплава аналогична кривым охлаждения чистых металлов. После отрезка 0–2 (охлаждение жидкого сплава) имеется только одна температурная остановка 2–2', т. е. кристаллизация происходит при постоянной температуре t_E , меньшей, чем у компонентов А и В. Это объясняется отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии: происходит длительное перераспределение хорошо перемешанных в расплаве атомов элементов до тех пор, пока в определенных участках (с энергетической флуктуацией) не будет достигнута их концентрация, необходимая для формирования зародыша размером выше критического ($r > r_{кр}$). Как только перераспределение элементов полностью закончится, произойдет их одновременная кристаллизация при постоянной температуре t_E ($C = 0$), причем в одном участке ведущей фазой является металл А, а в другом – металл В. Рост зародыша ведущей фазы способствует обогащению окружающей его жидкости атомами другого компонента, и в ней происходит образование его кристаллов. Так, попеременно жидкость то в одном месте, то в другом, пересыщаясь атомами А и В, кристаллизуется с образованием механической смеси их кристаллов.

Поскольку температура затвердевания данного сплава заметно ниже, чем исходных элементов, то диффузионное движение атомов затруднено. Поэтому формируется мелкозернистая однородная механическая смесь чистых компонентов (зерен) А и В.

Механическая смесь двух или более компонентов, кристаллизующаяся одновременно из жидкого сплава определенного химического состава при постоянной и минимальной для

данной системы температуре, называется **эвтектикой**. Химический состав эвтектической смеси определенных компонентов всегда одинаков, он определяется точкой C . Эвтектику или эвтектическую структуру обозначают: $E = A + B$.

Она образуется по эвтектической реакции $L_C \leftrightarrow A + B$ при эвтектической концентрации (точка C) и эвтектической температуре t_E .

Сплав II называют эвтектическим («эвтектика» – от др. греч.: легкоплавкий).

Сплавы I (левее точки C) и III (правее точки C) называются доэвтектическими и заэвтектическими соответственно. Эти сплавы кристаллизуются в интервалах температур, соответствующих точкам перегиба 1 и 2 на кривых охлаждения (рис. 14). В точках 1 образуются кристаллы того элемента, которому легче сформировать устойчивый зародыш ($r > r_{кр}$). Это легче сделать тому металлу, концентрация которого выше эвтектической. В доэвтектических сплавах избыточным является металл А, в заэвтектических – металл В. Постепенная кристаллизация избыточного металла уменьшает его концентрацию в остатках жидкой фазы. При этом происходит диффузионное разделение атомов, нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. При температуре t_E перераспределение заканчивается, остатки жидкой фазы достигнут эвтектической концентрации (точка C), и на отрезках 2–2' произойдет совместная кристаллизация компонентов по реакции $L_C \rightarrow A + B$. Таким образом, в твердом состоянии сплавы данной системы делятся на три вида:

(I) доэвтектические: концентрация В – в интервале от 0 % до точки C ; структура – зерна $A +$ эвтектика ($A+B$);

(II) эвтектический: концентрация В – точка C ; структура – эвтектика ($A+B$);

(III) заэвтектические: концентрация В – от точки C до 100%; структура – зерна $B +$ эвтектика ($A+B$).

Последовательность формирования микроструктуры сплавов I и II показана на рис. 14. Схема финишных микроструктур показана на рис. 15.

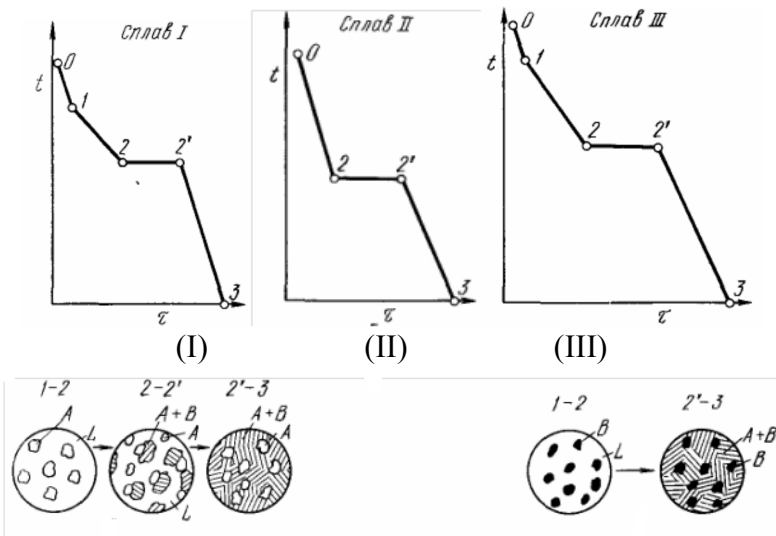


Рис. 14. Кривые охлаждения доэвтектического (I), эвтектического (II) и заэвтектического (III) сплавов. Внизу приведены схемы структур доэвтектического (слева) и заэвтектического (справа) сплавов

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния с помощью правила фаз

$$C = K - \Phi + 1$$

на примере сплава I:

а) отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется;

б) отрезок 2–2': $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$;

в) отрезок 2'–3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется.

Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

Структурные составляющие сплава. Следует различать фазовый и структурный состав сплавов. Структурными составляющими называют отдельные структурно обособленные части сплава, имеющие характерное строение. Для данной системы твердыми фазами являются зерна А и В, а структурными составляющими – зерна А, зерна В и эвтектика (А+В).

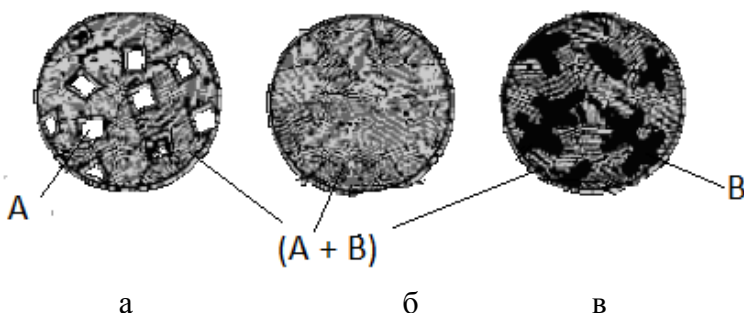


Рис. 15. Схема микроструктур сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов: а – доэвтектического, б – эвтектического, в – заэвтектического

2.2.4. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)

Напомним условия образования неограниченных твердых растворов:

- а) компоненты имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм);
- б) размеры атомов компонентов отличаются не более чем на 15 %;
- в) компоненты имеют одинаковую валентность.

Исходные данные:

- а) компоненты: А, В ($K = 2$);

б) оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений;

в) фазы: жидкий сплав L , твердый раствор α .

Диаграмма состояния показана на рис. 16. Точки A и B – температуры плавления (кристаллизации) чистых компонентов A и B . Линия AmB – линия ликвидус, линия AnB – линия солидус. В системах данного типа все сплавы кристаллизуются одностипно. Кривая охлаждения, описывающая процесс кристаллизации, показана на рис. 17. На отрезке $0-1$ монотонно охлаждается жидкий сплав L . В точке 1 (на линии ликвидус) зарождаются первые кристаллы α , на отрезке $1-2$ сплав находится в двухфазном состоянии $L+\alpha$, а при достижении линии солидус (точка 2) кристаллизация заканчивается. Поскольку растворимость компонентов в твердом состоянии неограниченна и их решетки одностипны, то не имеет значения, на базе какого элемента образован твердый раствор. Поэтому между линиями ликвидус и солидус сплавы находятся в двухфазном ($L+\alpha$) состоянии.

Проверим правильность построения кривой охлаждения (рис. 11) с помощью правила фаз. На отрезке $1-2$: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Следовательно, на данном отрезке температура T изменяется, что и требовалось подтвердить.

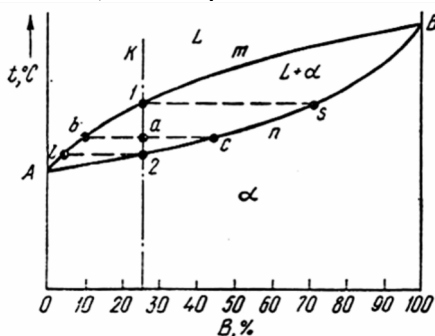


Рис. 16. Диаграмма состояния сплава, образующего неограниченные твердые растворы

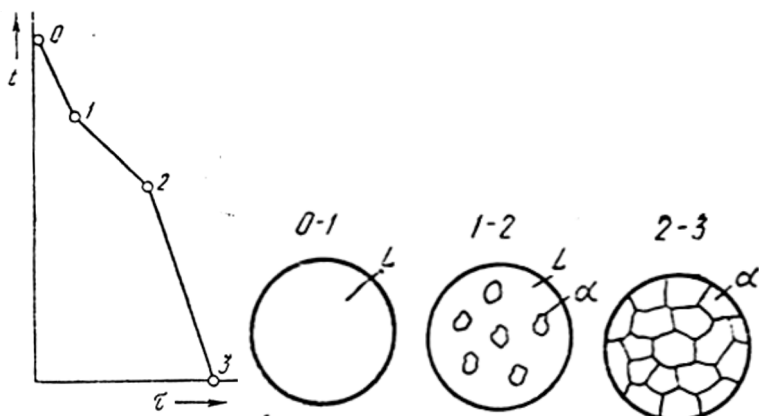


Рис. 17. Кривая охлаждения и схема формирования структур сплава, образующего неограниченные твердые растворы

2.2.5. Правило отрезков и правило рычага

Рассмотрим диаграмму состояния Cu-Ni с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 18). Выберем две рабочих точки на диаграмме состояния: А и В. Точка А расположена ниже линии солидус, и состояние сплава полностью определено: сплав на 100 % состоит из одной фазы (α – твердый раствор) и имеет состав 40 % Cu – 60 % Ni (вес. %). Полностью известно состояние сплава и в любой точке выше линии ликвидус (жидкость).

Теперь рассмотрим точку В. Из диаграммы состояния видно, что сплав состоит из двух фаз: L и α . Однако концентрация Ni в каждой фазе и их весовая (массовая) доля неизвестны. Эти величины находят с помощью правила отрезков (концентрация) и правила рычага (массовая доля).

Правило отрезков. Через выбранную рабочую точку В (см. рис. 19) проводят горизонтальную прямую (изотерму) до пересечения с линиями ликвидус и солидус. Эту линию называют **конодой**.

Правило отрезков:

а) точка а на линии ликвидус дает концентрацию Ni в жидкости: $C_L = 32$ вес. % Ni;

б) точка в на линии солидус дает концентрацию Ni в твердой фазе (в α – твердом растворе): $C_\alpha = 43$ вес. % Ni.

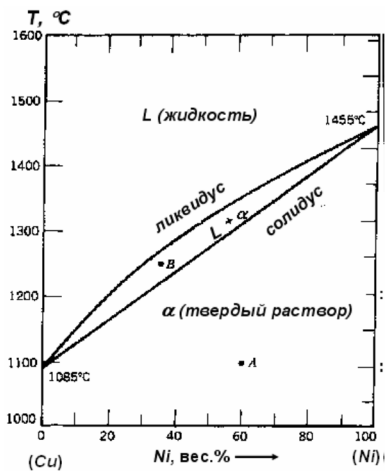


Рис. 18. Диаграмма состояния Cu-Ni

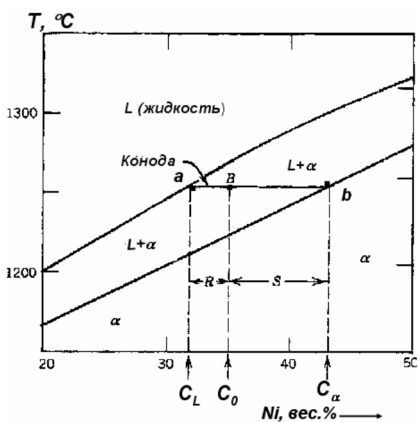


Рис. 19. Диаграмма состояния Cu-Ni (к правилу отрезков и правилу рычага)

Правило рычага. Используем то же построение, что и для правила отрезков (рис. 19). Пусть концентрация N_i рабочей точке В равна C_0 . Рабочая точка В (точка опоры) делит коноду ав (рычаг) на два плеча аВ и Вb.

Применим для коноды условие равновесия рычага (рис. 20): отношение масс обратно пропорционально отношению длин плеч рычага:

$$\frac{m_\alpha}{m_L} = \frac{aB}{Bb} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_0},$$

где m_α и m_L – массы α – твердого раствора и жидкости, соответственно.

Массовая доля α – твердого раствора будет равна

$$W_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_L} = \frac{aB}{ab} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}.$$

Массовая доля жидкости будет равна

$$W_L = \frac{m_L}{m_\alpha + m_L} = \frac{Bb}{ab} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}.$$

Правило отрезков и правило рычага справедливы для любой двухфазной области, независимо от типа диаграммы состояния.

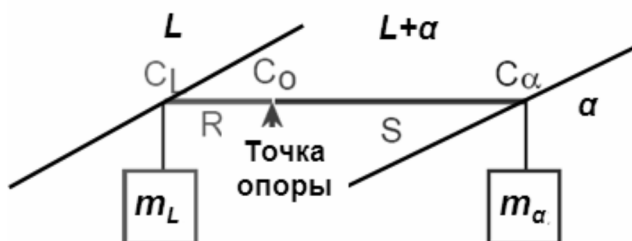


Рис. 20. Механическая аналогия, поясняющая правило рычага

Задача 1.

Определить массовые доли обеих фаз для точки В (рис. 13).

Решение. В точке В : $C_0 = 35 \text{ \%Ni}$; $C_\alpha = 43 \text{ \%Ni}$; $C_L = 32 \text{ \%Ni}$ (вес. %).

Подставляя эти данные в формулы, получим:

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0,27 \text{ и } W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0,73 .$$

2.2.6. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)

Исходные данные:

а) компоненты: А, В ($K = 2$);

б) оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено – в твердом состоянии и не образуют химических соединений;

в) фазы: жидкий сплав L, ограниченные твердые растворы $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.

Диаграмма состояния (с эвтектикой) показана на рис. 21. Линии АЕВ и АДЕСВ – линии ликвидус и солидус, соответственно; линия DEC – эвтектическая. В сплавах данного типа существует некоторая взаимная растворимость компонентов А и В в твердом состоянии. Поэтому при кристаллизации из жидкости вместо зерен чистых компонентов А и В (см. п. 2.3, рис. 14) образуются зерна ограниченных твердых растворов на основе А и В, т. е. $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$.

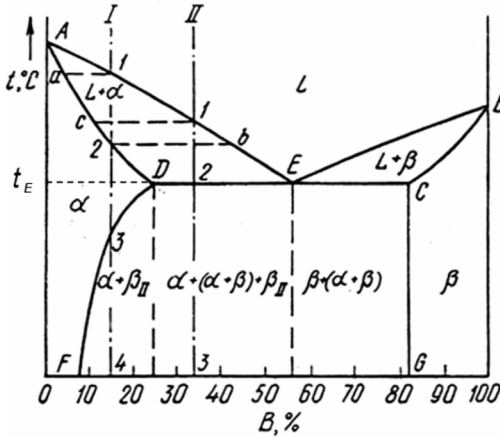
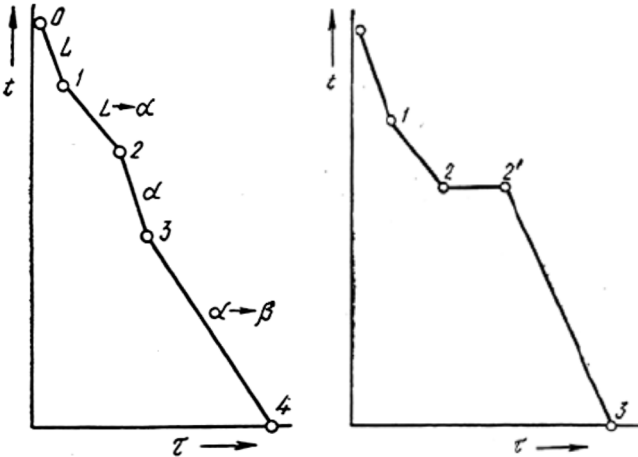


Рис. 21. Диаграмма состояния сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Сплав I

Сплав II



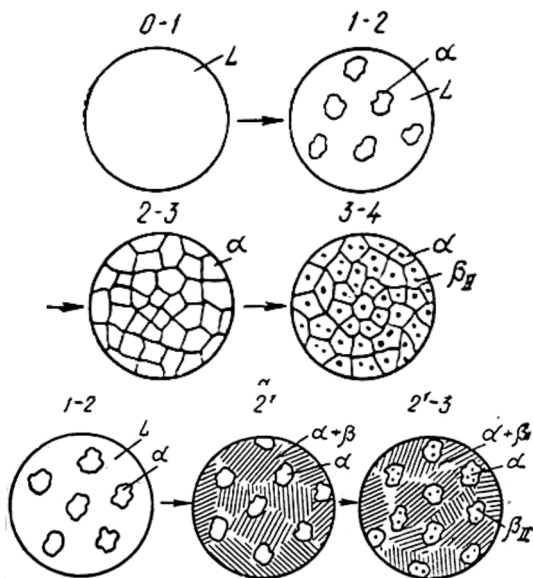


Рис. 22. Кривые охлаждения и схемы структур сплавов I и II

Области существования α - и β -твердых растворов расположены около вертикалей A и B, соответственно (рис. 21). Предельная растворимость B в A, т. е. максимальная концентрация B в α -твердом растворе, зависит от температуры и определяется линией DF, а предельная растворимость A в B, т. е. максимальная концентрация A в β -твердом растворе, определяется линией CG. Эти линии называются сольвус – линиями или кривыми растворимости. Точка D определяет максимальную концентрацию компонента B в α -твердом растворе (25 вес. % B). В свою очередь, т. С определяет максимальную концентрацию компонента A в β -твердом растворе ($100 - 82 = 18$ вес. % A).

Сплавы, находящиеся между линиями DF и CG, лежат за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из механической смеси $\alpha + \beta$. Эти двухфазные сплавы принято делить на:

- внеэвтектические: слева от точки D (в том числе, сплав I) и справа от точки C;
- доэвтектические: концентрация B – от точки D до точки E (сплав II);
- эвтектический: концентрация точки E;
- заэвтектические: концентрация B – от точки E до точки C.

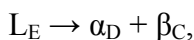
Рассмотрим процессы кристаллизации сплавов I и II.

Кристаллизация сплава I начинается в точке 1 (линия ликвидус) и заканчивается в точке 2 (линия солидус). Кривая охлаждения и схема структур этого сплава показана на рис. 16. На отрезке 1–2 из жидкого сплава L выделяются и растут кристаллы α –твердого раствора. Концентрация B в растущих зернах α – фазы растет по линии солидус (a–2), а в жидкости L – по линии ликвидус (1–b). В точке 2 кристаллизация заканчивается, и полученные кристаллы должны иметь (для равновесной кристаллизации) концентрацию исходной жидкости. На отрезке 2–3 превращения отсутствуют. Ниже точки 3 α –твердый раствор является пересыщенным и выделяет избыточные атомы B. В результате внутри зерен α –твердого раствора образуются кристаллы β – твердого раствора по реакции $\alpha \rightarrow \beta_{II}$. Эти кристаллы называют вторичными, поскольку они выделяются из твердого раствора, в отличие от первичных, выделяющихся из жидкости. Их обозначают символом β_{II} . Процесс выделения вторичных кристаллов называется **вторичной кристаллизацией**.

Сплав с концентрацией B левее точки F не будет иметь вторичных выделений β_{II} , т. е. будет иметь структуру α –твердого раствора.

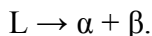
На рис. 15 линия CG, в отличие от линии DF, изображена вертикальной, т. е. растворимость A в B не зависит от температуры. Поэтому вторичные выделения α –твердого раствора ниже линии BC отсутствуют. Такие выделения возникли бы, если бы линия DF была наклонена вправо, т. е. растворимость A в B уменьшалась бы с понижением температуры.

Кристаллизация сплава II. Сплавы типа II называются доэвтектическими. Кривая охлаждения и схемы структур такого сплава показаны на рис. 16, справа. На отрезке 1–2 из жидкости выделяются и растут кристаллы α -твердого раствора. Концентрация В в α изменяется по линии солидус (растет от точки с до точки D). За счет образования α -зерен оставшаяся жидкость обогащается компонентом В по линии ликвидус (от точки 1 до точки E). В точке 2 оставшаяся жидкость достигает горизонтальной линии DCE (эвтектическая температура t_E), и концентрация В в жидкости соответствует эвтектической (точка E). В этих условиях на участке 2–2' оставшаяся жидкость кристаллизуется по эвтектической реакции:



где α_D – α -твердый раствор состава точки D,
 β_C – β -твердый раствор состава точки C.

В общем виде эвтектическую реакцию записывают так:



В точке 2' (конец кристаллизации жидкости) формируется структура, состоящая из кристаллов α_D и эвтектики $E = \alpha + \beta$. При дальнейшем охлаждении сплава (отрезок 2'–3) растворимость В в α -твердом растворе уменьшается по кривой DF (как в сплаве I). Поэтому из кристаллов α выделяются вторичные кристаллы β_{II} по реакции $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ (как в сплаве I).

Таким образом, конечная (при нормальной температуре) структура доэвтектического сплава II: $\alpha_F + \text{эвтектика} (\alpha_G + \beta_G) + \beta_{II}$.

Сплавы с концентрацией В в интервале от точки E до точки C называются заэвтектическими. Они кристаллизуются аналогично доэвтектическим. Различие состоит в том, что на первом этапе (между линиями ликвидус и солидус) из жидкой фазы выделяются первичные кристаллы β . За счет этого концентрация В в оставшейся жидкости уменьшается по линии

BE. На втором этапе при эвтектической температуре (линия DEC) остаток жидкости кристаллизуется по эвтектической реакции: $L \rightarrow \alpha + \beta$. Конечная структура заэвтектического сплава: $\beta + \text{эвтектика } (\alpha + \beta)$.

Несмотря на многообразие структурных составляющих [первичные кристаллы α - и β – твердых растворов, вторичные кристаллы β – твердого раствора, эвтектика $(\alpha + \beta)$], окончательно охлажденный сплав содержит только две фазы (α и β), в которых концентрация компонента B определяется точками F и G, соответственно.

Проверим правильность построения кривых охлаждения и диаграммы состояния (рис. 22 и 21) с помощью правила фаз ($C = K - \Phi + 1$) на примере сплава II:

а) отрезок 1–2: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется;

б) отрезок 2–2' : $C = 2 - 3 + 1 = 0$, следовательно, температура $T = \text{const}$;

в) отрезок 2'–3: $C = 2 - 2 + 1 = 1$, следовательно, температура T изменяется.

Таким образом, кривая охлаждения построена правильно.

В качестве примера на рис. 23 приведена диаграмма состояния системы Pb–Sn.

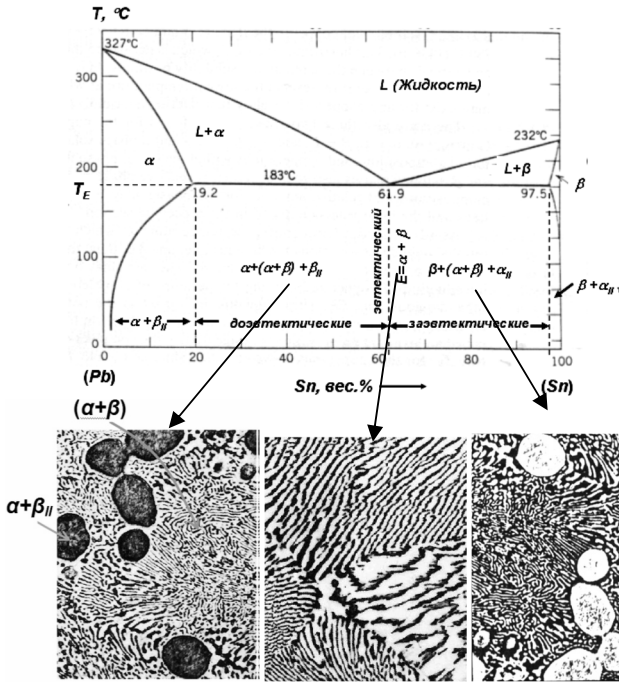


Рис. 23. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов системы Pb–Sn

Здесь же показана микроструктура доэвтектического, эвтектического и заэвтектического сплавов данной системы. Видно, что эвтектический сплав имеет структуру пластинчатой эвтектики $E = \alpha + \beta$, где α и β – ограниченные твердые растворы: $\alpha = \text{Pb}(\text{Sn})$; $\beta = \text{Sn}(\text{Pb})$. Доэвтектический сплав содержит темные зерна первичного α -твердого раствора, окруженные колониями эвтектики. Внутри α -зерен видны выделения вторичной β -фазы (β_{II}). Заэвтектический сплав состоит из зерен первичного β -твердого раствора, окруженных колониями эвтектики. Внутри светлых зерен β -фазы видны выделения вторичной α -фазы (α_{II}).

Задача 2. Для сплава 60 %Pb – 40 %Sn (вес. %) (см. рис. 24) определить при $T = 150^{\circ}\text{C}$:

- 1) фазовый состав;
- 2) химический состав каждой фазы;
- 3) массовую долю каждой фазы.

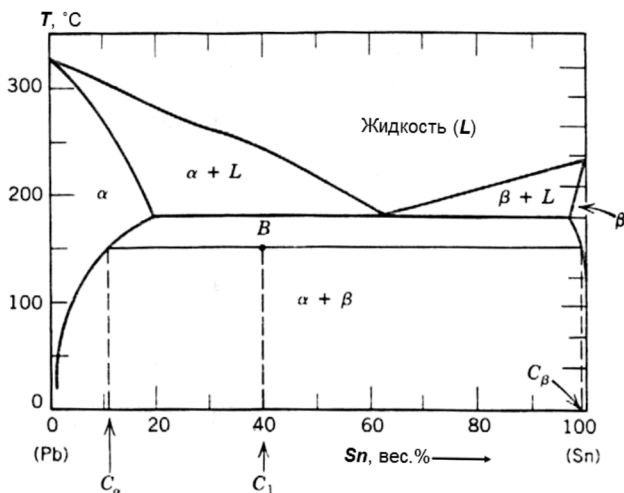


Рис. 24. Диаграмма состояния системы Pb–Sn

Решение.

1) Находим на диаграмме состояния Pb–Sn (рис. 24) рабочую точку В, соответствующую условиям задачи. Так как точка В находится внутри $(\alpha + \beta)$ – области, то в данной точке присутствуют две фазы: α и β .

2) В точке В присутствуют две фазы. Через эту точку проводим горизонтальную линию (коноду), как показано на рис. 24. Состав α -фазы соответствует точке пересечения коноды с линией предельной растворимости А в В, т. е. с границей раздела областей $\alpha/\alpha+\beta$. Итак, состав α -фазы C_{α} : 89 % Pb – 11 % Sn. По аналогии находим состав β -фазы C_{β} : 1 % Pb – 99 % Sn.

3) Поскольку сплав состоит из двух фаз, то для нахождения массовой доли каждой фазы необходимо использовать правило рычага [(см. п. 2.5, формулы (4) и (5)]. Обозначая общий состав сплава C_1 (точка В), получим:

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{99 - 40}{99 - 11} = 0,67 \text{ и } W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{99 - 11} = 0,33 .$$

2.2.7. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и перитектику

Большинство двойных сплавов, компоненты которых ограничено растворимы в твердом состоянии, образуют эвтектику, т. е. жидкость кристаллизуется с образованием двух ограниченных твердых растворов: $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (см. диаграмму состояния на рис. 21). Часть сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии образуют перитектику.

Диаграмма состояния с перитектикой показана на рис. 25. Здесь, как и ранее: А и В – компоненты, L, α и β – фазы. Линии ADB и ACFB – линии ликвидус и солидус, соответственно. Кристаллизация сплавов левее точки D и правее точки F происходит без особенностей с образованием α - и β -твердых растворов, соответственно (сравните с диаграммой состояния, показанной на рис. 21).

Иначе происходит кристаллизация сплавов, состав которых лежит между точками D и F.

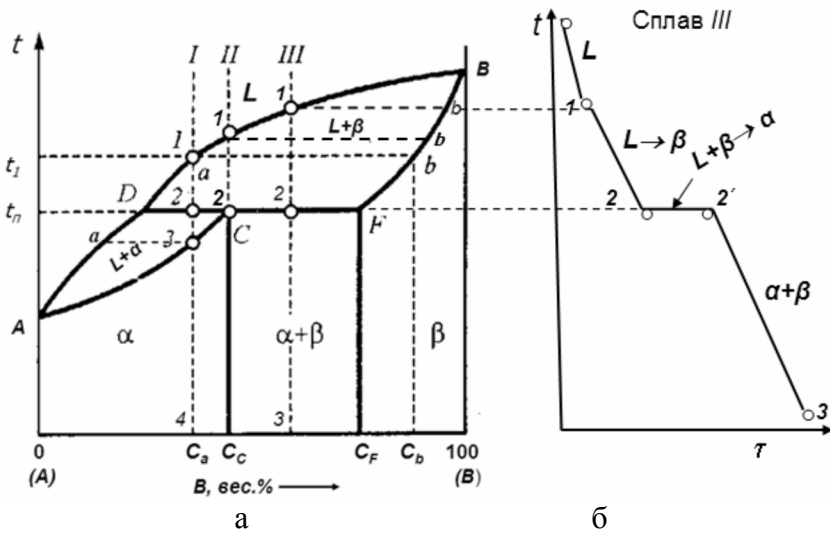


Рис. 25. Диаграмма состояния сплава с перитектикой (а);
 кривая охлаждения (б) и схемы структур (в)
 заперитектического сплава III (б)

Сплав II состава точки С называют перитектическим. В промежутке между точками 1 и 2 из жидкости выпадают и растут кристаллы β -твёрдого раствора. В точке С при температуре t_{II} сплав испытывает перитектическое превращение. Жидкость состава точки D взаимодействуют с ранее выпавшими кристаллами β -твёрдого раствора состава точки F, в результате чего на межфазной границе L/ α образуется новая фаза – твёрдый раствор α_C по реакции



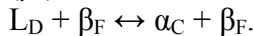
При этом, согласно правилу фаз, $C = 2 - 3 + 1 = 0$, т. е. реакция идет при постоянной температуре $t_{\text{п}}$. Соотношение масс фаз L_D и β_F , необходимое для образования новой фазы α_C , определяется с помощью правила рычага: $m_L/m_\beta = CF/DC$.

В доперитектических сплавах I, расположенных между точками D и C, в точке 2 также происходит перитектическое превращение. При этом, согласно правилу рычага, доля выделившейся α -фазы невелика, и имеется избыток жидкой фазы. В связи с этим перитектическая реакция заканчивается образованием новой фазы α_C , но остается избыток жидкой фазы L_D



На отрезке 2–3 на зерна α -фазы, образовавшиеся при перитектической реакции, наслаивается α -фаза, выделяющаяся из остаточной жидкости. Затвердевший сплав имеет однофазную структуру, состоящую из зерен α -твердого раствора состава C_a . Сплавы III, расположенные между точками C и F, называются заперитектическими.

Кривая охлаждения и схемы микроструктур показаны на рис. 25, б, в. Как и в сплавах I и II, на отрезке 2 – 2' протекает перитектическая реакция. При этом, в отличие от сплавов I, доля жидкости сравнительно мала, и поэтому она вся уходит на образование новой α -фазы. Избыточной фазой является предварительно выделившийся β -твердый раствор. Перитектическая реакция заканчивается образованием новой фазы α_C и избыточной β -фазы (β_F)



После окончания кристаллизации (точка 2') сплав III имеет двухфазную структуру $\alpha_C + \beta_F$. Эта структура имеет некоторое сходство с эвтектикой $E = \alpha + \beta$, состоящей из чередующихся между собой пластин или зерен α - и β - фаз. Особенность перитектической структуры состоит в том, что зерна

β -фазы (сердцевина) окружены оболочкой из α -фазы (рис. 25 в). [перитектос (греч.) – структура окружения)].

Скорость протекания перитектической реакции, в отличие от эвтектической реакции, весьма мала. Причина состоит в том, что новая твердая фаза, формируемая на межфазной границе жидкость/кристалл, создает диффузионный барьер, подавляющий дальнейший рост новой фазы. Перитектические реакции встречаются реже, чем эвтектические и эвтектоидные.

2.2.8. Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения (4-го рода)

Исходные данные:

а) компоненты: А, В ($K = 2$);

б) оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом состоянии растворимость отсутствует (нет твердых растворов);

в) твердые фазы: А, В и A_nB_m ;

г) A_nB_m – химическое соединение в котором на $n+m$ атомов соединения приходится n атомов А и m атомов В;

д) химическое соединение A_nB_m образует механические смеси с компонентами А и В.

По соотношению составов химического соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения, соединения можно разделить на стойкие и нестойкие. Соединения для которых эти составы совпадают, называются **конгруэнтно-плавящимися**, или стойкими. Если указанные составы не совпадают, соединения называются **инконгруэнтно-плавящимися**, или нестойкими.

Химическое соединение A_nB_m называется устойчивым (конгруэнтно-плавящимся), если оно не диссоциирует при нагреве до температуры плавления. Следовательно, это соединение можно рассматривать как третий компонент сплава. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивое химическое соединение, показана на рис. 26. На этой диаграмме

химическое соединение отображается вертикальной линией, проходящей через точку на оси концентрации, соответствующую соотношению компонентов в химическом соединении A_nB_m . Точка С соответствует температуре плавления химического соединения, она находится на ликвидусе, а ликвидус имеет максимум, соответствующий составу соединения A_nB_m .

Данную диаграмму следует рассматривать как две диаграммы состояния для сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода) (см. п. 2.3, рис. 13): первая – для системы $A - A_nB_m$ и вторая – для системы $B - A_nB_m$. На диаграмме имеются две эвтектические точки E_1 и E_2 . В этих точках из жидкости при температурах T_{E1} и T_{E2} образуются две эвтектические смеси, соответственно

$$E_1 = A + A_nB_m, E_2 = B + A_nB_m.$$

В результате после окончания затвердевания в структуру сплавов кроме чистых компонентов будут входить две эвтектики E_1 и E_2 . Качественный и количественный анализ сплавов проводится как обычно. Если компоненты A и B образуют между собой не одно, а два или более химических соединений, то диаграмма состояния будет состоять не из двух, а из $(N + 1)$ простых диаграмм для механических смесей, где N – число химических соединений в данной системе. На рис. 27 приведена диаграмма состояния серебро- стронций. Данная система имеет четыре интерметаллидных соединения. Она состоит из пяти простых диаграмм состояния для систем, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода). Каждая диаграмма имеет свою эвтектику. Все диаграммы соединены между собой последовательно, образуя набор диаграмм для систем $Ag - SrAg_5$, $SrAg_5 - Sr_3Ag_5$ и т. д.

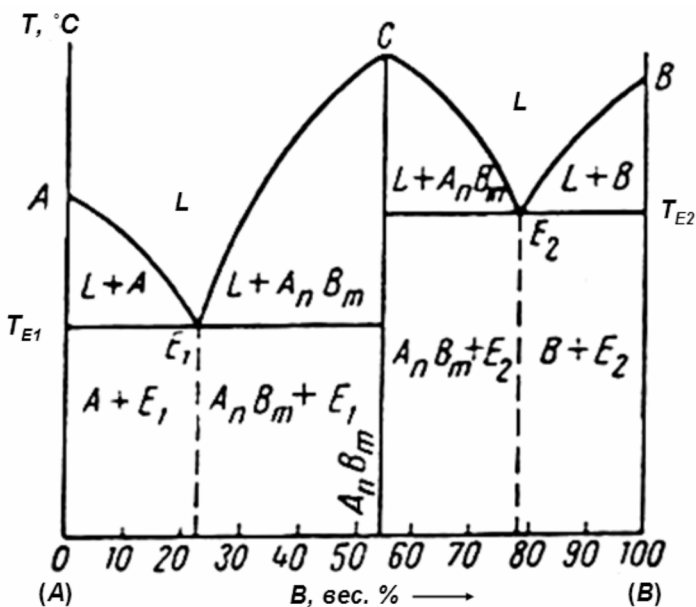


Рис. 26. Диаграмма состояния сплавов, образующих устойчивое химическое соединение

В некоторых системах компоненты А и В образуют ограниченные твердые растворы $\alpha = A(B)$ и $\beta = B(A)$ на основе чистых компонентов, а также твердые растворы на основе химического соединения. Диаграмма состояния такой системы представлена на рис. 28. Она представляет собой сдвоенную диаграмму состояния для сплавов, образующих ограниченные твердые растворы (3-го рода). На границе, соответствующей стехиометрическому составу химического соединения, появляется однофазная область существования твердого раствора на основе данного соединения (γ -фаза, которая называется областью **гомогенности**).

Диаграмма состояния с образованием инконгруэнтно-плавящегося химического соединения изображена на рис. 29. Плавление таких соединений идет как превращение перитектического типа при нагреве, т. е. твердая фаза исчезает при

плавлении, распадаясь на две новые фазы: жидкую и твердую, составы которых лежат по обе стороны состава исходного соединения.

Температура плавления инконгруэнтно- плавящегося химического соединения лежит ниже линии ликвидуса, в результате чего ликвидус не имеет максимума, связанного с составом соединения. Разбивать диаграмму состояния с нестойким соединением на частные диаграммы, принимая это соединение за компонент системы, нельзя.

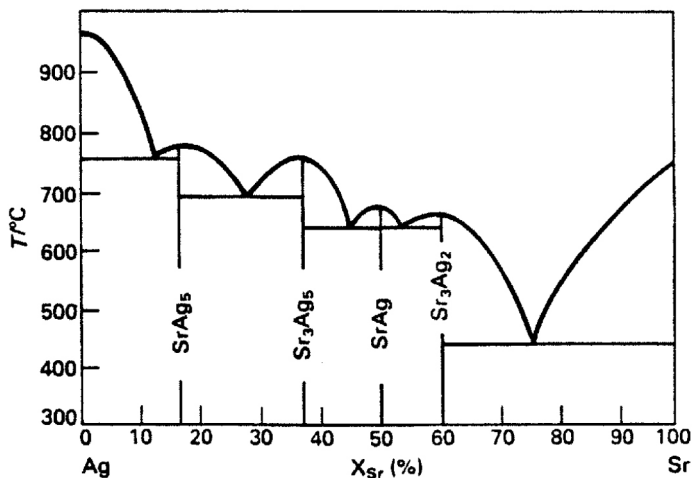


Рис. 27. Диаграмма состояния системы серебро–стронций, в которой образуется 4 интерметаллидных соединения

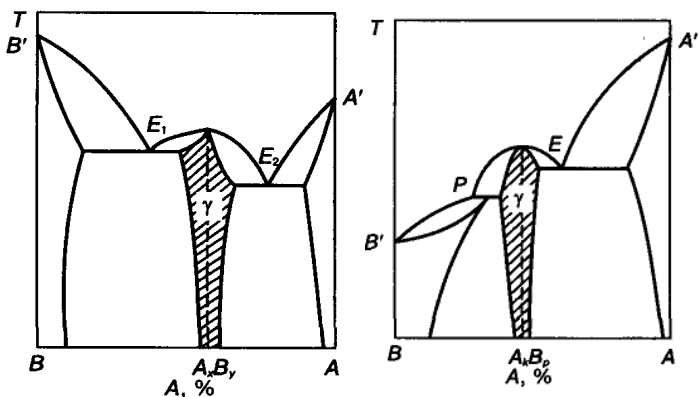


Рис. 28. Диаграммы состояния с твердым раствором на основе конгруэнтно-плавящегося химического соединения

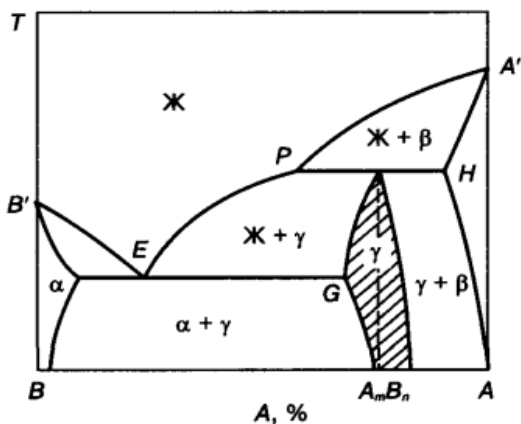


Рис. 29. Диаграмма состояния с инконгруэнтно-плавящимся химическим соединением

Соединения с широкой областью гомогенности широко распространены в полупроводниковых и металлических системах. Они разделяются на две группы: дальтониды и бертоллиды.

Дальтони́ды – соединения с широкой областью гомогенности – характеризуются тем, что соединение формульного состава находится внутри области гомогенности (рис. 28 и 29); общим для диаграмм с дальтонидными фазами является присутствие сингулярной точки на кривых ликвидуса и солидуса, состав в которой отвечает дальтони́ду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов. На диаграмме состав – свойство формульному составу соединения соответствует экстремальное значение свойств.

Бертолли́ды характеризуются тем, что соединение формульного состава лежит вне области гомогенности (рис. 30). Это означает, что соединения бертоллидного типа формульного состава не существует. На диаграмме состав – свойство в пределах составов, отвечающих области гомогенности, свойства изменяются монотонно.

2.2.9. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями

Если один или оба компонента сплава обладают полиморфизмом (способностью изменять тип решетки при изменении температуры), то при охлаждении жидкого сплава сначала будут выделяться кристаллы первичных фаз (первичная кристаллизация), а при достижении температур полиморфного превращения будут формироваться вторичные фазы (вторичная кристаллизация). В результате диаграмма состояния будет состоять из двух частей: верхней, соответствующей первичной кристаллизации, и нижней – вторичной.

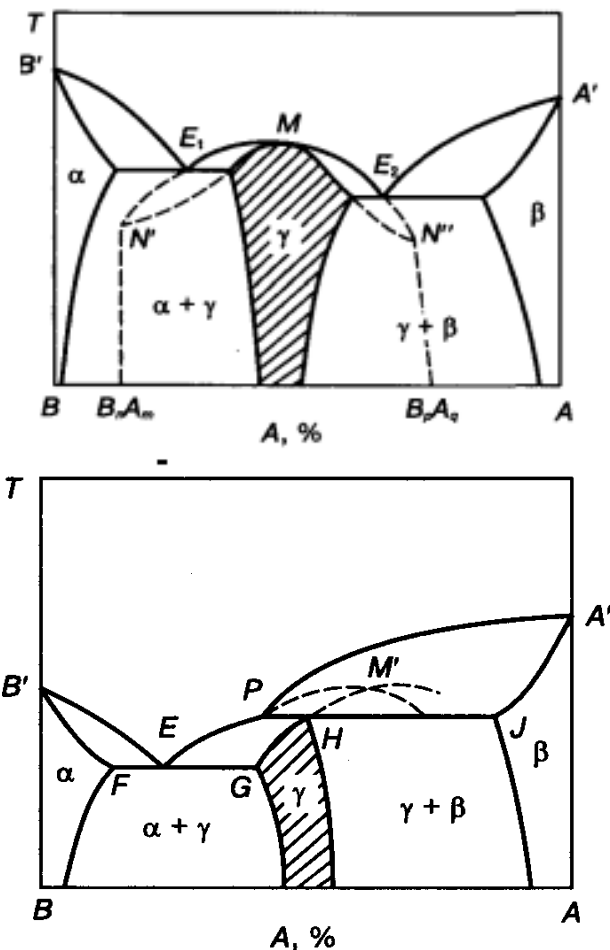


Рис. 30. Диаграммы состояния с образованием бертоллидов

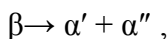
Рассмотрим два типа диаграмм состояния сплавов, компоненты которых испытывают полиморфные превращения.

1. Если компоненты А и В имеют по две модификации, причем A_α и B_α , так же как и A_β и B_β , изоморфны (одинаковый тип решеток) и образуют непрерывный ряд твердых раство-

ров, то диаграмма состояния имеет вид, показанный на рис. 31, а. Видно, что она является «двухэтажной» и построена из двух диаграмм состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (см. п. 2.4). Верхняя часть диаграммы соответствует образованию высокотемпературного твердого раствора $\beta = A_\beta(B_\beta)$, и нижняя – образованию низкотемпературного твердого раствора $\alpha = A_\alpha(B_\alpha)$.

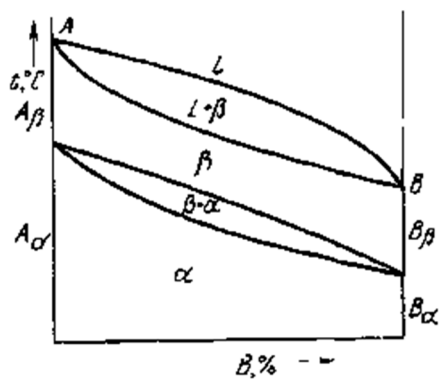
2. Если высокотемпературные модификации неограниченно взаимно растворимы друг в друге, а низкотемпературные модификации ограниченно растворимы друг в друге, то диаграмма состояния будет иметь вид, показанный на рис. 31, б. Она представляет собой сочетание диаграмм состояния 2-го и 3-го рода (см. рис. 16 и рис. 21).

При температуре, соответствующей линии CED (рис. 25б) происходит распад высокотемпературного β -твердого раствора с одновременным выделением α' и α'' – твердых растворов

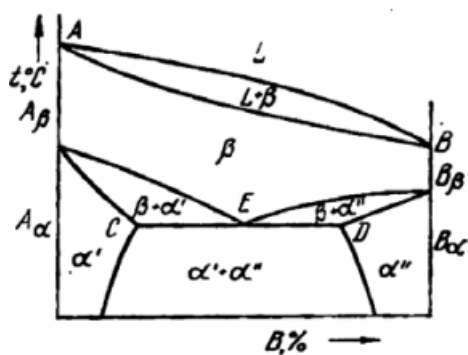


где $\alpha' = A_\alpha(B_\alpha)$, $\alpha'' = B_\alpha (A_\alpha)$.

Превращение протекает аналогично кристаллизации эвтектики, но исходной фазой является не жидкость, а твердый раствор. В отличие от кристаллизации эвтектики из жидкости, данное превращение называют не эвтектическим, а **эвтектоидным**, а смесь полученных кристаллов называют **эвтектоидом**.



а



б

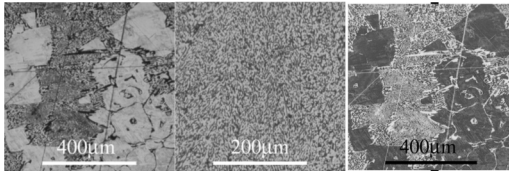
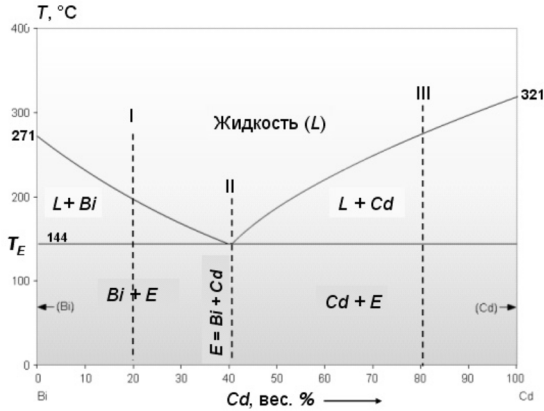
Рис. 31. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями

Превращение, аналогичное перитектическому, но с участием только твердых фаз, называется **перитектоидным**.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Задание 1. Анализ диаграммы состояния висмут–кадмий

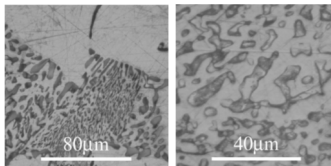
Цель работы – 1) ознакомиться с диаграммой состояния сплавов Bi-Cd – рис. 32;



80 % Bi + 20 % Cd

60 % Bi + 40 % Cd

Cd 20% Bi + 80 % Cd



80 % Bi + 20 % Cd

60 % Bi + 40 % Cd

Рис. 32. Диаграмма состояния и микроструктура сплавов Bi-Cd

2) ознакомиться с микроструктурой доэвтектического, эвтектического и заэвтектического сплавов Bi-Cd;

3) используя правило отрезков и правило рычага, определить концентрацию Cd в жидкой и твердой фазах в двухфазных областях, а также массовую долю этих фаз.

1. Укажите, какие линии присутствуют на диаграмме.

2. Укажите фазы данной системы.

3. К какому типу диаграмм относится данная диаграмма состояния?

4. Объясните, как формируются в процессе охлаждения структуры эвтектического, доэвтектического и заэвтектического сплавов.

5. Что такое эвтектика, эвтектическая концентрация, эвтектическая температура?

6. Запишите эвтектическую реакцию.

7. Что называется структурными составляющими сплава?

8. Используя микрофотографии сплавов Bi-Cd (рис. 32):

– зарисовать схемы микроструктур сплавов I, II и III (20 %; 40 %; 80 % Cd);

– указать структурные составляющие каждого сплава;

– в сплавах I и II определить характерный размер зерен первичных кристаллов Bi и глобул Bi и Cd в эвтектике.

9. Используя правило отрезков (п. 2.5) определить концентрацию Cd в жидкой и твердой фазах при температуре T для сплава состава X, указанных в таблице 11 в соответствии с вариантом.

10. Для этих же сплавов, используя правило рычага (п. 2.5), определить массовую долю твердой и жидкой фаз и отношение масс этих фаз.

Таблица 11

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
T, °C	200							
X, % Cd	5	10	60	70	75	80	90	95
№ варианта	9	10	11	12	13	14	15	16
T, °C	150							
X, % Cd	10	20	30	50	60	70	80	90

Задание № 2. Анализ диаграммы MgO – NiO

Цель работы

- 1) ознакомиться с диаграммой состояния сплавов MgO – NiO – рис. 33;
- 2) используя правило рычага, определить долю жидкой фазы в зависимости от содержания NiO в керамике.

1. Укажите, какие линии присутствуют на диаграмме.
2. Укажите фазы данной системы.
3. К какому типу диаграмм относится данная диаграмма состояния?
4. Постройте график зависимости молярной доли жидкой фазы от содержания NiO в керамике MgO – NiO при температуре T, указанной в варианте табл. 12. График следует начертить под диаграммой состояния, чтобы оси концентраций графика и диаграммы совпадали.

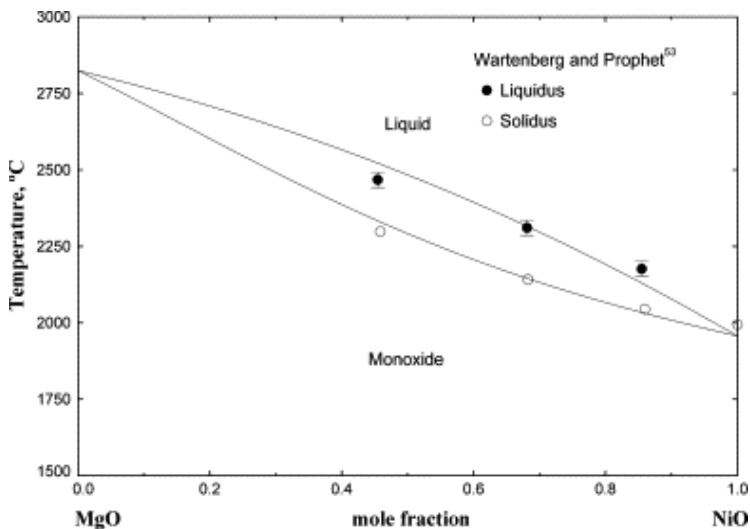


Рис. 33. Диаграмма состояния MgO – NiO

Таблица 12

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
T, °C	275 0	220 0	225 0	230 0	240 0	250 0	260 0	270 0

Задание 3. Построение диаграмм фазовых равновесий

Цель работы: получить навыки построения диаграмм состояний.

Для построения диаграммы состояния вы выполнили следующие операции:

а) подготовили набор сплавов различного состава, включая чистые компоненты А и В;

б) поместили в тигель каждый состав, расплавили его и медленно охладили, построили кривую охлаждения и изучили микроструктуру затвердевшего сплава под микроскопом.

Эксперимент дал следующие результаты:

Вариант №1

а) чистый металл А: структура ГЦК, атомный радиус 0,128 нм, температура плавления 1083 °С;

б) чистый металл В: структура ГЦК, атомный радиус 0,125 нм, температура плавления 1453 °С;

в) полная взаимная растворимость обоих металлов в жидком и твердом состояниях;

г) при охлаждении жидкого сплава с содержанием 50 ат. % В первая твердая фаза появляется при 1305 °С. Эта фаза содержит 64 ат. % В;

д) при дальнейшем охлаждении остающаяся жидкая фаза существует до 1240 °С. В этот момент она содержит 34 ат. % В.

Используя результаты эксперимента необходимо:

а) построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям концентрации и температуры) и указать на диаграмме известные составы и температуры;

б) на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;

в) нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 20, 30, 50, 60 и 80 ат. %В;

г) оценить размер элементарной ячейки твердого раствора, содержащего 10, 30, 50, 60, 75 и 90 ат. % В.

Вариант № 2

- а) чистый компонент А затвердевает при 1000 °С;
- б) чистый компонент В затвердевает при 1250 °С;
- в) сплав, содержащий 40 вес. % В, кристаллизуется при постоянной температуре 750 °С;
- г) при 750° С и концентрациях В менее 15 вес. % сплав является однофазным (α -фаза);
- д) при 750 °С и концентрациях В более 70 вес. % сплав является однофазным (β -фаза);
- е) α - и β -фазы – твердые растворы; других твердых фаз в данной системе нет при любых температурах и концентрациях;
- ж) максимальная растворимость В в α -фазе при комнатной температуре – 3 вес. % В;
- з) максимальная растворимость А в β -фазе при комнатной температуре – 28 вес. % А (72 вес. % В).

Используя результаты эксперимента необходимо:

- а) построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям отложив концентрации и температуры), указать на диаграмме известные составы и температуры;
- б) на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;
- в) нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 20, 40, 50, 75 и 90 вес. %В; образец медленно охлаждался от 1300°С до комнатной температуры (20°С).

Вариант № 3

а) чистый компонент А: температура плавления 470 °С;

б) чистый компонент В: температура плавления 803 °С;

в) конгруэнтно-плавящееся химическое соединение A_2B : температура плавления 1210 °С;

г) максимальная растворимость компонента В в соединении A_2B соответствует температуре 520 °С и составляет 10 ат. % В. При комнатной температуре (20 °С) растворимость снижается до 5 ат. % В;

д) других твердых растворов и химических соединений в системе А-В не образуется;

е) жидкий раствор, содержащий 75 ат.% В, кристаллизуется при постоянной температуре 520 °С;

ж) жидкий раствор, содержащий 15 ат.% В, кристаллизуется при постоянной температуре 300 °С.

Используя результаты эксперимента необходимо:

а) построить диаграмму состояния системы А–В в удобном для анализа масштабе (по осям отложив концентрации и температуры), указать на диаграмме известные составы и температуры;

б) на данной диаграмме состояния указать фазы и структурные составляющие, присутствующие в каждой области;

в) нарисовать схему микроструктуры образца, содержащего 10, 15, 33, 50, 75 и 90 ат. % В; образец медленно охлаждался от 1300 °С до комнатной температуры (20 °С).

Задание № 4. Расчет диаграмм фазовых равновесий

Цель работы: изучение основных закономерностей, используемых при анализе диаграмм двухкомпонентных систем.

Материалы: диаграммы состояния InSb-InAs, ZnTe-HgTe, Bi-Sb, InSb-AlSb, InAs-GaAs, InAs-AlAs, GaSb-AlSb, GaAs-AlAs, AlAs-AlP, GaP-AlP, InP-GaP, HgTe-CdTe, InSb-GaSb, PbTe-SnTe, Al-Si, In-Si, Sn-Bi, Ag-Cu, Si-Sn, Au-W, Ga-As, In-Sb, Sn-Te, Ga-Sb, Mg-Ca, Au-Sb, Au-Te, In-As, Pb-Te.

Для трех диаграмм, указанных в табл. 13 в соответствии с вариантом, провести расчеты, указанные в порядке выполнения работы.

Таблица 13

№ варианта	№ диаграммы	Тип диаграммы	Состав X, %	Температура T ₀ , °C
1	1	InSb-InAs	40 % InAs	700
	2	Al-Si	50 % Si	700
	3	Ga-As	20 % As	1200
2	1	ZnTe-HgTe	40 % HgTe	1000
	2	In-Si	60 % Si	1000
	3	In-Sb	20 % Sb	155
3	1	Bi-Sb	60 % Sb	400
	2	Sn-Bi	30 % Bi	100
	3	Sn-Te	50 % Te	700
4	1	InSb-AlSb	60 % AlSb	700
	2	Ag-Cu	50 % Cu	600
	3	Ga-Sb	40 % Sb	500

Продолжение табл. 13

5	1	InAs-GaAs	40 % GaAs	1000
	2	Si-Sn	50 % Sn	1000
	3	Mg-Ca	30 % Ca	600
6	1	InAs-AlAs	60 % AlAs	1400
	2	Au-W	30 % W	2400
	3	Au-Sb	50 % Sb	400
7	1	GaSb-AlSb	40 % AlSb	800
	2	Al-Si	10 % Si	500
	3	In-As	20 % As	400
8	1	GaAs-AlAs	60 % AlAs	1600
	2	Sn-Bi	10 % Bi	50
	3	Au-Te	20 % Te	600
9	1	AlAs- AlP	60 % AlP	2000
	2	Ag-Cu	20 % Cu	800
	3	Pb-Te	20 % Te	600
10	1	GaP- AlP	60 % AlP	2000
	2	Al-Si	70 % Si	577
	3	Ga-As	70 % As	1200
11	1	InP-GaP	60 % GaP	1200
	2	Sn-Bi	70 % Bi	150
	3	In-Sb	90 % Sb	520

12	1	HgTe-CdTe	70 % CdTe	900
	2	Ag-Cu	70 % Cu	900
	3	Sn-Te	60 % Te	600
13	1	InSb-GaSb	60 % GaSb	600
	2	Al-Si	5 % Si	577
	3	Ga-Sb	60 % Sb	500
14	1	PbTe-SnTe	60 % SnTe	850
	2	Sn-Bi	43 % Bi	100
	3	Mg-Ca	60 % Ca	480
15	1	InSb-InAs	80 % InAs	800
	2	Ag-Cu	95 % Cu	500
	3	Au-Sb	80 % Sb	460
16	1	ZnTe-HgTe	60 % HgTe	800
	2	Al-Si	80 % Si	500
	3	In-As	80 % As	400
17	1	Bi-Sb	30 % Sb	350
	2	Sn-Bi	90 % Bi	139
	3	Au-Te	70 % Te	430
18	1	InSb-AlSb	40 % AlSb	650
	2	Ag-Cu	40 % Cu	779
	3	Pb-Te	70 % Te	350

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определить тип диаграммы. Обозначить все фазовые области.
2. Установить порядок фазовых превращений при охлаждении сплава заданного состава X.
3. Нарисовать соответствующую кривую охлаждения.
4. Установить фазовый состав сплава и количественное соотношение фаз для сплава заданного состава при заданной температуре T_0 . Определить вариантность системы.
5. Определить структурные составляющие этого сплава при комнатной температуре.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА

1. В отчете следует привести диаграммы состояния с указанием заданных составов X и заданных температур T_0 .
2. Справа от диаграммы состояния изобразить кривую охлаждения, чтобы диаграмма состояния и кривая охлаждения имели общую ось температуры.
3. В отчете должны содержаться развернутые ответы на вопросы. При необходимости приводятся реакции, соответствующие фазовым превращениям.

Задание № 5. Диаграммы состояния с химическими соединениями, эвтектическими и перитектическими превращениями

Цель работы: формирование навыков анализа и расчета сложных диаграмм фазовых равновесий.

Задача № 3. Сплав свинца с висмутом, состав которого указан табл. 14 в соответствии с вариантом, охлаждается в равновесных условиях из жидкого состояния до 20 °С. Указать последовательность равновесных фаз и соответствующие значения температур равновесия – рис. 28.

Методические указания. Определить и обозначить на диаграмме все фазы и фазовые области.

Решение задачи представить в виде табл. 15, в которой указать температуры или интервалы температур, фазы, находящиеся в равновесии, и их состав.

Таблица 14

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% висмута	13	15	20	23	27	30	32	35	38	45
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% висмута	50	56	60	65	70	75	80	85	90	95

Таблица 15

Температура, °С	Фазы	Состав фаз

Задача № 4. На диаграмме (рис. 34) провести изотерму в соответствии с вариантом, приведенным в табл. 16. Определить последовательность изменения числа фаз и их состава при изменении состава от 100 % свинца до 100 % висмута.

Таблица 16

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °С	180	170	160	150	140	130	250	200	130	120
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °С	110	100	90	80	70	60	50	300	270	230

Методические указания. Решение задачи представить в виде табл. 17, в которой указать диапазон изменения содержания висмута, фазы, находящиеся в равновесии, и их состав.

Таблица 17

Содержание висмута, %	Фазы	Состав фаз

Задача №5. Определить количественное соотношение фаз для состава, указанного в задаче № 3, при температуре T , значения которой приведены в табл. 18 в соответствии с вариантом.

Таблица 18

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °C	280	270	20	100	200	190	190	180	170	130
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °C	100	50	130	100	150	30	150	100	220	50

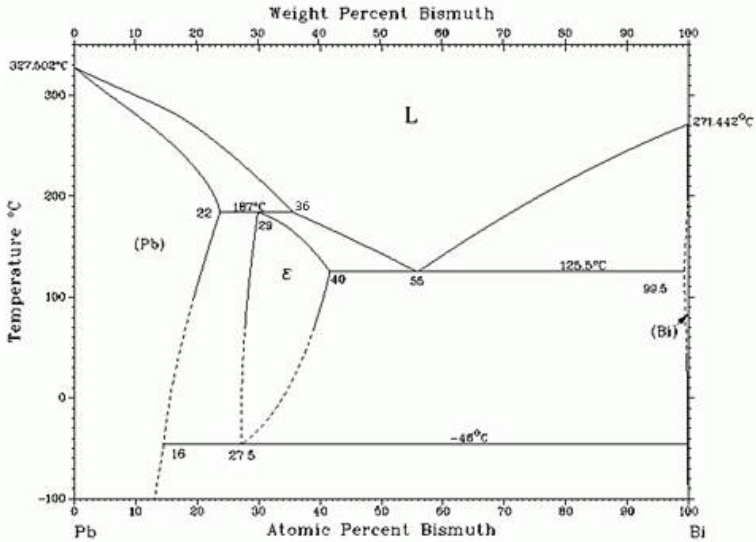


Рис. 35. Диаграмма состояния свинец–висмут

Задача №6. Решить задачу № 3 для диаграммы алюминий – никель, приведенной на рис. 36, для состава, указанного в табл. 19 в соответствии с вариантом.

Таблица 19

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% никеля	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6	т. 7	т. 8	т. 9	20	30
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% никеля	40	60	70	80	95	4	50	45	55	75

Для вариантов № 1 – 8 составы соответствуют точкам 2 - 9 на рис. 35.

Задача № 7. Решить задачу № 4 для диаграммы алюминий – никель, приведенной на рис. 35, для температуры, указанной в табл. 20 в соответствии с вариантом.

Таблица 20

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °С	140	910	963	100	110	129	141	900	150	167
№ варианта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Температура, °С	170	173	175	178	185	191	160	172	110	190

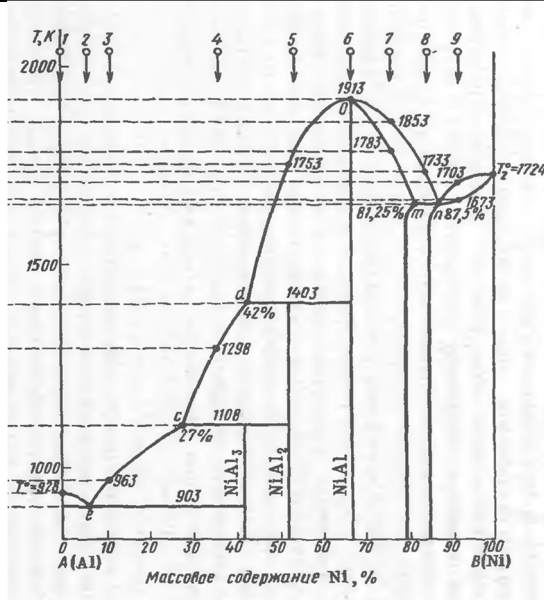


Рис. 35. Диаграмма состояния алюминий – никель

Ъ

Задача № 8. Определить фазовые области на диаграмме титан – никель (рис. 36).

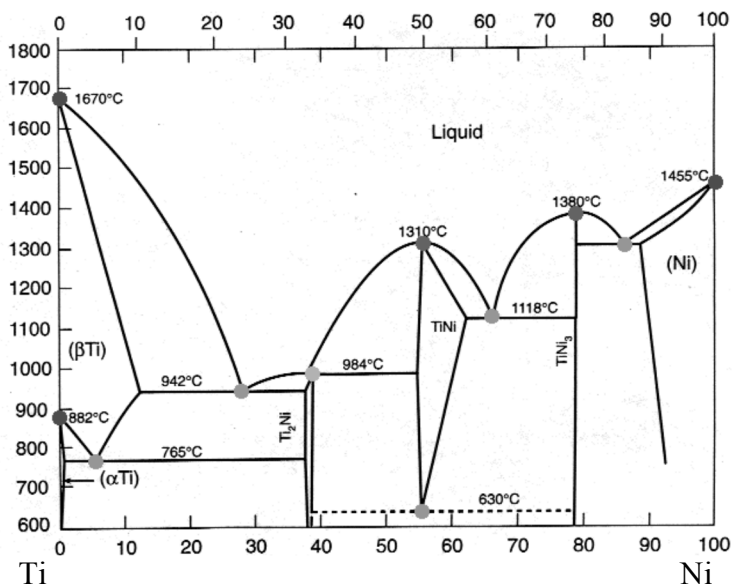


Рис. 36. Диаграмма состояния титан – никель

Контрольные вопросы

1. Назовите и охарактеризуйте основные типы твердых фаз. Укажите фазы постоянного и переменного составов.
2. Объясните принцип построения диаграмм состояния.
3. Запишите правило фаз Гиббса, объясните физический смысл входящих в него параметров и приведите пример использования этого правила для проверки правильности построения диаграммы состояния.
4. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих механические смеси.
5. Что такое эвтектика, эвтектическая концентрация, эвтектическая температура, эвтектическое превращение?

6. Объясните смысл терминов эвтектические, заэвтектические и доэвтектические сплавы.

7. Объясните, как в процессе охлаждения формируются структуры эвтектического, доэвтектического и заэвтектического сплавов.

8. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы.

9. Сформулируйте условия полной взаимной растворимости компонентов в твердой фазе.

10. Назовите и охарактеризуйте типы твердых растворов.

11. Что называется конодой? Что можно определить с ее помощью?

12. Сформулируйте правило рычага.

13. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы.

14. Что называется структурными составляющими сплава? Приведите примеры структурных составляющих.

15. Начертите и охарактеризуйте диаграмму состояния сплавов, образующих химические соединения.

16. Какие соединения называются конгруэнтно-плавящимися? В чем особенности диаграмм состояния с такими соединениями?

17. Какие соединения называются инконгруэнтно-плавящимися? В чем особенности диаграмм состояния с такими соединениями, в чем их отличие от диаграмм с конгруэнтно-плавящимися соединениями?

18. Что такое дальтонид?

19. Какие фазы относятся бертоллидным?

20. Запишите эвтектическую реакцию.

21. Запишите перитектическую реакцию.

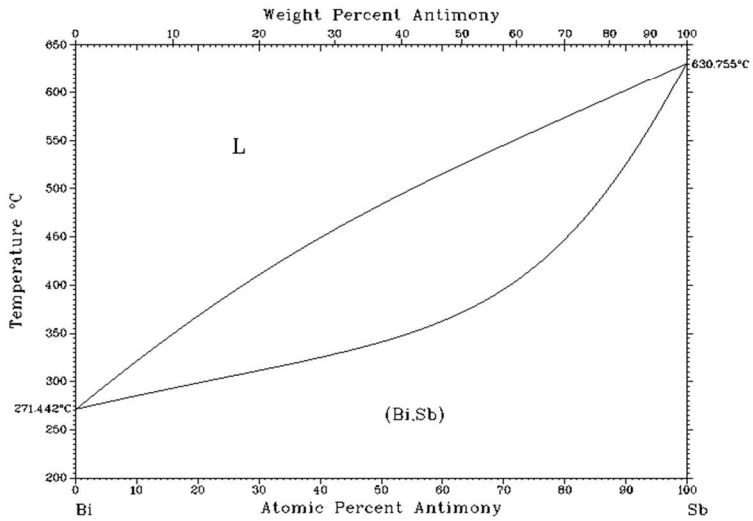
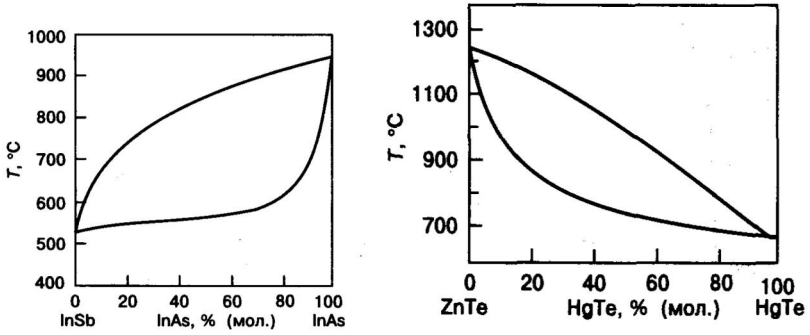
22. Запишите реакцию, сопровождающую плавление инконгруэнтно-плавящегося химического соединения. Почему считается, что она идет по перитектическому типу?

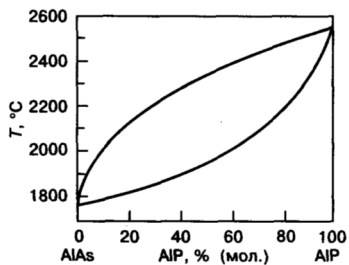
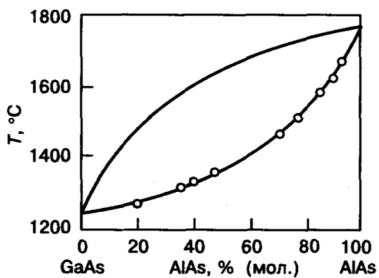
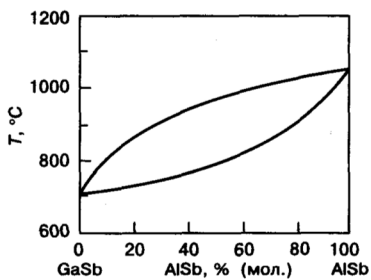
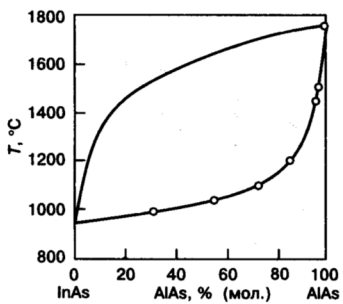
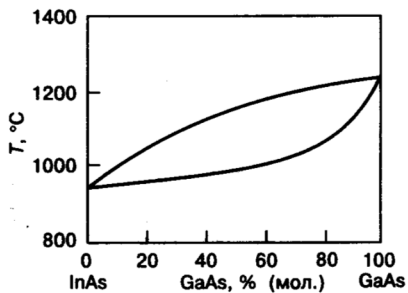
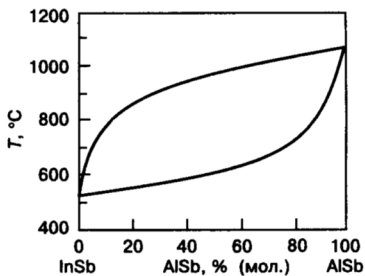
23. Сформулируйте закон Вегарда.

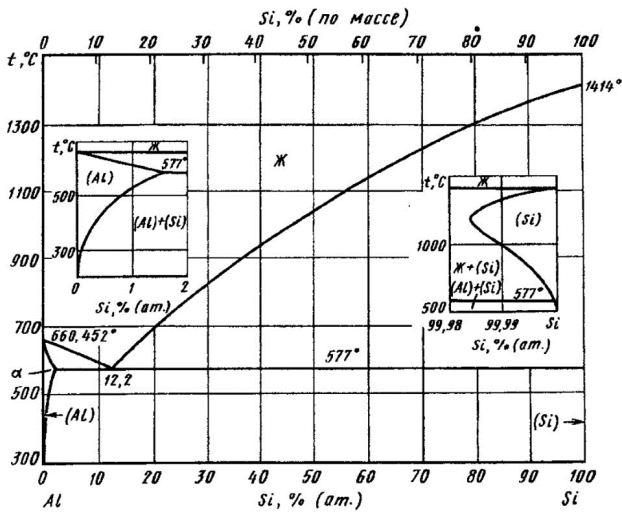
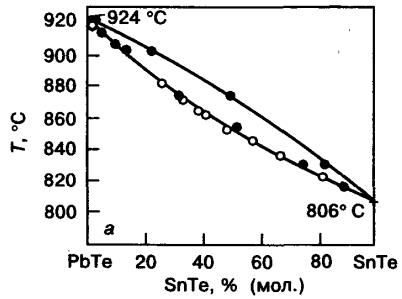
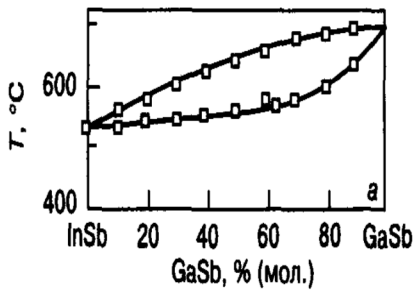
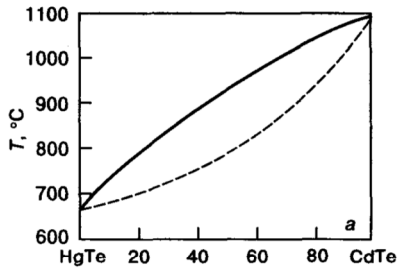
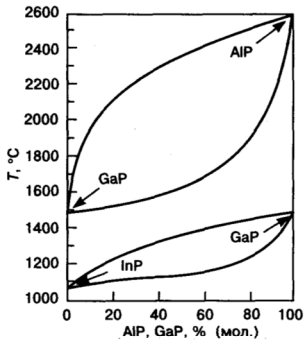
24. Дайте понятие коэффициента распределения примеси. Для каких технологических процессов необходимо знание его величины?

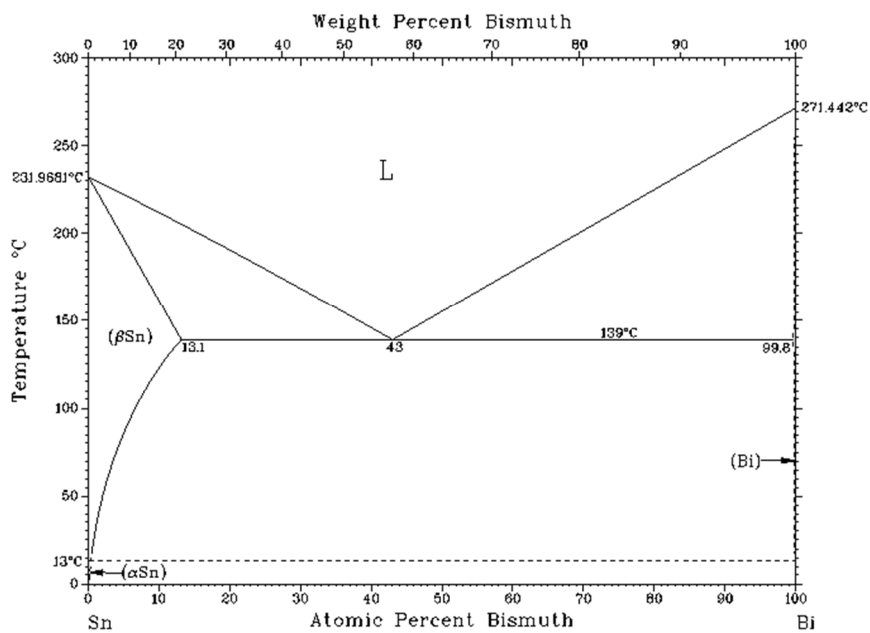
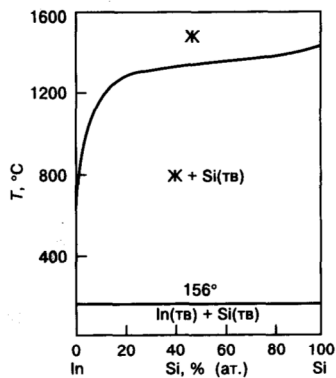
ПРИЛОЖЕНИЕ

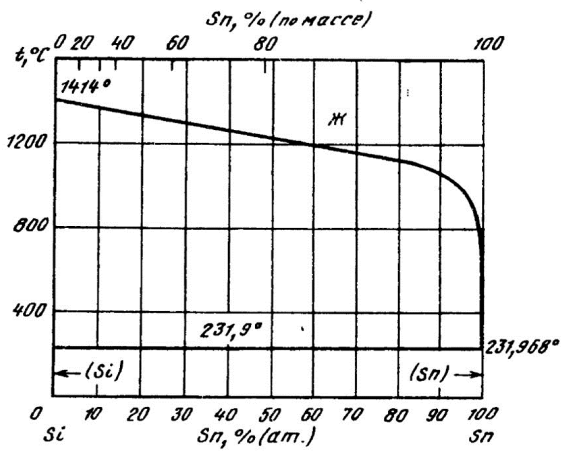
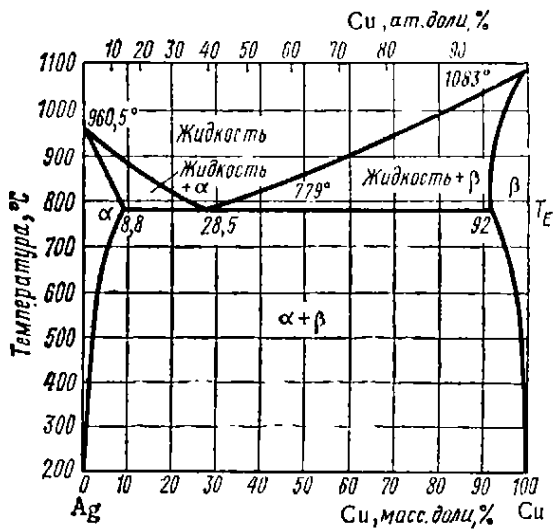
Диаграммы фазовых равновесий двухкомпонентных систем

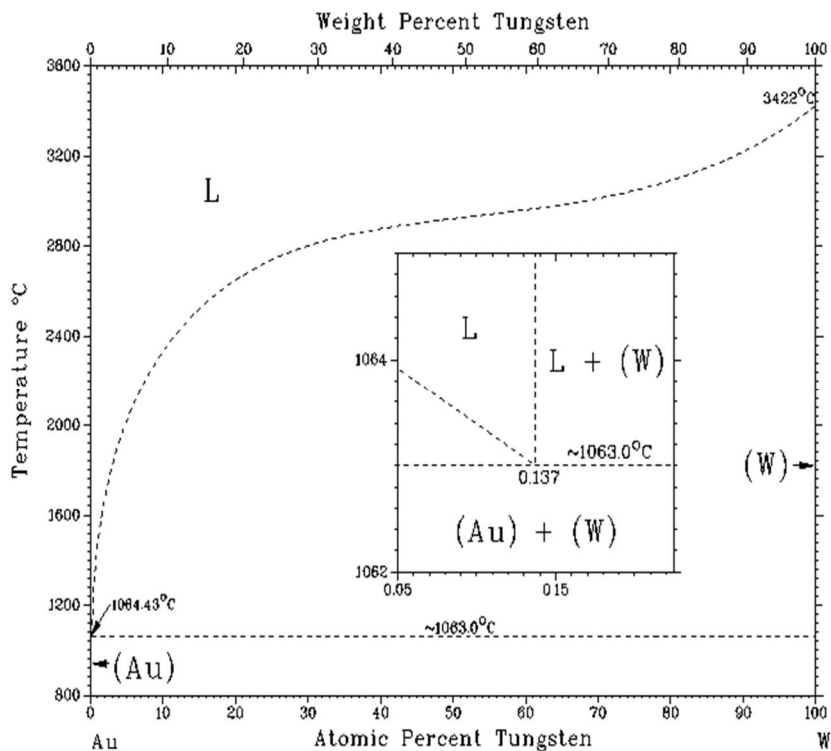


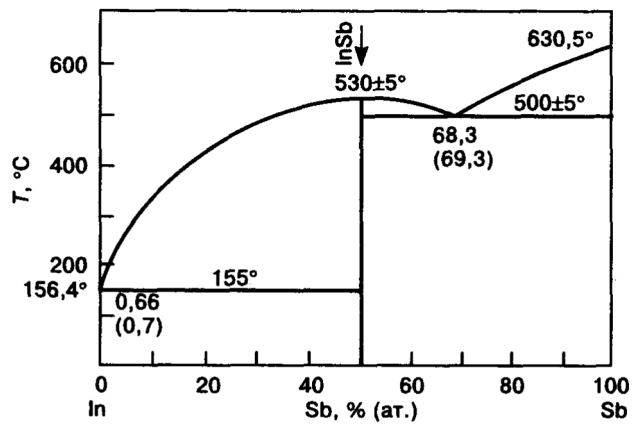
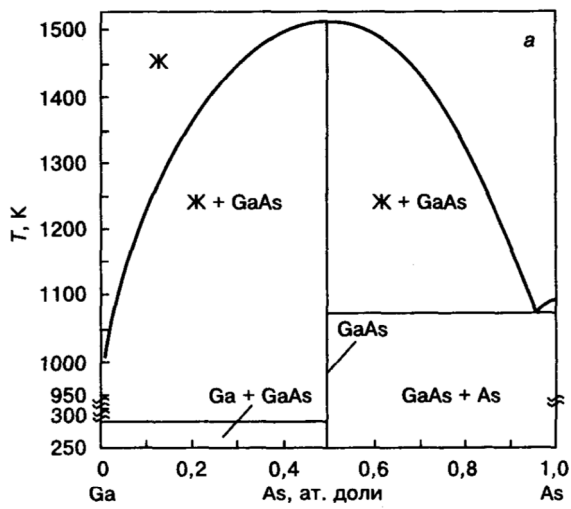


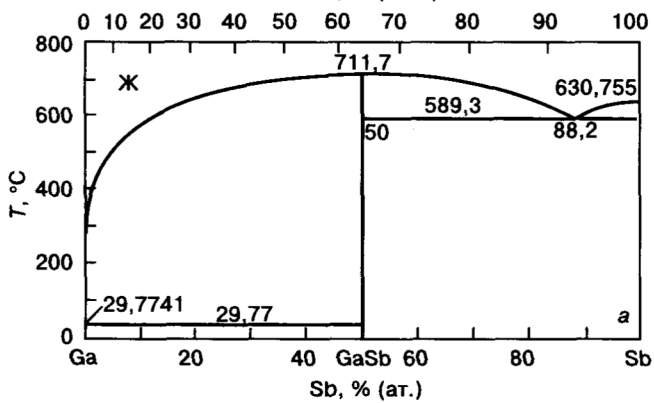
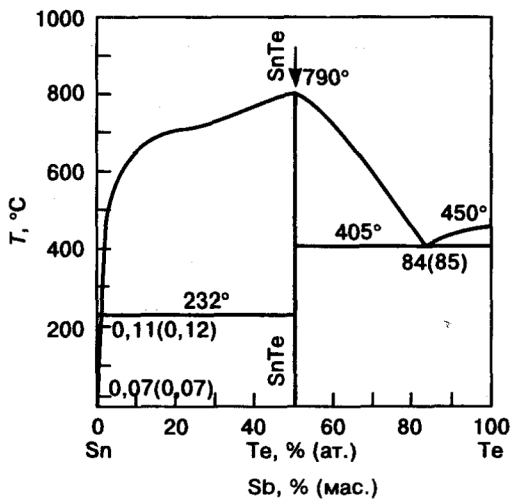


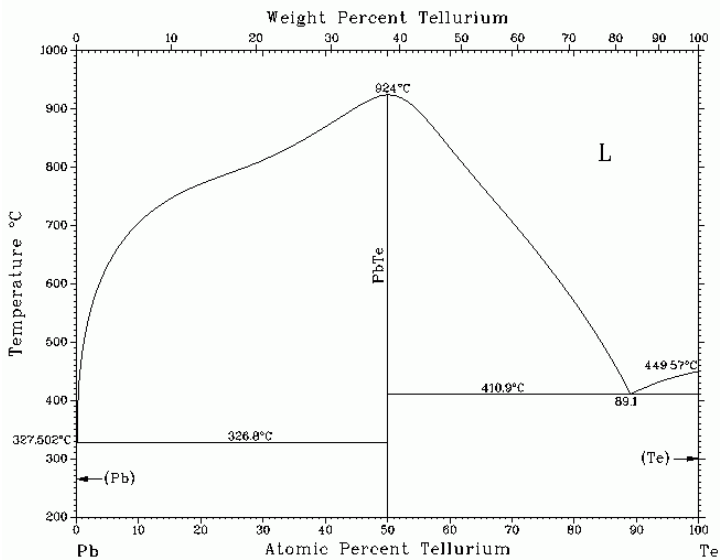
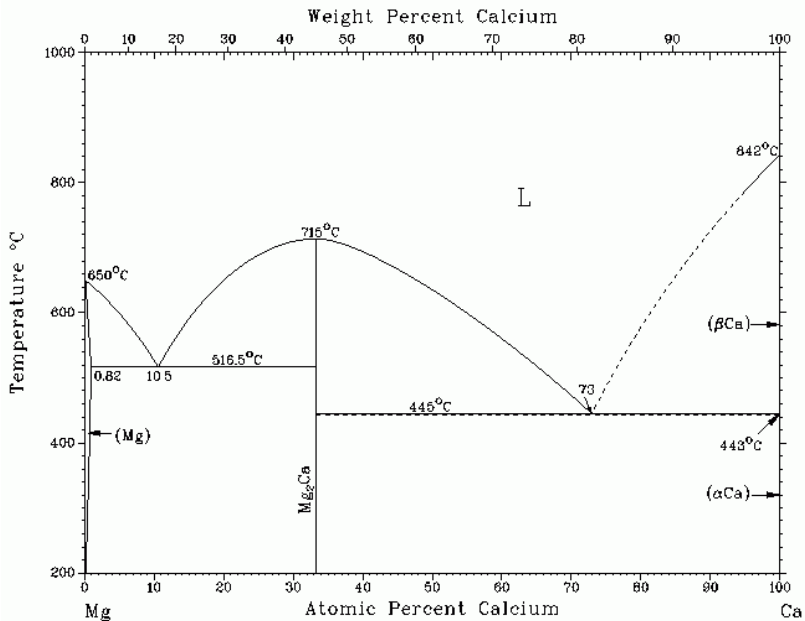


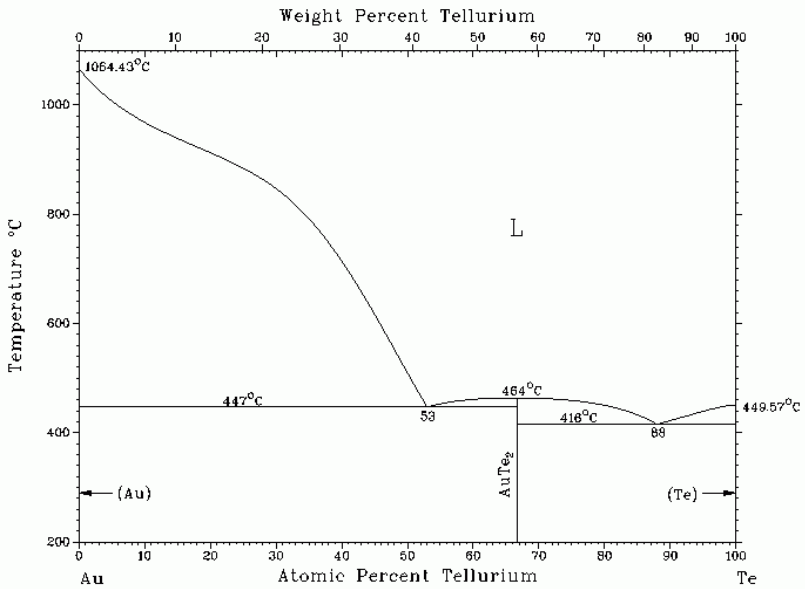
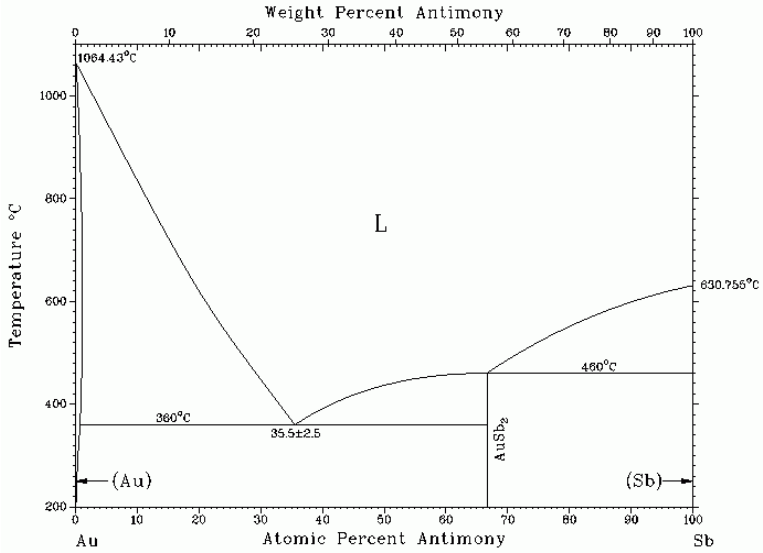


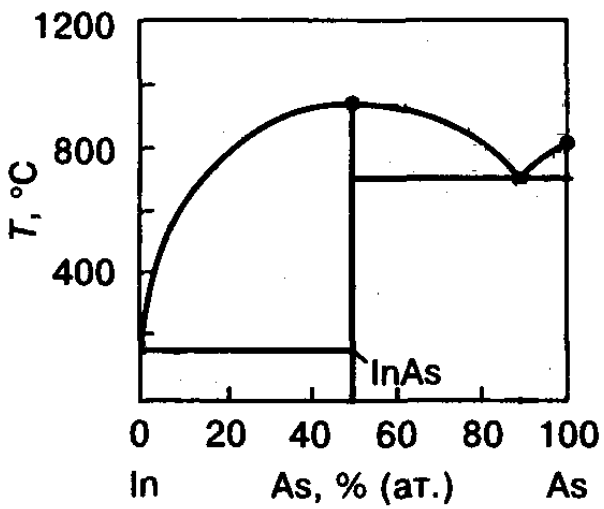












БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новокрещенова Е.П. Материалы и элементы электронной техники [Текст]: учеб. пособие / Е.П. Новокрещенова, Т.В. Свистова. – Ч.1. – Воронеж: ГОУ ВПО ВГТУ, 2010.
2. Пасынков В.В. Материалы электронной техники [Текст] / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2003.
3. Антипов Б.Л. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы [Текст]: учеб. пособие для вузов по специальностям электронной техники / Б.Л. Антипов, В.С. Сорокин, В.А. Терехов; под ред. В.А. Терехова. – СПб.: Лань, 2003.
4. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков [Текст] / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003.
5. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников [Текст] / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высш. шк., 1982.
6. Ротштейн В.П. Диаграммы состояния двойных металлических сплавов [Текст]: методические указания для студентов ФТП / В.П. Ротштейн; – Томск: Изд-во ТГПУ, 2009.
7. Раскин А.А. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники [Текст]: учеб. пособие / А.А. Раскин, В.К. Прокофьева. – Ч.1. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	4
1.1. Кристаллическая структура твердых тел. Индексы Миллера	4
1.2. Способы описания кристаллических структур	12
1.3. Координационное число и плотность упаковки	18
1.4. Связь между типом структуры, координационным числом и электрофизическими свойствами	19
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	21
ЧАСТЬ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	30
2.1. Основные фазы в сплавах	31
2.1.1. Твердые растворы	32
2.1.2. Химические соединения	34
2.1.3. Механические смеси	34
2.2. Диаграммы состояния двойных сплавов	35
2.2.1. Правило фаз Гиббса	36
2.2.2. Построение диаграмм состояния	37
2.2.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси чистых компонентов (1-го рода)	40
2.2.4. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы (2-го рода)	45
2.2.5. Правило отрезков и правило рычага	47
2.2.6. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и эвтектику (3-го рода)	51
2.2.7. Диаграмма состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы и перитектику	58
2.2.8. Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения (4-го рода)	61
2.2.9. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями	66
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	71
ПРИЛОЖЕНИЕ	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	99

Учебное издание

Плотникова Екатерина Юрьевна

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ:
ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В авторской редакции

Компьютерный набор Е.Ю. Плотниковой

Подписано к изданию 18.09.17.
Объем данных 3,0 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14