

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Севастопольский национальный технический университет

А.Н. ТРУШКИН

ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОРАДИОМАТЕРИАЛЫ

Рекомендовано
Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, которые обучаются
по направлению подготовки «Радиотехника»

УДК [66.017:621.37](075)
ББК 32.843я73
Т 80

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой Радиоэлектронных систем Харьковского национального университета радиоэлектроники *В.М. Карташов*;
д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой Радиоэлектронных аппаратов и телекоммуникаций Хмельницкого национального университета *И.В. Троцишин*;
канд. техн. наук, проф., заслуженный изобретатель Украины, заведующий кафедрой Радиоэлектроники и телекоммуникаций факультета РТ и ИБ Академии ВМС Украины им. П.С. Нахимова *А.Н. Баранов*.

Научный редактор — д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой Радиотехники и телекоммуникаций Севастопольского национального технического университета *Ю.Б. Гимпелевич*.

Рекомендовано Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, которые обучаются по направлению подготовки «Радиотехника» (письмо № 1/11-4489 от 27.02.2013 г.)

Трушкин А.Н.

Т80 Химия и электрорадиоматериалы: учеб. пособие/А.Н. Трушкин. —Севастополь: СевНТУ, 2013. —201с. ISBN 978-617-612-034-6

В учебном пособии изложены основы атомно-молекулярной теории, теории химической связи, строения проводниковых, диэлектрических, магнитных и полупроводниковых материалов, их электрические, магнитные, физико-химические и механические свойства. Рассматриваются в кратких чертах технология производства, область применения электрорадиоматериалов, основные понятия о нанотехнологиях, наноматериалах и методах их исследования.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов радиотехнических и электротехнических вузов. Она может быть полезна инженерам различных электротехнических специальностей.

Трушкін О.М.

Т80 Хімія і електрорадіоматеріали: навч. посібник/О.М. Трушкін. —Севастополь: СевНТУ, 2013. —201 с. ISBN 978-617-612-034-6

У навчальному посібнику викладено основи атомно-молекулярної теорії, теорії хімічного зв'язку, будови провідникових, діелектричних, магнітних та напівпровідникових матеріалів, їх електричні, магнітні, фізико-хімічні і механічні властивості. Розглядаються в коротких рисах технологія виробництва, область застосування електрорадіоматеріалів, основні поняття про нанотехнології, наноматеріали і методи їх дослідження.

Книга призначена як навчальний посібник для студентів радіотехнічних і електротехнічних вузів. Вона може бути корисна інженерам різних електротехнічних спеціальностей.

УДК [66.017:621.37](075)
ББК 32.843я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Химия и электрорадиоматериалы» является нормативной в системе подготовки специалистов радиотехнических и электротехнических специальностей.

Целью учебного пособия является оказание помощи студентам дневной и заочной форм обучения в получении ими теоретических знаний и практических навыков в выборе материалов при разработке и эксплуатации электрорадиотехнических устройств.

Изучение дисциплины базируется на знаниях, которые студенты получили при изучении таких дисциплин, как «Высшая математика», «Физика» и «Химия».

Основу учебного пособия составил лекционный курс, который используется в учебном процессе Севастопольского национального технического университета.

В учебном пособии представлены следующие разделы:

- основы атомно-молекулярной теории;
- основы теории химической связи и строения твердых тел;
- проводниковые материалы;
- электрические свойства металлических сплавов;
- термоэлектрические явления;
- свойства проводниковых материалов;
- магнитные материалы и их параметры;
- магнитомягкие материалы для низкочастотных и высокочастотных полей;
- диэлектрические материалы;
- электропроводность и потери в диэлектриках;
- пробой и физико-химические свойства диэлектриков;
- свойства диэлектрических материалов;
- полупроводниковые материалы;
- основные свойства полупроводниковых материалов;
- наноматериалы и нанотехнологии.

Автор выражает глубокую признательность рецензентам:

заведующему кафедрой Радиоэлектронных систем Харьковского национального университета радиоэлектроники В.М. Карташову;

заведующему кафедрой Радиоэлектронных аппаратов и телекоммуникаций Хмельницкого национального университета И.В. Троцишину;

заведующему кафедрой Радиоэлектроники и телекоммуникаций факультета РТ и ИБ Академии ВМС Украины им. П.С. Нахимова А.Н. Баранову;

научно-техническому редактору, заведующему кафедрой Радиотехники и телекоммуникаций Севастопольского национального технического университета

Ю.Б. Гимпилевичу за полезные замечания и помощь в подготовке учебного пособия.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1 Основы атомно-молекулярной теории.....	10
1.1 Пути развития и основные законы химии.....	10
1.2 Атомы и молекулы.....	13
1.3 Молекулярные массы.....	14
1.4 Атомные массы.....	15
1.5 Пространственное квантование и спин электрона.....	15
1.6 Принцип Паули.....	18
1.7 Нанохимия.....	20
1.8 Вопросы для самоконтроля.....	21
2 Основы теории химических связей и строения твердых тел.....	22
2.1 Виды химической связи.....	22
2.2 Особенности строения твердых тел.....	26
2.3 Индексы Миллера.....	27
2.4 Дефекты в строении кристаллических тел.....	29
2.5 Вопросы для самоконтроля.....	32
3 Проводниковые материалы.....	33
3.1 Основы классической теории электропроводимости металлов.....	33
3.2 Основы теории теплопроводимости металлов.....	35
3.3 Квантовая статистика электронов в металле.....	35
3.4 Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное.....	37
электросопротивление металлов.....	37
3.5 Температурная зависимость удельного электросопротивления.....	40
металлических проводников.....	40
3.6 Вопросы для самоконтроля.....	42
4 Электрические свойства металлических сплавов.....	43
4.1 Электрические свойства металлических сплавов.....	43
4.2 Сопротивление проводников на высоких частотах.....	44
4.3 Сопротивление тонких металлических пленок и размерные эффекты.....	46
4.4 Вопросы для самоконтроля.....	50
5 Термоэлектрические явления.....	51
5.1 Контактные явления и термоэлектродвижущая сила.....	51
5.2 Термоэлектронные свойства металлов.....	53
5.3 Эффект Зеебека.....	54

5.4 Эффект Пельтье.....	55
5.5 Эффект Томсона.....	56
5.6 Вопросы для самоконтроля.....	56
6 Свойства проводниковых материалов.....	58
6.1 Классификация проводниковых материалов по техническому назначению	58
6.2 Металлы высокой проводимости.....	58
6.2.1 Медь.....	58
6.2.2 Алюминий.....	61
6.3 Сплавы высокого сопротивления.....	62
6.4 Сплавы для термопар	65
6.5 Тугоплавкие металлы.....	66
6.5.1 Вольфрам.....	67
6.5.2 Молибден.....	68
6.5.3 Тантал.....	69
6.5.4 Ниобий.....	70
6.5.5 Хром.....	70
6.5.6 Рений.....	71
6.6 Сплавы тугоплавких металлов.....	71
6.7 Благородные металлы	72
6.8 Металлы со средним значением температуры плавления	74
6.9 Припой.....	77
6.10 Неметаллические проводящие материалы	78
6.11 Композиционные материалы	79
6.12 Вопросы для самоконтроля.....	80
7 Магнитные материалы и их параметры.....	82
7.1 Общие сведения о магнитных свойствах материалов.....	82
7.2 Основные параметры магнитных материалов.....	83
7.3 Намагничивание материала переменным полем.....	86
7.4 Классификация магнитомягких материалов	88
7.5 Вопросы для самоконтроля.....	89
8 Магнитомягкие материалы для низкочастотных и высокочастотных полей.....	90
8.1 Низкочастотные магнитные материалы	90
8.2 Высокочастотные магнитные материалы.....	93
8.3 Основные параметры и область применения магнитомягких ферритов.....	94
8.4 Магнитные пленки	105
8.5 Вопросы для самоконтроля.....	107

9 Диэлектрические материалы.....	109
9.1 Основные определения	109
9.2 Полярные и неполярные диэлектрики.....	111
9.3 Виды поляризации.....	111
9.4 Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов	113
9.5 Диэлектрическая проницаемость смешанных диэлектриков	115
9.6 Вопросы для самоконтроля.....	116
10 Электропроводность и потери в диэлектриках.....	118
10.1 Особенности электропроводности диэлектриков	118
10.2 Электропроводность твёрдых диэлектриков.....	119
10.3 Общие сведения о потерях в диэлектрике.....	121
10.4 Потери на электропроводность.....	123
10.5 Релаксационные потери	124
10.6 Резонансные потери	125
11 Пробой и физико-химические свойства диэлектриков.....	127
11.1 Основные понятия о пробое диэлектриков	127
11.2 Пробой газов.....	128
11.3 Пробой жидкостей.....	129
11.4 Пробой твердых диэлектриков	130
11.5 Физико-химические свойства диэлектриков	132
11.6 Вопросы для самоконтроля.....	134
12 Свойства диэлектрических материалов.....	135
12.1 Классификация и основные свойства диэлектриков.....	135
12.2 Электроизоляционные и конденсаторные материалы	136
12.2.1. Материалы с повышенными диэлектрическими потерями (полярные).....	137
12.2.2 Компаунды и лаки.....	137
12.2.3 Эластомеры (каучуки).....	138
12.2.4 Стекла.....	138
12.2.5 Керамика.....	140
12.3 Активные материалы.....	141
12.3.1 Классификация активных материалов.....	141
12.3.2 Сегнетоэлектрики.....	141
12.3.3 Пьезоэлектрики.....	143
12.3.4 Пирозэлектрики.....	144
12.3.5 Электреты.....	146

12.3.6 Жидкие кристаллы.....	146
12.3.7 Материалы для твердотельных лазеров.....	147
12.4 Вопросы для самоконтроля.....	148
13 Полупроводниковые материалы.....	150
13.1 Собственные и примесные полупроводники, основные и неосновные носители заряда.....	150
13.2 Температурная зависимость концентрации носителей заряда	155
13.3 Температурная зависимость удельной проводимости полупроводников.....	157
13.4 Неравновесные носители заряда и механизмы рекомбинации.....	159
13.5 Фотоэлектрические явления в полупроводниках.....	163
13.6 Вопросы для самоконтроля.....	165
14 Основные свойства полупроводниковых материалов.....	167
14.1 Классификация полупроводниковых материалов.....	167
14.2 Свойства некоторых полупроводниковых материалов.....	169
14.3 Кремний	170
14.4 Германий.....	172
14.5 Полупроводниковые элементы V группы периодической системы.....	174
элементов.....	174
14.6 Полупроводниковые элементы VI группы периодической системы	176
элементов.....	176
14.7 Полупроводниковые химические соединения типа $A^{III}B^V$	178
14.8 Карбид кремния, оксиды и сульфиды.....	179
15 Наноматериалы и нанотехнологии.....	182
15.1 Нанотехнологии.....	182
15.2 Размерные эффекты.....	182
15.3 Фуллерены, нанотрубки и нановолокна	183
15.4 Нанопористые вещества.....	184
15.5 Нанодисперсии	185
15.6 Наноструктурированные поверхности и пленки.....	185
15.7 Нанокристаллические материалы.....	185
15.8 Технологии получения наноматериалов.....	186
15.8.1 Литография.....	186
15.8.2 Эпитаксия.....	187
15.8.3 Самоорганизация и самосборка в нанотехнологиях.....	189
15.9 Вопросы для самоконтроля.....	190

Обозначения основных величин, принятые в книге.....	192
Алфавитный указатель.....	197
Библиографический список.....	203

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие радиотехники и телекоммуникаций, радиолокации, микроэлектроники, биоэлектроники, медицинской электроники и других наук ставят перед электрорадиоматериаловедением сложные задачи. Дальнейшее развитие этих отраслей требуют от исследователей, разработчиков и производителей глубоких знаний электрических, магнитных, механических и других свойств применяемых материалов.

Для успешного развития, например, электровакуумной техники необходимо изучать диэлектрические свойства вакуума и воздуха. Постоянно повышающиеся требования к электрической прочности приводят к необходимости разработки новых видов газов и жидкостей.

Повышение энергетических показателей радиотехнических систем требует применения в новых разработках материалов с малыми диэлектрическими потерями. Разработка аппаратуры для работы в жестких температурных условиях требует применения новых видов нагревостойких пластмасс и керамики.

Постоянно растущие требования к полупроводниковой, микроэлектронной и вычислительной технике приводят к необходимости разработки материалов с новыми, наперед заданными свойствами. Достижения современной химии и физики позволяют создавать широкий спектр наноматериалов, позволяющих резко повысить технические и эксплуатационные характеристики электрорадиотехнических устройств. Однако успешное использование нанотехнологий требует от специалистов систематического изучения специфических свойств наноструктур и размерных эффектов.

Материал данного пособия изложен в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Химия и электрорадиоматериалы» и поможет студенту овладеть физико-химическими основами электрорадиоматериаловедения, правильно выбрать, рассчитать и применить материалы.

1 ОСНОВЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

1.1 Пути развития и основные законы химии

С самого начала существования человечества возникновение и развитие наук обусловлено производством. Насколько известно в настоящее время, химия как наука о веществах и их превращениях зародилась в Египте — технически передовой стране древнего мира. В первоначальном смысле «химией» обозначали совокупность знаний о веществах, которые добывают из недр земли и получают из растений и живых организмов.

Арабы переделали первоначальное название «химия» в «алхимия», прибавив к этому слову характерную для арабского языка приставку «ал».

Будучи оторванными от практики, теоретические взгляды алхимиков не развивались, а застыли на уровне представлений философии Аристотеля (384 — 322 гг. до н. э.). Последний учил, что основными началами природы являются абстрактные «принципы», а именно **тепло** **холод**, **сухость** и **влажность**. Комбинируя их попарно и наделяя ими «первичную материю», Аристотель выводил четыре «основных элемента» — **землю**, **огонь**, **воздух** и **воду**. К этим «принципам» и «элементам» Аристотеля алхимики впоследствии добавили еще **растворимость** (соль), **горючесть** (серу) и **металличность** (ртуть).

Понятие «алхимия» стало впоследствии характеризовать целую эпоху в истории химической науки, и в процессе своих поисков алхимики открыли много новых веществ (главным образом солей) и разработали основные методы их очистки, в чем и заключаются важнейшие достижения алхимического периода.

Коренная перестройка алхимии произошла в начале XVI века. Предпосылкой для этого послужило явно наметившееся в ряде основных стран Европы изменение самой структуры общества. Жизнь выдвинула ряд новых требований, вызванных главным образом запросами медицины и нарождавшейся укрупненной промышленности. Реформаторами алхимии выступили Парацельс (1493—1541), Агрикола (1494—1555). Успешность ряда введенных Парацельсом методов лечения побудила многих врачей примкнуть к его школе и заинтересоваться химией. Тем самым химия получила мощный толчок к дальнейшему развитию, так как нашла практическое применение. Непосредственным результатом работ Агриколы и его последователей явилось освоение европейской промышленностью передовых производственных методов того времени.

К XVII веку химическая практика настолько переросла теорию, застывшую на уровне алхимических представлений, что это противоречие не могло дольше сохраняться. Система Аристотеля, уже долгое время тормозившая развитие науки, должна была

отпасть. Против нее выступил в 1661 г. Бойль (установивший известный газовый закон $pV = \text{const}$). На основе обобщения накопившихся данных по этим вопросам и возникла новая общая теория химии, развитая около 1700 г. Шталем. Согласно этой теории, во всех телах, способных гореть и окисляться, содержится особое вещество — «флогистон», удаляющееся из него при горении или окислении. В удалении флогистона и состоит сущность обоих процессов. Однако результаты многочисленных экспериментов не согласовывались с флогистонной теорией, и она к концу своего почти столетнего господства из фактора прогресса науки превратилась в препятствие для ее дальнейшего развития.

Химия, как точная наука, зародилась еще в эпоху полного господства флогистонной теории. Более определенным временем ее возникновения можно считать сороковые годы XVIII века, когда М. В. Ломоносовым были теоретически развиты молекулярно-атомистические представления (1741 г.) и впервые сформулирован закон сохранения массы (1748 г.).

Масса всех веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Закон Ломоносова научно обосновывает количественный анализ и тем самым дает возможность точного изучения состава веществ и характера протекания химических реакций. Последовательное применение количественных методов исследования было характерно в дальнейшем и для работ Лавуазье, которому принадлежит заслуга окончательного опровержения флогистонной теории и замены ее новыми представлениями.

В самом начале XIX века предметом спора между Бертолле и Прустом стоял вопрос о том, происходит ли изменение состава веществ скачками или непрерывно. В результате полемики, продолжавшейся несколько лет (1801 — 1807), признание химиков получили взгляды Пруста. Тем самым был установлен второй основной закон химии — **закон постоянства состава**, который был сформулирован следующим образом:

Каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

Как следствие отсюда вытекает, что **состав химического соединения не зависит от способа его получения.**

Лишь с установлением этого закона открылась возможность точно изучать соотношения масс, в которых соединяются между собой различные химические элементы. Эти соотношения были изучены и систематизированы главным образом Дальтоном в течение нескольких лет, начиная с 1803 г. Им было введено в науку представление о **соединительных массах элементов**, впоследствии названных «эквивалентами».

Эквивалентная масса — это такая масса вещества, которая может вытеснить или присоединить единицу массы водорода, либо эквивалентную массу другого вещества.

Введенное понятие о соединительных массах элементов позволило Дальтону открыть закон эквивалентов, который сформулирован следующим образом:

Вещества вступают в химические реакции в количествах, пропорциональных их эквивалентным массам.

Следовательно, состав всякого сложного вещества может быть выражен целыми числами эквивалентов входящих в него элементов. Нахождение числовых значений эквивалентов не представляет трудностей, если известен процентный состав соединения рассматриваемого элемента с другим, эквивалент которого уже установлен.

Пример 1. Вычислим эквивалентную массу кислорода, исходя из процентного состава воды: 11,2% водорода, 88,8% кислорода. Если на 11,2 массовых частей водорода приходится 88,8 массовых частей кислорода, то на 1 массовую часть водорода придется $\mathcal{E}$ массовых частей кислорода. Очевидно, что

$$\mathcal{E} = \frac{1,008 \cdot 88,8}{11,2} = 8,0$$

и будет эквивалентной массой кислорода.

Пример 2. Медь образует с кислородом соединение, анализ которого дает 79,9% меди и 20,1% кислорода. Для вычисления эквивалента меди составляем пропорцию: на 79,9 массовых частей меди приходится 20,1 массовых частей кислорода, а на $\mathcal{E}$ меди приходится 8 массовых частей кислорода, откуда

$$\mathcal{E} = \frac{8 \cdot 79,9}{20,1} = 31,8.$$

Кроме соединения меди с кислородом, рассмотренного в примере 2 и называемого **окисью** меди, существует еще одно — **закись** меди, имеющее иной процентный состав, а именно: 88,8% меди и 11,2% кислорода. Если по этим данным вычислить эквивалент меди в закиси, то он оказывается равным 63,6, то есть ровно вдвое больше, чем в окиси.

Рассмотрение этого и подобных случаев привело Дальтона к установлению **закона кратных отношений**, который был сформулирован следующим образом:

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одну и ту же массу одного элемента приходятся такие массы другого элемента, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон этот хорошо иллюстрируется на примере окислов азота, которых известно пять (табл. 1.1).

Таблица 1.1 — Окислы азота (иллюстрация закона кратных отношений)

Название окисла	Состав окисла (%)		Приходится массовых частей кислорода на 1 массовую часть азота	Относительное массовое содержание кислорода
	азот	кислород		
Заись азота (гемиоксид) N_2O	63,7	36,3	0,57	1
Оксись азота (монооксид) NO	46,7	53,3	1,14	2
Азотистый ангидрид N_2O_3	36,8	63,2	1,71	3
Двуокись азота (диоксид) NO_2	30,4	69,6	2,28	4
Азотный ангидрид N_2O_5	25,9	74,1	2,85	5

То обстоятельство, что элементы входят в соединения некоторыми определенными порциями, приводило к выводу о прерывном строении вещества. Этот вывод и был сделан Дальтоном, который на основе собранного им обширного экспериментального материала ввел в химию представление об атомах как мельчайших частицах, из которых образованы все вещества. Таким образом, атомистическая теория подвела фундамент под все теоретические представления химии и знаменовала собой переход к современному этапу развития этой науки.

1.2 Атомы и молекулы

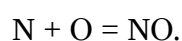
После общего признания атомистической теории возникла необходимость истолкования на ее основе массовых соотношений при реакциях между элементами. Для этого следовало, прежде всего, найти массы атомов различных элементов, если не абсолютные, то хотя бы относительные (так называемые атомные массы).

Новый толчок развитию атомистической теории был дан работами Гей-Люссака, автора известного закона термического расширения газов. Он объединил результаты своих работ в законе **объемных отношений**, который в современном виде выглядит следующим образом:

Объемы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Закон этот привлек всеобщее внимание, так как с его помощью надеялись установить определенные величины атомных весов.

Однако это новое представление во многих случаях расходилось с опытными данными. Например, взаимодействие азота с кислородом, идущее с образованием окиси азота, должно было формулироваться следующим образом



Из одного объема азота и одного объема кислорода (то есть суммарно из двух объемов) должен был бы получиться один объем окиси азота. Между тем объем газов при этой реакции не изменялся, то есть из двух объемов получалось два объема. Подобное расхождение опыта с теорией имело место и в ряде других реакций.

Попыткой устранения этих затруднений явилась предложенная в 1811 г. гипотеза Авогадро:

В равных объемах всех газов при одинаковых внешних условиях (давление, температура) содержится равное число молекул.

Гипотеза эта была ценна, прежде всего, тем, что распространяла представление о равном числе частиц в равных объемах на любые **сложные газы**. Еще более важно то, что она вводила в химию представление о молекулах как мельчайших частицах вещества, способных к самостоятельному существованию. В настоящее время эту гипотезу следует считать **законом**.

1.3 Молекулярные массы

Если равные объемы газов при одинаковых условиях содержат равное число молекул, то, очевидно, что масса молекулы одного газа относится к массе молекулы другого как масса некоторого объема первого газа к массе такого же объема второго. Отношение массы данного объема одного газа к массе такого же объема другого называется плотностью первого газа по отношению ко второму. Так как наиболее легким газом является водород, его массу удобнее всего принять за основу при определении относительных масс молекул различных веществ, т. е. их молекулярных масс. Плотность по отношению к водороду обозначается D_H . Из сказанного следует, что отношение молекулярной массы исследуемого газа (M_X) к молекулярной массе водорода (M_H) равно плотности газа по отношению к водороду

$$\frac{M_X}{M_H} = D_H.$$

Оставалось установить, состоит ли молекула водорода из одного атома или из нескольких. От этого зависит выбор единицы для определения молекулярных и атомных масс. Если принять массу атома водорода за единицу, то масса его молекулы (M_H) должен равняться двум, и формула для вычисления молекулярных масс приобретает вид

$$M_X = 2D_H.$$

То есть **молекулярная масса** вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по отношению к водороду.

1.4 Атомные массы

Определение молекулярных масс открыло возможность надежного установления и атомных масс. Выбор истинного числа делался на основании закона Авогадро. Так как в молекуле любого углеродного соединения не может содержаться меньше одного атома углерода, наименьшая доля этого элемента в молекулярной массе и должна соответствовать его атомной массе. Нужно было, следовательно, определить молекулярные массы различных летучих углеродных соединений, вычислить по их процентному составу в каждом случае долю углерода и выбрать из всех полученных чисел наименьшее. Такие определения давали число 12. Поэтому атомную массу углерода и следовало принять равной двенадцати.

Для определения атомных масс элементов, не образующих летучих соединений (главным образом, металлов), можно было использовать найденное опытным путем правило **атомных теплостей** (Дюлонг и Пти, 1819 г.). Согласно этому правилу атомная теплостность, т. е. произведение атомной массы элемента на его удельную теплостность в твердом состоянии, есть приблизительно постоянная величина — в среднем 6,2 (под удельной теплостностью понимается количество тепла, необходимое для нагревания 1 г данного вещества на один градус). Начало применения этого правила для установления атомных масс относится приблизительно к 1850 г.

Установление атомных весов имело громадное значение для развития химии. Оно дало возможность систематизировать и обобщить все накопившиеся сведения о свойствах элементов. Работа в этом направлении была предпринята Д. И. Менделеевым и увенчалась блестящим успехом. Им был сформулирован в 1869 году периодический закон, открытие которого создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на много десятков лет вперед [1].

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.

Опирающаяся на периодический закон классификация химических элементов, которую Д. И. Менделеев выразил в форме периодической системы, сыграла важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества [1].

1.5 Пространственное квантование и спин электрона

Начало двадцатого века ознаменовалось блестящими открытиями в физике.

Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома, согласно которой электроны вращаются вокруг ядра по круговым орбитам и поэтому возникает орбитальный магнитный момент μ_l , определяемый следующим образом [2]

$$\mu_l = iS = \frac{e}{T} S = \frac{e}{T} \pi r^2 = \frac{e r^2 \omega m_e}{2m_e} = \frac{e}{2m_e} p_l, \quad (1.1)$$

где i — круговой ток; S — площадь орбиты; T — период обращения по орбите; e и m_e — заряд и масса электрона соответственно; r — радиус орбиты; ω — угловая частота; p_l — орбитальный механический момент количества движения.

Из формулы (1.1) следует, что отношение орбитального магнитного момента к моменту импульса (механическому моменту количества движения), называемое гиромагнитным отношением

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2m_e} \quad (1.2)$$

есть величина постоянная, не зависящая от радиуса орбиты, по которой движется электрон.

Модель Резерфорда не позволяла объяснить многие экспериментально установленные данные. В соответствии с этой моделью и с точки зрения классической физики электроны при движении с центростремительным ускорением должны были бы излучать энергию в виде электромагнитных волн и, следовательно, постепенно приближаться к ядру. В действительности же атомы представляют собой устойчивые системы.

В 1913 году Н. Бор на основе выдвинутых им постулатов предложил новую теорию строения атома, которую иногда называют полуквантовой. Бор впервые показал неприемлимость классической физики для объяснения внутриатомных явлений, характеризующихся прежде всего дискретностью.

В соответствии с моделью Бора электроны могут занимать только такие орбиты, для которых механический момент количества движения является кратным постоянной Планка h

$$p_l = m_e \omega r^2 = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar, \quad (1.3)$$

где $h = 6,65 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; n — главное квантовое число, равное 1,2,3,...; v — линейная скорость.

Сопоставление формул (1.1) и (1.3) показывает, что в модели Бора квантуется не только механический момент количества движения, но и магнитный момент, так как

$$\mu_l = p_l \frac{e}{2m_e} = n\hbar \frac{e}{2m_e} = n\mu_B, \quad (1.4)$$

где $\mu_B = \frac{he}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ — наименьшая величина орбитального магнитного момента, соответствующая движению электрона по первой боровской орбите ($n=1$), называемая магнетоном Бора.

Если атом находится во внешнем магнитном поле, то вектор орбитального магнитного момента $\vec{\mu}_l$ занимает вполне определенное положение относительно вектора $\vec{H}$ напряженности магнитного поля.

Оказывается, что существует так называемое пространственное квантование, при котором проекция вектора $\vec{\mu}_l$ на направление $\vec{H}$ внешнего поля принимает квантованные значения, кратные $\hbar$. Этот результат впервые был получен как следствие обобщенных А. Зоммерфельдом правил квантования боровских орбит.

В квантовой механике строго доказано, что проекция вектора $\vec{p}_l$ орбитального момента импульса электрона на направление $\vec{H}$ внешнего магнитного поля может принимать лишь целочисленные значения

$$\mu_{lH} = m\mu_B, \quad (1.5)$$

где m — так называемое магнитное квантовое число, принимающее значения: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$; здесь l — орбитальное квантовое число, определяющее величину модуля вектора $\vec{p}_l$ (см. формулу (1.2)). Таким образом, вектор $\vec{p}_l$ может принимать $(2l+1)$ ориентаций в пространстве. На рис. 1.1 и рис. 1.2 приведены возможные ориентации векторов $\vec{p}_l$ для электронов в p - и d -состояниях ($l = 1$ и $l = 2$).

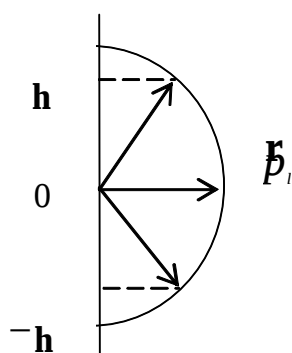


Рис. 1.1 — Ориентации векторов $\vec{p}_l$ в p -состояниях ($l = 1$)

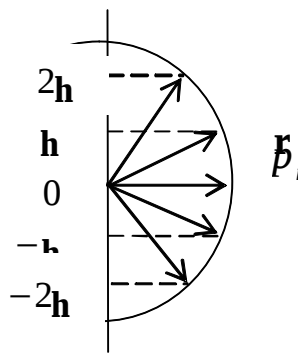


Рис. 1.2 — Ориентации векторов $\vec{p}_l$ в d -состояниях ($l = 2$)

Пространственное квантование приводит к «расщеплению» энергетического уровня электрона на ряд подуровней.

1.6 Принцип Паули

В 1925 г. швейцарским физиком Вольфгангом Паули был сформулирован один из фундаментальных законов физики [3].

В любом атоме не может быть двух электронов, находящихся в двух одинаковых стационарных состояниях, определяемых набором четырех квантовых чисел: главного n ; орбитального l ; магнитного m ; спинового m_s .

Применительно к системе электронов в атоме принцип Паули можно записать следующим образом

$$Z_1(n, l, m, m_s) = 0 \text{ или } 1, \quad (1.6)$$

где $Z_1(n, l, m, m_s)$ есть число электронов, находящихся в состоянии описываемом набором квантовых чисел n, l, m, m_s .

Пользуясь принципом Паули, можно найти максимальное число электронов в атоме, имеющих заданные значения трех (n, l, m) , двух (n, l) и одного n квантовых чисел. Найдем максимальное число $Z_2(n, l, m)$ электронов, находящихся в состояниях, определяемых набором трех квантовых чисел (n, l, m) , т. е. отличающихся лишь ориентацией спинов электронов. Поскольку число m_s может принимать лишь два значения: $1/2$ и $-1/2$, очевидно, имеем

$$Z_2(n, l, m) = 2. \quad (1.7)$$

Вычислим далее максимальное число электронов $Z_3(n, l)$, находящихся в состояниях, определяемых двумя квантовыми числами: n, l . Так как при заданном численном значении p_l вектор момента пульса $\vec{p}_l$ может иметь $(2l + 1)$ различных ориентации в пространстве, то число электронов $Z_3(n, l)$ выразится следующим образом

$$Z_3(n, l) = 2(2l + 1). \quad (1.8)$$

Наконец, найдем, пользуясь принципом Паули, максимальное число $Z(n)$ электронов, находящихся в состояниях, определяемых значением n главного квантового числа. Так как число l при заданном n изменяется от 0 до $(n-1)$, то, суммируя $Z_3(n, l)$ по l от 0 до $(n-1)$, получим

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{l=(n-1)} 2(2l + 1) = [2(n-1) + 2] n = 2n^2. \quad (1.9)$$

В табл. 1.2 приведены максимальные числа электронов, находящихся в состояниях, характеризующихся данными значениями главного n и орбитального l квантовых чисел.

Изложенных выше сведений достаточно для обоснования строения периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Однако для полного описания состояния атома этих сведений недостаточно. Порядок заполнения электронных состояний в оболочках атомов, а в пределах одной оболочки — в подгруппах (подоболочках) должен соответствовать последовательности расположения энергетических уровней с данными n и l . Сначала заполняются состояния с наименьшей возможной энергией, а затем состояния со все более высокой энергией. Для легких атомов этот порядок соответствует тому, что сначала заполняется оболочка с меньшим n и лишь затем должна заполняться электроном следующая оболочка. В пределах одной оболочки сначала заполняются состояния с $l = 0$, а затем состояния с большими l , вплоть до $l = n - 1$. Подобная идеальная система элементов должна была бы иметь строение и длины периодов (т. е. число элементов в одном периоде), соответствующие табл. 1.2. Реальная периодическая система элементов Менделеева отличается от идеальной системы.

Таблица 1.2 — Максимальные числа электронов, находящихся в состояниях, характеризующихся данными значениями главного n и орбитального l квантовых чисел.

n	Слой	Количество электронов в состояниях					Максимальное число электронов
		$s (l = 0)$	$p (l = 1)$	$d (l = 2)$	$f (l = 3)$	$q (l = 4)$	
1	<i>K</i>	2	-	-	-	-	2
2	<i>L</i>	2	6	-	-	-	8
3	<i>M</i>	2	6	10	-	-	18
4	<i>N</i>	2	6	10	14	-	32
5	<i>O</i>	2	6	10	14	18	50

Общие закономерности размещения электронов в атоме подчиняются правилу Хунда.

Правило Хунда — устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного момента спина максимально.

Другими словами: заполнение электронами ячеек p -, d - и f -подуровней вначале происходит неспаренными электронами, и лишь после такого заполнения подуровня начинается вхождение в ячейки вторых электронов (с противоположными спиновыми квантовыми числами), т. е. происходит их спаривание.

1.7 Нанохимия

Развитие новых методов исследования, таких как электронная микроскопия, высокоселективная масс-спектрометрия, в сочетании со специальными методами приготовления образцов позволило получать информацию о частицах, содержащих небольшое, менее сотни, количество атомов. У подобных частиц размером около 1 нм обнаружены необычные, трудно предсказуемые химические свойства [4]. Оказалось, что такие наночастицы, как кластеры, обладают высокой активностью, и с ними в широком интервале температур возможно осуществление реакций, которые не идут с частицами макроскопического размера. Изучением химических свойств таких частиц и занимается нанохимия.

Нанохимия — новая наука, занимающаяся изучением свойств различных наноструктур, а также разработкой новых способов их получения, изучения и модификации.

Особенность **нанотел** в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия, т.е. с расстоянием, на которое должны быть удалены атомы тела, чтобы их взаимодействие не сказалось на его свойствах в заметной степени. Вследствие данной особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела.

Объектами исследования нанохимии являются тела с такой массой, что их эквивалентный размер (диаметр сферы, объем) остается в пределах наноинтервала (0,1...100 нм).

Условно нанохимию можно разделить на теоретическую, экспериментальную и прикладную.

Теоретическая нанохимия разрабатывает методы расчета поведения нанотел, учитывая такие параметры состояния частиц, как пространственные координаты и скорости, масса, характеристики состава, формы и структуры каждой наночастицы.

Экспериментальная нанохимия развивается в трех направлениях.

В рамках первого разрабатываются и используются сверхчувствительные спектральные методы, дающие возможность судить о структуре молекул, включающих десятки и сотни атомов.

Второе направление исследует явления при локальных (местных) электрических, магнитных или механических воздействиях на нанотела, реализуемых с помощью нанозондов и специальных манипуляторов. При этом преследуется цель изучить взаимодействие отдельных молекул газа с нанотелами и нанотел друг с другом, выявить возможность внутримолекулярных перегруппировок без разрушения молекул и с их распадом.

Данное направление также интересует возможность «атомной сборки» нанотела с требуемыми свойствами.

В рамках третьего направления определяются макрокинетические характеристики коллективов нанотел и функций их распределения по параметрам состояния.

Прикладная нанохимия включает в себя:

— разработку теоретических основ применения наносистем в технике и нанотехнологии;

— разработку методов предсказания развития конкретных наносистем в условиях их использования, а также поиск оптимальных способов эксплуатации (**техническая нанохимия**);

— исследование теоретических моделей поведения наносистем при синтезе наноматериалов и поиск оптимальных условий их получения (**синтетическая нанохимия**);

— изучение биологических наносистем и создание методов их использования в лечебных целях (**медицинская нанохимия**);

— разработку теоретических моделей образования и миграции наночастиц в окружающей среде и методов очистки природных вод или воздуха от наночастиц (**экологическая нанохимия**).

1.8 Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит недостаток планетарной модели Э. Резерфорда?
2. В чем сущность полуквантовой модели Н. Бора и ее недостатки?
3. Что такое магнитное квантовое число?
4. Что такое орбитальное квантовое число?
5. Что такое пространственное квантование?
6. Какое значение для науки имеет квантовомеханический закон, открытый

В. Паули?

7. В чем состоит причина отступления в описании строения реальной периодической системы элементов Д. И. Менделеева, от описания, соответствующего таблице 1.1?

8. В чем сущность правила Хунда?

9. Какая из основных задач нанохимии является наиболее приоритетной?

10. В каких направлениях осуществляются исследования в области наноматериаловедения в настоящее время?

2 ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1 Виды химической связи

Основными элементарными частицами, из которых построены все известные нам вещества, являются протоны, нейтроны и электроны.

Из протонов и нейтронов состоят атомные ядра; электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд ядра.

При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних, полностью заполненных, оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами, оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Различают несколько видов химической связи [5, 6].

Ковалентная (гомеополярная) связь, при которой объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, общих для пар атомов. В результате плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей.

Перекрытие электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

В основе ковалентной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами. Силы такого взаимодействия называют обменными силами, а их энергию — обменной энергией. Важнейшей особенностью обменных сил является их зависимость от направления спинов электронов, осуществляющих связь между взаимодействующими атомами. Связь будет сильной только в том случае, если спины антипараллельны. Ковалентные связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами.

Молекулы с ковалентной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствие с симметричным или асимметричным строением. Молекулы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, называют неполярными.

Если же в молекулах центры противоположных по знаку зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии друг от друга, то такие молекулы называют полярными или дипольными. Примеры неполярной и полярной молекул показаны на рис. 2.1.

Дипольная молекула характеризуется дипольным моментом, который определяется произведением заряда на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов

$$p = lq .$$

Например, заряд $q \approx 2 \cdot 10^{-19}$ Кл, расстояние $l = (1...3) \cdot 10^{-10}$ м. Поэтому обычно дипольные моменты молекул $p = 5 \cdot 10^{-29} ... 10^{-30}$ Кл·м.

Ковалентная связь типична для органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у веществ неорганического происхождения, если их кристаллические решетки состоят из атомов.

Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния (SiC) и др. Структура алмаза показана на рис. 2.2, из которого видно, каким образом каждый атом образует четыре связи со своими ближайшими соседями.

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния.

Ионная (гетерополярная) связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи реализуется в ионных кристаллах. Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов. На рис. 2.3 показаны структуры кристаллов хлористого натрия и хлористого цезия. Ионные решетки характеризуются высоким координационным числом, показывающим количество ближайших ионов противоположного знака. Например, для кристаллов NaCl координационное число равно 6, а для кристаллов CsCl — 8.

В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного сорта.

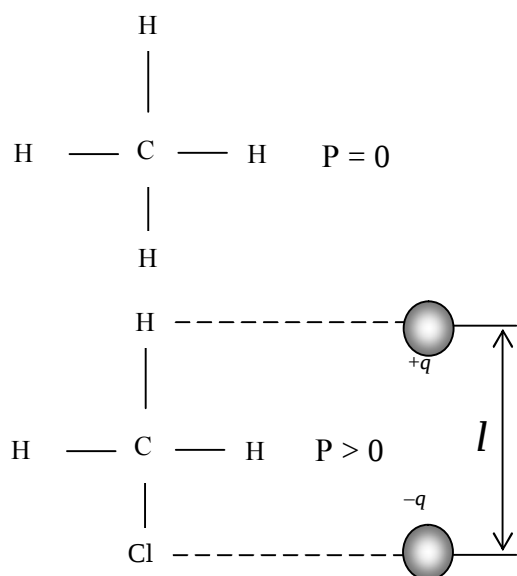


Рис. 2.1 — Примеры неполярной (симметричной) и полярной (несимметричной) молекул

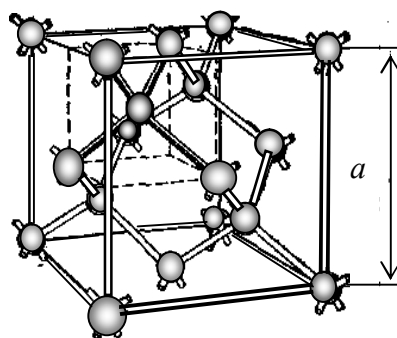


Рис. 2.2 — Структура алмаза (германия, кремния)

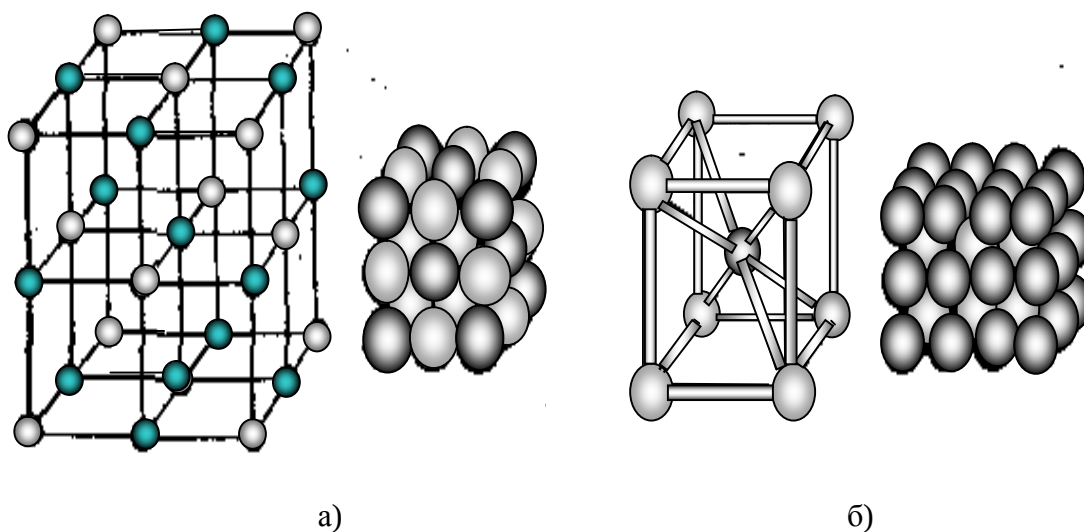


Рис. 2.3 — Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия (а) и структура и неплотная упаковка хлористого цезия (б)

Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних частиц.

Способность атомов захватывать электрон при образовании химической связи характеризуется его **электроотрицательностью** [5].

За приближенную меру электроотрицательности атома x принимают полусумму энергии ионизации $\mathcal{E}_и$ и сродства к электрону $\mathcal{E}_с$, т. е.

$$x = 0,5(\mathcal{E}_и + \mathcal{E}_с).$$

Энергия ионизации (мера проявления металлических свойств) — это энергия, необходимая для отрыва электрона от атома.

Энергией сродства атома к электрону, или просто его сродством к электрону, называют энергию, выделяющуюся в процессе присоединения электрона к свободному атому в его основном состоянии с превращением его в отрицательный ион. Сродство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку, энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона. Сродство к электрону выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах на атом (эВ/атом).

Наименьшей электроотрицательностью обладают атомы щелочных металлов, которые легко отдают электрон и отличаются малой энергией сродства. Наоборот, наибольшую электроотрицательность имеют атомы галогенов, которые охотно принимают электрон для завершения внешней электронной оболочки. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в образовании химической связи, тем больше степень ионности соединения.

Металлическая связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов (рис. 2.4,а).

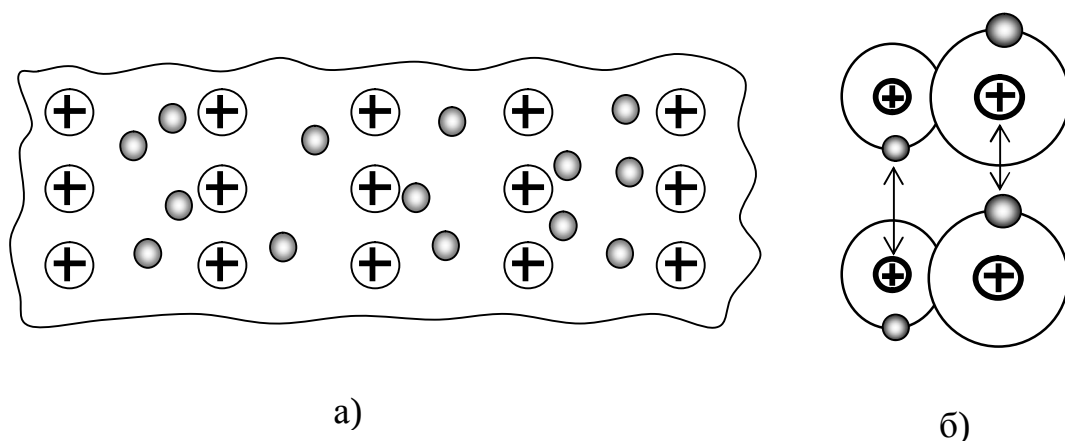


Рис. 2.4 — Схема строения металлического проводника (а) и образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса (б)

Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обуславливает целостность металла. Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в их основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществ-

лении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ».

Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, то есть им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов, металлы обладают высокими электропроводностью и теплопроводностью.

Межмолекулярная связь, или связь Ван-дер-Ваальса, наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах (рис. 2.4,б). В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронов оболочек этих молекул. Подобное притяжение между флуктуирующими электрическими диполями получило название дисперсионного взаимодействия. Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Поскольку дисперсионное взаимодействие оказывается очень слабым, молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина $T_{пл} = (50 \dots 52) ^\circ\text{C}$).

2.2 Особенности строения твердых тел

Большинство электротехнических материалов представляют собой твердые тела. Поэтому далее особое внимание уделяется строению вещества в этом состоянии.

Представлению о порядке в мире атомов отвечает кристаллическая решетка, обуславливающая периодическое электростатическое поле. 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.

Е. С. Федоров почти за 40 лет до того, как были найдены методы рентгеноструктурного анализа, рассчитал возможные расположения частиц в кристалличе-

ских решетках различных веществ. Геометрически возможны лишь 14 различных пространственных решеток, являющихся основой шести кристаллических систем, приведенных в табл. 2.1. и на рис. 2.5.

Таблица 2.1 — Пространственные решетки кристаллических систем K' и L'

№	Кристаллическая система	Пространственная решетка	Соотношение между осевыми углами и осевыми единицами
1	Триклинная	I — простая	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2	Моноклинная	II — простая III — базоцентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
3	Ромбическая (орторомбическая)	IV — простая V — базоцентрированная VI — объемноцентрированная VII — гранецентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Гексагональная	VIII — простая IX — ромбоэдрическая	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
5	Тетрагональная	X — простая XI — объемноцентрированная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6	Кубическая	XII — простая XIII — объемноцентрированная XIV — гранецентрированная	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Геометрическая классификация кристаллов недостаточна для разделения структур, кажущихся тождественными. Они могут различаться по двойному лучепреломлению, по пьезо- или пирозлектрическим свойствам и т. п. Это обусловлено различными видами симметрии, которые насчитывают 32 класса, а всего существует 230 возможных пространственных групп.

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов (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.

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

2.3 Индексы Миллера

В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной обработки могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллов. Промежуточным является блочное строение твердого тела.

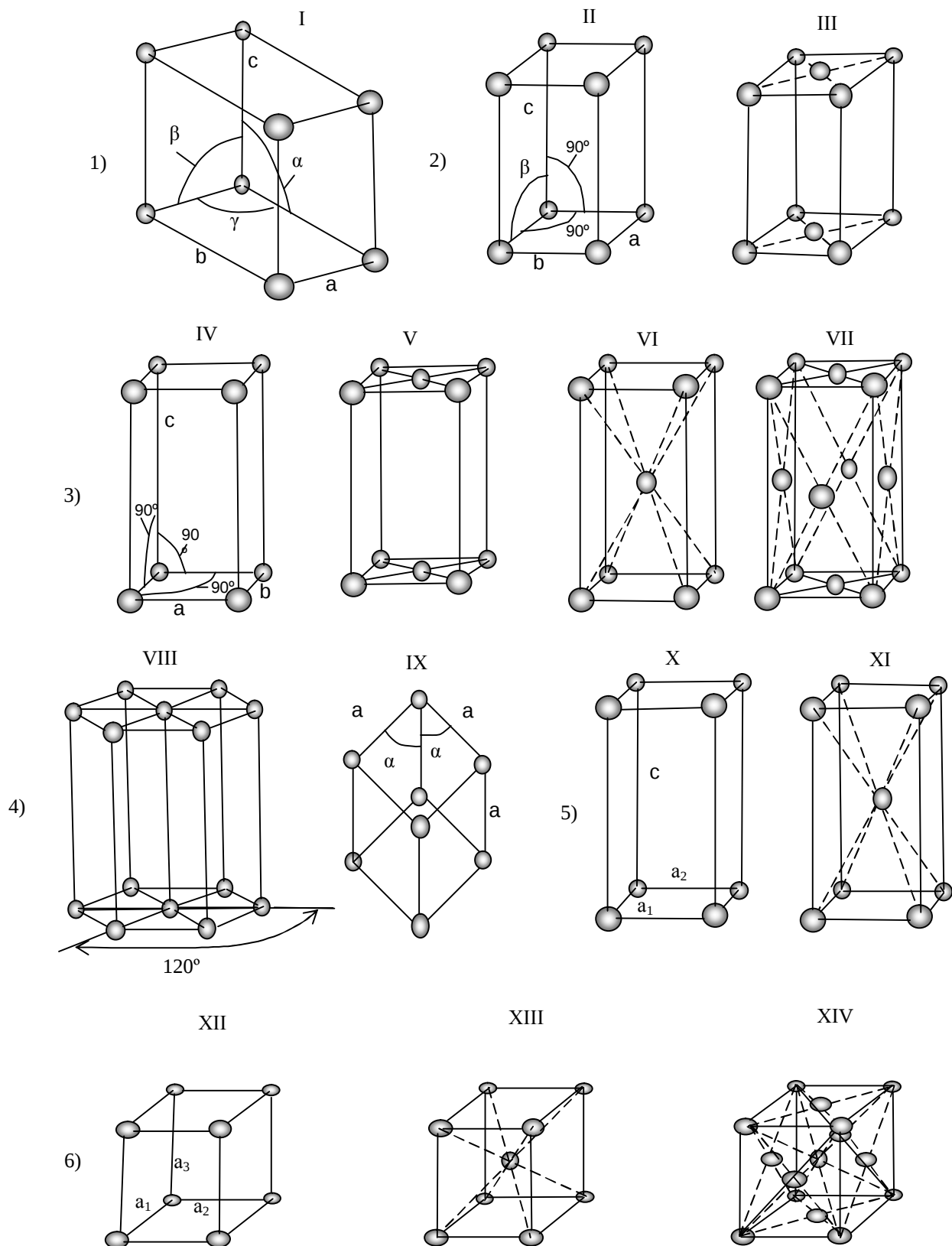


Рис. 2.5 — Пространственные решетки шести кристаллических систем, соответствующие табл. 2.1.

Так как монокристаллы анизотропны, то при определении электрических, механических и других свойств необходимо указывать расположение кристаллографических плоскостей и направления в кристаллах. Для этого используют **индексы Миллера** [5].

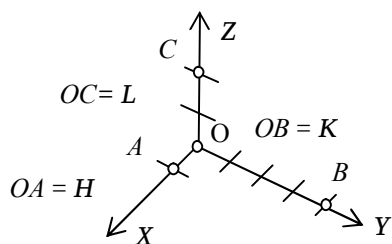


Рис. 2.6 — Пример фиксации плоскости в кристалле с помощью индексов Миллера

Допустим необходимо фиксировать в кристалле плоскость, которая пересекает три оси X , Y , Z в точках A , B , C . На рис. 2.6 показан пример фиксации плоскости в кристалле с помощью индексов Миллера. Обозначим расстояния OA , OB и OC (измеренные в единицах периода решетки) через H , K и L , а обратные им величины — через H' , K' , L' .

Наименьшие целые числа с теми же отношениями, что и между H' , K' , L' , обозначают символами h , k , l

и называют индексами Миллера. Поскольку период решетки принят за единицу, все атомные плоскости представляются целыми числами или нулями. Пусть, например, значения H , K , L равны соответственно 1, 4 и 2, тогда числа H' , K' , L' суть 1, $1/4$ и $1/2$, и индексы Миллера данной плоскости будут (412).

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. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках. 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 — [001], диагональ куба — [111] и т. д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены на рис. 2.7.

2.4 Дефекты в строении кристаллических тел

Кристаллов с идеально правильным строением, как известно, в природе не существует. В реальных условиях всегда наблюдаются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Такие отклонения принято называть **дефектами структуры**. Их условно подразделяют на **динамические** (временные) и **статические** (постоянные).

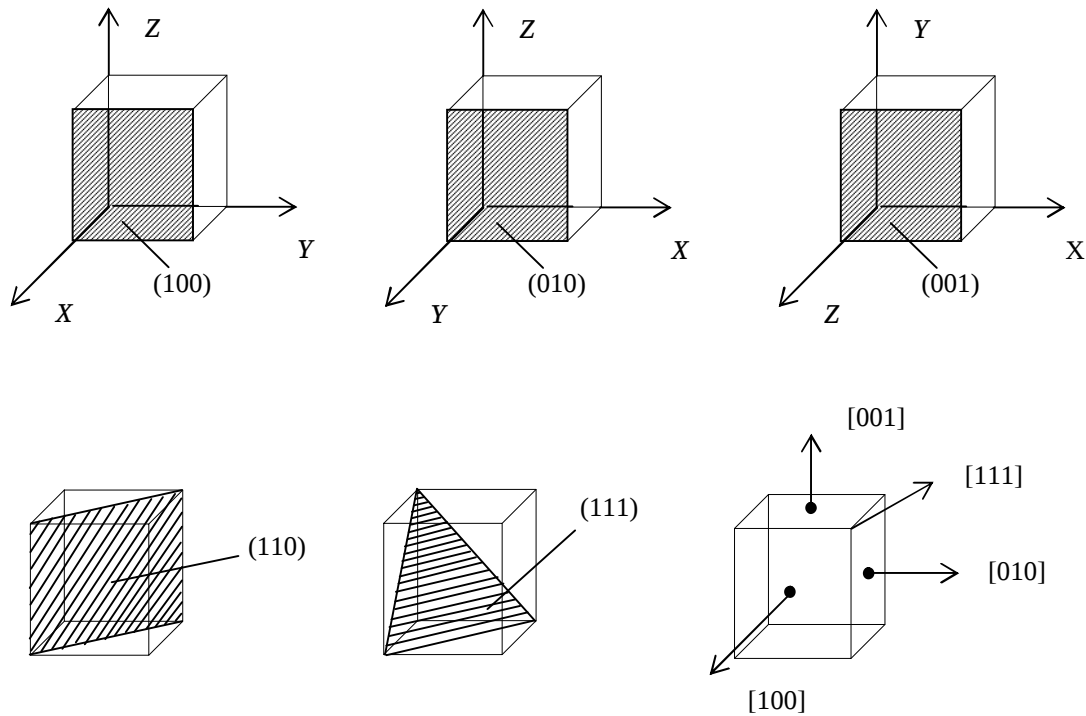


Рис. 2.7 — Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера

Динамические дефекты возникают при механических, тепловых или электромагнитных воздействиях на кристалл, при прохождении через него потока частиц высокой энергии и т. п. Наиболее распространенным видом динамических дефектов являются **фононы** — временные искажения регулярности решетки, вызванные тепловым движением атомов.

Среди статических дефектов различают **атомные (точечные)** и протяженные несовершенства структуры. Атомные дефекты могут проявляться в виде незанятых узлов решетки — вакансий, в виде смещений атома из узла в междуузлие, в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона. К **протяженным дефектам** относятся дислокации, поры, трещины, границы зерен, микровключения другой фазы. Слово «дислокация» в переводе на русский язык означает «смещение». Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. Некоторые разновидности дефектов показаны на рис. 2.8.

Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызываемые ими, могут быть огромными. Например, тысячные доли процента некоторых примесей могут изменять электрическое сопротивление чистых полупроводниковых кристаллов в $10^5 \dots 10^6$ раз [5]. Протяженные дефекты структуры оказывают сильное влияние на механические свойства кристаллов.

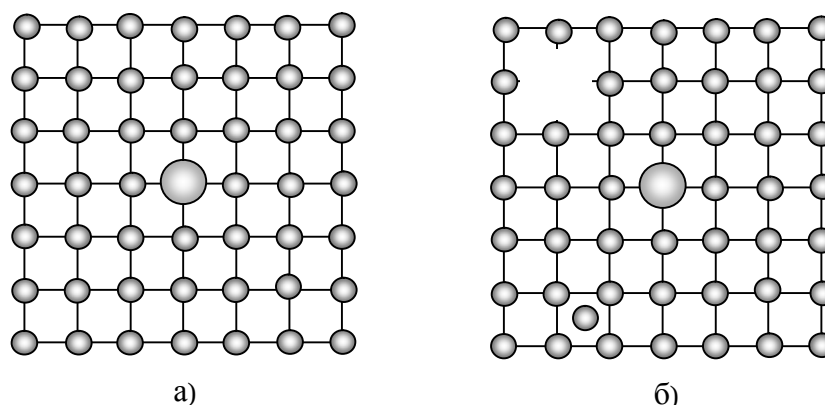


Рис. 2.8 — Дефекты кристаллической решетки:
а — посторонний атом в узле решетки, б — пустой узел
(вакансия) и собственный атом в междуузлии

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.

Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что энергия при упорядоченном расположении атомов меньше, чем в случае их нерегулярного расположения, а любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энерги-

ей. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядочно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют **аморфными**. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения.

Наглядным примером аморфных веществ могут служить **стекла** и многие **пластики**. В стеклах при отсутствии периодичности в строении можно наблюдать определенный ближний порядок, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т. е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Однако такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может происходить «расстекловывание» материала, т. е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние [5].

2.5 Вопросы для самоконтроля

1. За счет чего достигается объединение атомов в молекулу при ковалентной (гомополярной) связи?
2. За счет чего достигается объединение атомов в ионные кристаллы при ионной (гетерополярной) связи?
3. Чем обусловлено притяжение между положительными атомными остовами и электронами при металлической связи?
4. Какие особенности имеет связь Ван-дер-Ваальса?
5. Что такое индексы Миллера?
6. Какие встречаются дефекты в строении кристаллических тел?
7. На каком принципе основано получение искусственных алмазов?

3 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1 Основы классической теории электропроводимости металлов

Наличие свободных электронов в металлах и сплавах приводит к высоким значениям электропроводности и теплопроводности. Для простоты будем считать, что у всех электронов скорость теплового (неупорядоченного) движения одна и та же и равна v_T . Время свободного пробега между предыдущим и последующим неупругими (при неупругом столкновении энергия электрона передается атому) столкновениями с узлами кристаллической решетки определяется формулой [5]

$$\tau = \bar{l} / \bar{v}_T, \quad (3.1)$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега; $\bar{v}_T$ — средняя скорость теплового движения электрона.

При помещении металла в электрическое поле, свободные электроны, помимо хаотического теплового движения, начнут участвовать в направленном движении против силовых линий поля. С одной стороны сила поля, действующая на свободный электрон, определяется выражением

$$F = eE,$$

где e — заряд электрона; E — напряженность электрического поля. С другой стороны, по второму закону Ньютона, сила равна

$$F = m_e a,$$

где m_e — масса электрона; a — ускорение, которое электрон приобретает на промежутке пути между предыдущим и последующим столкновениями с узлами кристаллической решетки.

Исключив из этих уравнений F и разрешая полученное уравнение относительно ускорения a получаем

$$a = \frac{eE}{m_e}. \quad (3.2)$$

В момент, следующий непосредственно после неупругого столкновения электрона с узлом кристаллической решетки, его скорость равна нулю (полная отдача энергии узлу кристаллической решетки).

В конце свободного пробега непосредственно перед столкновением электрон будет иметь максимальную скорость

$$v_{\text{МАКС}} = at . \quad (3.3)$$

При этом средняя скорость упорядоченного движения электрона будет равна

$$\bar{v} = \frac{v_{\text{МАКС}} + 0}{2} = \frac{at}{2} . \quad (3.4)$$

Подставляя в выражение (3.4) время свободного пробега τ из формулы (3.1) и ускорение a из выражения (3.2), получаем

$$\bar{v} = \frac{eE\tau}{2m_e} = \frac{eE\bar{l}}{2m_e\bar{v}_T} . \quad (3.5)$$

Плотность тока, как известно, это электрический заряд, проходящий через единичное сечение проводника за единицу времени

$$J = eN\bar{v} , \quad (3.6)$$

где N — концентрация электронов в проводнике.

Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация N свободных электронов будет равна концентрации атомов. Поэтому ее можно определить по формуле

$$N = \frac{d}{A} N_0 ,$$

где d — плотность материала; A — атомная масса; N_0 — число Авогадро.

С учетом (3.5), (3.6) для плотности тока можно написать

$$J = \frac{e^2 NE\bar{l}}{2m_e\bar{v}_T} = \gamma E , \quad (3.7)$$

где γ — удельная электрическая проводимость материала.

Таким образом, удельная электрическая проводимость может быть выражена через среднюю длину свободного пробега, концентрацию электронов в проводнике и скорость теплового движения электронов

$$\gamma = \frac{e^2 N\bar{l}}{2m_e\bar{v}_T} . \quad (3.8)$$

3.2 Основы теории теплопроводимости металлов

Представления о свободных электронах позволяют легко перейти к экспериментальному закону Видемана-Франца, устанавливающему связь между теплопроводимостью и электропроводимостью металлов [5, 6]. Электроны в металле переносят не только электрический заряд, но и выравнивают в нем температуру, обеспечивая высокую теплопроводность. Благодаря высокой концентрации свободных электронов, электронная теплопроводность преобладает над другими механизмами переноса теплоты. В соответствии с атомно-кинетической теорией идеального газа электронная теплопроводность может быть записана в виде

$$\lambda_T = \frac{1}{2} k N \bar{v}_T \bar{l}, \quad (3.9)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град — постоянная Больцмана.

В соответствии с атомно-кинетической теорией идеальных газов средняя кинетическая энергия электронов, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения, линейно возрастает с температурой

$$\frac{m_e \bar{v}_T^2}{2} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \phi_T, \quad (3.10)$$

где $\phi_T = kT$ — тепловой потенциал, который при нормальной температуре 20°C равен 26 мВ.

Поделив выражение (3.9) на удельную проводимость, найденную из (3.7), с учетом формулы (3.10) получим

$$\frac{\lambda_T}{\gamma} = 3k^2 e^{-2} T = L_0 T.$$

Таким образом, отношение удельной теплопроводности к удельной электропроводности металла при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от природы проводника. Отсюда, в частности, следует, что хорошие проводники электрического тока являются и хорошими проводниками теплоты.

3.3 Квантовая статистика электронов в металле

Согласно квантовой теории в металлах вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми [5]

$$F(\epsilon) = 1 / \left[1 + \exp \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT} \right) \right], \quad (3.11)$$

где $\mathcal{E}_F$ — энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична.

При $T = 0^\circ K$ функция Ферми обладает следующими свойствами: $F(\mathcal{E}) = 1$, если $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$, и $F(\mathcal{E}) = 0$, $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$. Таким образом, величина $\mathcal{E}_F$ определяет максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. Эту характеристическую энергию называют **энергией Ферми** или **уровнем Ферми**.

Соответствующий этой энергии потенциал

$$\varphi_F = \mathcal{E}_F/e$$

называют **электрохимическим потенциалом**.

Следует отметить, что энергия $\mathcal{E}_F$ не зависит от объема кристалла, а определяется только концентрацией свободных электронов, что непосредственно вытекает из принципа Паули. Поскольку концентрация свободных электронов в металле весьма велика, энергия Ферми также оказывается высокой и в типичных случаях составляет 3...15 эВ.

При нагревании кристалла ему сообщается тепловая энергия порядка kT . За счет этого возбуждения некоторые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, начинают заполнять состояния с более высокой энергией: график функции распределения становится несколько пологим (рис. 3.1).

Общую концентрацию электронов в металле можно найти путем интегрирования по всем заполненным состояниям. При температуре $0^\circ K$ это приводит к следующему результату [5]

$$N = \int_0^{\mathcal{E}_F} N(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) d(\mathcal{E}) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (\mathcal{E}_F)^{3/2}, \quad (3.12)$$

где m_n^* — эффективная масса электрона; h — постоянная Планка.

Концентрации свободных электронов в чистых металлах различаются незначительно. Температурное изменение N также очень мало. Поэтому проводимость определяется в основном средней длиной свободного пробега электронов, которая, в свою очередь, зависит от строения проводника, т. е. химической природы атомов и типа кристаллической решетки. Поэтому зависимость проводимости от температуры можно объяснить волновым характером движения электронов.

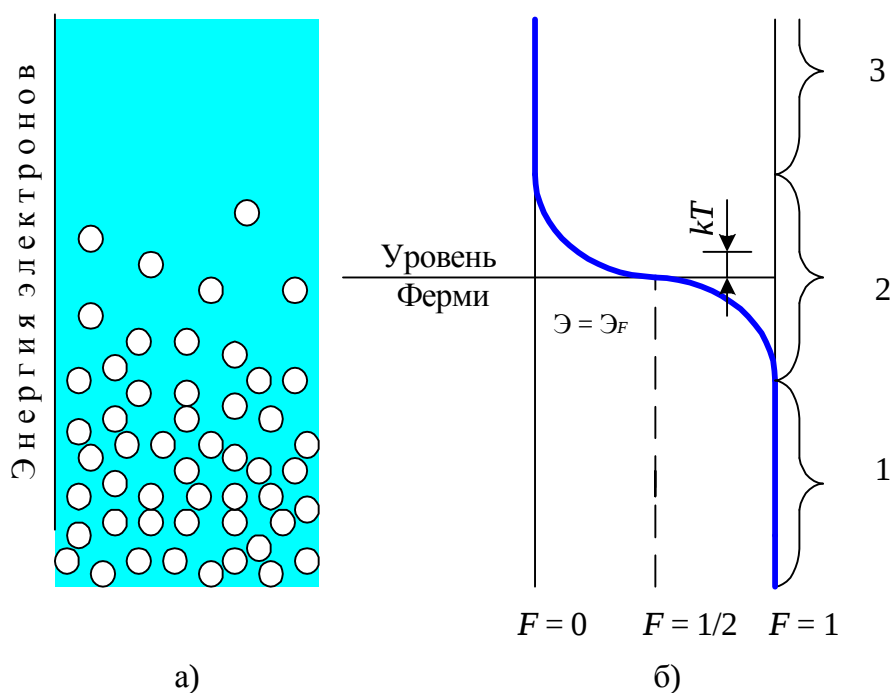


Рис. 3.1 — Распределение электронов в частично заполненной зоне (а) и функция вероятности заполнения уровнями (б)

1 — уровни, почти заполненные; 2 — интервал размыкания;
3 — уровни почти полностью свободные

3.4 Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное электросопротивление металлов

Для различных металлов удельное электросопротивление ρ в основном зависит от значения средней длины свободного пробега $\bar{l}$, которое в свою очередь зависит от структуры проводника. Чистые металлы с наиболее правильной кристаллической решеткой характеризуются наименьшими значениями удельного электрического сопротивления. Примеси искажают решетку и приводят к увеличению ρ . Такой же вывод можно сделать, исходя из волновой природы электронов [5, 6, 7]. Рассеяние электронных волн происходит на дефектах кристаллической решетки, которые соизмеримы с расстоянием порядка четверти длины волны электрона. Нарушения меньших размеров не вызывают заметного рассеяния волн. В металлическом проводнике, где длина волны электрона порядка $5 \text{ \AA}$, микродефекты создают значительное рассеяние, уменьшающее подвижность электронов и, следовательно, приводят к росту ρ .

На рис. 3.2 показаны зависимости удельного электросопротивления меди от содержания примесей.

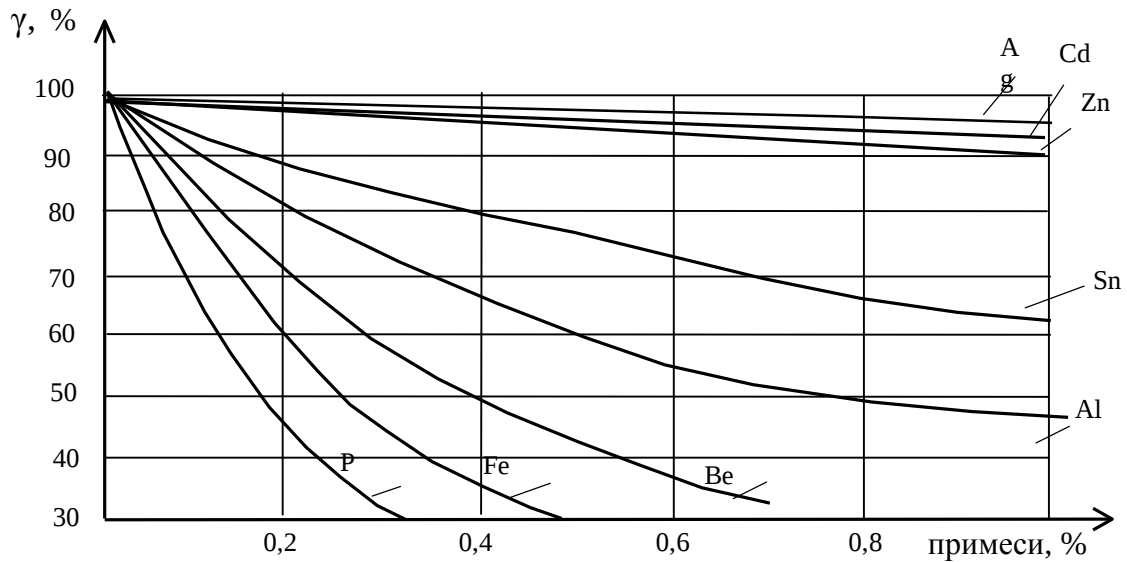


Рис. 3.2 — Влияние примесей на электропроводность меди

Значение γ чистой меди принято за 100%.

Анализ показывает, что введение 50% серебра в медь уменьшает ее удельную электропроводность примерно на 2,5%, а введение 50% алюминия уменьшает удельную электропроводность меди уже на 40%. Введение 20% фосфора снижает удельную электропроводность меди на 60%.

Как отмечалось, причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решетки, но и статические дефекты структуры, которые также нарушают периодичность потенциального поля кристалла.

Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. Поэтому по мере приближения температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов (согласно правилу Маттиссена) стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением.

Правило Маттиссена утверждает, что зависимость ρ от температуры является функцией, которая состоит из двух независимых слагаемых [5]

$$\rho(T) = \rho_{\text{ид}} + \rho_{\text{ост}}, \quad (3.13)$$

где $\rho_{\text{ид}}$ — идеальное сопротивление металла, которое соответствует сопротивлению абсолютно чистого металла и определяется лишь тепловыми колебаниями атомов; $\rho_{\text{ост}}$ — остаточное удельное сопротивление, обусловленное наличием примесей и различных дефектов.

Исключение из этого правила составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление уменьшается до нуля при температуре ниже критической.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях, которые всегда присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнения, либо в виде легирующего (т. е. преднамеренно вводимого) элемента. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению ρ , даже если она обладает повышенной проводимостью по сравнению с основным металлом. Так, введение в медный проводник 0,01 ат. доли примеси серебра вызывает увеличение удельного сопротивления меди на 0,002 мкОм·м.

Помимо примесей некоторый вклад в остаточное сопротивление вносят собственные дефекты структуры — вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зерен. Концентрация точечных дефектов экспоненциально возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления. Кроме того, вакансии и междузельные атомы легко возникают в материале при его облучении частицами высокой энергии, например, нейтронами из реактора или ионами из ускорителя. По измеренному значению сопротивления можно судить о степени радиационного повреждения решетки. Таким же образом можно проследить и за восстановлением (отжигом) облученного образца.

Изменение остаточного сопротивления меди на 1 ат.% точечных дефектов составляет: в случае вакансий (0,010...0,015) мкОм·м ; в случае атомов внедрения (0,005...0,010) мкОм·м .

Остаточное сопротивление представляет собой весьма чувствительную характеристику химической чистоты и структурного совершенства металлов. На практике при работе с металлами особо высокой чистоты для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия

$$\beta = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}}.$$

Чем чище металл, тем больше значение β . В наиболее чистых металлах, получаемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999%), параметр β имеет значение порядка 10^5 .

Большое влияние на сопротивление металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряженным состоянием. Однако степень этого влияния определяется характером напряжений. Например, при всестороннем сжатии у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решетки.

При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются. Это сопровождается усилением рассеяния электронов и возрастанием ρ .

Влияние упругого растяжения или сжатия при условии пропускания тока вдоль действующей силы учитывается формулой [5]

$$\rho = \rho_0(1 \pm \varphi\sigma), \quad (3.14)$$

где $\varphi = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\sigma}$ — коэффициент удельного сопротивления по давлению; σ — механическое напряжение в сечении образца.

Знак плюс в выражении (3.14) соответствует деформации при растяжении, а знак минус — при сжатии. Обычно коэффициент φ составляет $(1...5)10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Пластическая деформация и наклеп всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов. Однако это повышение даже при значительном наклепе чистых металлов составляет единицы процентов.

Термическая закалка приводит к повышению ρ , что связано с искажениями решетки, появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации путем термической обработки (отжига) удельное сопротивление может быть снижено до первоначального значения, поскольку происходит «залечивание» дефектов и снятие внутренних напряжений.

3.5 Температурная зависимость удельного электросопротивления металлических проводников

Известно, что движение свободных электронов в металле можно рассматривать как распространение плоских электронных волн. Такая плоская электронная волна в строго периодическом потенциальном поле распространяется без рассеяния энергии (без затухания), поскольку не содержащая искажений кристаллическая решетка твердого тела не оказывает рассеивающего влияния на поток электронов. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Подтверждением данного положения является тот факт, что сопротивление чистых отожженных металлов стремится к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю.

Свойство электрона свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного строения [5, 6, 7, 8, 9].

Любые микронеоднородности структуры препятствуют распространению электронных волн, вызывают рост удельного сопротивления материала. В чистых металлах

совершенной структуры единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, является тепловое колебание атомов в узлах кристаллической решетки. Электрическое сопротивление металла, обусловленное тепловым фактором, обозначим через ρ_T . Совершенно очевидно, что с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов и связанные с ними флуктуации периодического поля решетки. Это, в свою очередь, усиливает рассеяние электронов и вызывает возрастание удельного сопротивления.

Относительное изменение удельного сопротивления при изменении температуры на один кельвин (градус) называют **температурным коэффициентом удельного сопротивления** [5]

$$\alpha_p = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (3.15)$$

Положительный знак α_p соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры. Величина α_p также является функцией температуры. В области линейной зависимости $\rho(T)$ справедливо выражение

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_r (T - T_0)], \quad (3.16)$$

где ρ_0 и α_r — удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления, отнесенные к началу температурного диапазона, т.е. температуре T_0 ; ρ — удельное сопротивление при температуре T .

Из формул (3.15), (3.16) следует, что значение α_p чистых металлов должно быть близким к $1/T$. Согласно экспериментальным данным большинство металлов имеют при комнатной температуре $\alpha_p \approx 0,004 \text{ K}^{-1}$. Несколько большим α_p характеризуются ферромагнитные металлы.

На практике при измерении α_p часто бывает полезной следующая формула:

$$\alpha_p = \alpha_R + \alpha_l,$$

где α_R — температурный коэффициент сопротивления данного резистора; α_l — температурный коэффициент линейного расширения материала.

У чистых металлов $\alpha_R \gg \alpha_l$ поэтому у них $\alpha_p \approx \alpha_R$. Однако, для термостабильных металлических сплавов такое приближение оказывается несправедливым.

3.6 Вопросы для самоконтроля

1. От чего зависит удельная электрическая проводимость проводникового материала в классической физике?
2. В чем состоит отличие в толковании средней длины свободного пробега в классической физике и квантовой механике?
3. В чем сущность экспериментального закона Видемана-Франца?
4. Какая связь между температурой материала и длиной свободного пробега электронов в нём?
5. Какими причинами обусловлено рассеяние электронных волн в металле?
6. Зависит ли рассеяние на статических дефектах структуры от температуры?
7. В чем сущность правила Маттиссена?
8. Как влияет рассеяние на примесях на остаточное сопротивление в проводнике?
9. Как влияют примеси на упругие свойства металла?
10. Как влияют на остаточное сопротивление собственные дефекты структуры — вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зерен?
11. Как влияет пластическая деформация и наклеп на удельное сопротивление металлов и сплавов?
12. Как влияет термическая закалка на удельное сопротивление металлов и сплавов?

4 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

4.1 Электрические свойства металлических сплавов

В технике широко применяются металлические сплавы, имеющие структуру неупорядоченного твердого раствора. При образовании твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка металла-растворителя, изменяется лишь ее период. Многие металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры, смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуют непрерывный ряд твердых растворов. Вместе с тем существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворимы в твердой фазе.

Статистическое распределение атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки вызывает значительные флуктуации периодического потенциального поля кристалла, что, в свою очередь, приводит к сильному рассеянию электронов. Как и в случае металлов, полное сопротивление сплава можно выразить в виде суммы двух слагаемых [5]

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_{\text{т}} + \rho_{\text{ост}}, \quad (4.1)$$

где $\rho_{\text{т}}$ — сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки; $\rho_{\text{ост}}$ — добавочное (остаточное сопротивление, связанное с рассеянием электронов на неоднородностях структуры сплава).

Специфика твердых растворов состоит в том, что $\rho_{\text{ост}}$ может существенно (во много раз) превышать тепловую составляющую.

Для многих двухкомпонентных сплавов изменение $\rho_{\text{ост}}$ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью вида [5]

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_Ax_B = Cx_B(1 - x_B), \quad (4.2)$$

где C — константа, зависящая от природы сплава; x_A и x_B — атомные доли компонентов в сплаве.

Соотношение (4.2) получило название **закона Нордгейма**. Из него следует, что в бинарных твердых растворах $A-B$ остаточное сопротивление увеличивается как при добавлении атомов B к металлу A , так и при добавлении атомов A к металлу B , причем это изменение характеризуется симметричной кривой. В непрерывном ряду твердых растворов удельное сопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов. Остаточное сопротивление достигает своего максимального значения при равном содержании каждого компонента ($x_A = x_B = 0,5$).

Изменение ρ и α_p от процентного содержания компонентов сплава можно объяснить тем, что при более сложных составах и структурах по сравнению с чистыми металлами сплавы нельзя рассматривать как классические металлы, т. е. изменение проводимости их обуславливается не только изменением длины свободного пробега электронов, но в некоторых случаях и частичным возрастанием концентрации носителей заряда при повышении температуры. Сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега с увеличением температуры компенсируется возрастанием концентрации носителей заряда, имеет нулевой температурный коэффициент удельного сопротивления.

В разбавленных растворах, когда один из компонентов (например, компонент B) характеризуется очень низкой концентрацией и его можно рассматривать как примесь, в формуле (4.2) без ущерба для точности можно положить $(1 - x_B) \approx 1$. Тогда приходим к линейной зависимости между остаточным сопротивлением и концентрацией примесных атомов в металле

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_B,$$

где константа C характеризует изменения остаточного сопротивления $\Delta\rho_{\text{ост}}$ на 1 ат.% примеси.

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать упорядоченные структуры, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе. Причина упорядочения заключается в более сильном химическом взаимодействии разнородных атомов по сравнению с атомами одного сорта. Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры $T_{\text{кр}}$ называемой критической (или температурой Курнакова). Например, сплав, содержащий 50 ат.% Cu и 50 ат.% Zn (β -латунь) обладает объемноцентрированной кубической структурой. При $T > 360^\circ\text{C}$ атомы меди и цинка распределены по узлам решетки случайным образом, статистически. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается таким образом, что его структура становится аналогичной структуре кристалла CsCl, то есть атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка — в центре кубических ячеек.

4.2 Сопротивление проводников на высоких частотах

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников: плотность тока максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения в глубь проводника. Это явление получило название поверхностного эффекта (скин-эффекта).

Неравномерное распределение тока объясняется действием магнитного поля того же проводника. Сцепленный с проводом магнитный поток Φ пропорционален току

$$\Phi = Li,$$

где L — индуктивность проводника; i — ток, протекающий через проводник.

Изменение магнитного потока вызывает появление э. д. с. самоиндукции

$$e_L = -L \frac{di}{dt}.$$

Если ток изменяется по синусоидальному закону, то индуцируемая э. д. с. пропорциональна частоте:

$$i = I_m \sin \omega t; \quad e_L = -\omega L I_m \cos \omega t.$$

Э. д. с. самоиндукции имеет направление, противоположное току в проводе и тормозит его изменение в соответствии с законом Ленца. При прохождении переменного тока переменное магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причем по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся не в одинаковых условиях. Действительно, потокосцепление максимально для внутренней центральной жилы и минимально для поверхностных слоев проводника. Поэтому э. д. с. самоиндукции максимальна в центре проводника и затухает в направлении к поверхности. Соответственно и плотность тока наиболее сильно ослабляется в центральных частях проводника и в меньшей степени у поверхности. С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как э. д. с. самоиндукции пропорциональна частоте. Приняв для проводящего полупространства направление тока за ось X , нормаль к поверхности — за ось Z и считая, что распределение остается неизменным вдоль оси X , получим следующее уравнение распределения тока по сечению проводника [5]

$$J_x(z) = J_0 \exp(-z/\Delta),$$

где J_0 — плотность тока на поверхности; Δ — глубина проникновения поля в проводник.

Плотность тока изменяется по тому же закону, что и напряженность электрического поля, так как $J = \gamma E$.

Глубина проникновения поля численно равна расстоянию, на котором амплитуда напряженности поля, а, следовательно, и плотности тока, уменьшается в e раз по отношению к своему значению на поверхности проводника. По мере удаления от поверхности изменяется не только амплитуда поля, но и фаза электромагнитных колебаний на — z/Δ , т. е. внутри проводящей среды колебания запаздывают по фазе по отношению к колебаниям на поверхности.

Поверхностный эффект усиливается не только при увеличении частоты, но и при увеличении магнитной проницаемости μ и удельной проводимости γ материала. Это объясняется тем, что увеличение μ вызывает увеличение потока внутри провода, т. е. приводит к возрастанию индуктивности проводника L , а увеличение γ усиливает влияние э. д. с. самоиндукции. Связь глубины проникновения поля с физическими характеристиками вещества определяется выражением [5]

$$\Delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \gamma \mu \mu_0}} = \sqrt{\frac{1}{\pi f \gamma \mu \mu_0}}, \quad (4.3)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная.

Поскольку центральная часть сечения проводника почти не используется, активное сопротивление провода $R_{\sim}$ при прохождении по нему переменного тока больше, чем его активное сопротивление R_0 при постоянном токе. Коэффициент увеличения сопротивления k_R цилиндрического провода круглого сечения S_0 рассчитывают по формуле

$$k_R = \frac{d}{4\Delta}. \quad (4.4)$$

Формула (4.4) справедлива при $\Delta \ll d$.

В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику — сопротивление квадрата поверхности R_s , определяемое (в Ом) из выражения

$$R_s = \frac{\rho}{\Delta}, \quad (4.5)$$

которое показывает, что активное сопротивление R_s плоского проводника бесконечной толщины в случае поверхностного эффекта равно сопротивлению плоского проводника толщиной Δ для постоянного тока.

4.3 Сопротивление тонких металлических пленок и размерные эффекты

Металлические пленки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов [5]. Одной из причин такого различия является разнообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме. При варьировании условий конденсации структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристал-

лического слоя (эпитаксиальные пленки). Другая причина изменения свойств материала в пленочном состоянии связана с проявлением размерных эффектов, то есть с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объемными. В частности, в электропроводности размерный эффект возникает в том случае, когда толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливым. Структура пленок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. На рис. 4.1 приведены

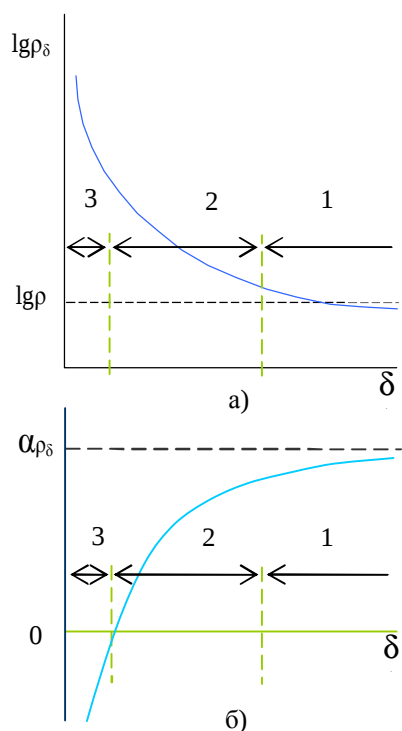


Рис. 4.1 — Зависимости удельного сопротивления (а) и температурного коэффициента удельного сопротивления (б) тонкой металлической пленки от ее толщины

типичные зависимости удельного сопротивления α_δ и температурного коэффициента удельного сопротивления $\alpha\rho_\delta$ от толщины пленки. Пунктиром показаны значения ρ и α_ρ для объемного образца проводника. У большинства пленок в функциональной зависимости $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области. Область 1 соответствует толщине около 0,1 мкм и выше. В этой области удельное сопротивление близко к сопротивлению массивного образца. Область 2 охватывает диапазон изменения δ от 10^{-1} до 10^{-2} мкм. На этом участке удельное сопротивление пленки уже существенно больше сопротивления массивного образца, а $\alpha\rho_\delta$ приближается к нулю. Область 3, соответствующая толщине порядка 10^{-3} мкм, характеризуется очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного электропроводности.

Для объяснения показанной зависимости надо принять во внимание, что тонкие пленки на ранних стадиях конденсации имеют островковую структуру, то есть при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зерен — островков. Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла, однако, еще до образования соединительных мостиков между островками металла. При приложении электрического поля (в плоскости пленки) происходит переход электронов через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Механизмами, ответст-

венными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование; в частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. Переход электронов облегчается при повышении температуры. Кроме того, сопротивление пленки островковой структуры во многом определяется поверхностным сопротивлением участков подложки, на которых нет зерен металла. А поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти причины и обуславливают отрицательный α_p пленок малой толщины.

При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет, отрицательный α_p становится меньше по модулю, а затем меняет знак. Значение толщины пленки, при которой происходит смена знака α_p , зависит от рода металла, условий формирования пленки, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и в реальных случаях составляет несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем — сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов — вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу. Хорошо известно, что диффузия по границам зерен протекает на несколько порядков быстрее, чем по объему пленки. Пленки, подвергшиеся окислению по границам зерен, не являются электрически непрерывными, даже если физически они оказываются сплошными. Окисленные границы зерен увеличивают отрицательный температурный коэффициент сопротивления почти так же, как это происходит в островковых пленках.

Увеличению удельного сопротивления пленки способствует и размерный эффект, то есть сокращение длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности образца. Полагая (основываясь на правиле Маттиссена), что процессы рассеяния электронов в объеме и на поверхности статистически независимы, аддитивны, для длины свободного пробега $\bar{l}_s$ электронов в пленке запишем

$$\frac{1}{\bar{l}_s} = \frac{1}{\bar{l}} + \frac{1}{\bar{l}_s},$$

где $\bar{l}$ и $\bar{l}_s$ длины свободного пробега электронов при рассеянии в объеме и на поверхности.

Полагая в грубом приближении $\bar{l}_s \approx \delta$ [5]

$$\rho_\delta = \frac{m_n^* u_F}{ne^2 \bar{l}_\delta} = \rho \left(1 + \frac{\bar{l}}{\delta} \right), \quad (4.6)$$

где ρ — удельное объемное сопротивление материала.

При комнатной температуре поверхностное рассеяние электронов оказывает значительное влияние на большую часть пленок из чистых металлов в том случае, если их толщина меньше 200...300 Å. Однако при низких температурах, когда длина свободного пробега электронов в объеме материала существенно возрастает, влияние размерных эффектов проявляется при гораздо больших толщинах пленок.

Поскольку характер зарождения и роста пленок зависит от множества случайных факторов, на практике трудно получить точное совпадение значений ρ_δ для пленок одинаковой толщины. Поэтому для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром сопротивление квадрата $R_\square$ (или сопротивление на безразмерный квадрат, или удельное поверхностное сопротивление), численно равным сопротивлению участка пленки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки

$$R_\square = \frac{\rho_\delta}{\delta}. \quad (4.7)$$

Подбором толщины пленки можно изменять $R_\square$ независимо от удельного сопротивления. Вместе с тем, для определения $R_\square$ не требуется измерение толщины пленки.

Ввиду того, что $R_\square$ не зависит от величины квадрата, сопротивление тонкопленочного резистора легко рассчитать по формуле

$$R = R_\square \frac{l_0}{d_0},$$

где l_0 — длина резистора в направлении прохождения тока; d_0 — ширина пленки.

Для изготовления тонкопленочных резисторов обычно требуются пленки с поверхностным сопротивлением 500...1000 Ом/квadrat. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Пленочные резисторы из чистых металлов имеют то преимущество, что они постоянны по составу и поэтому легче обеспечиваются однород-

ность их структуры. А это, в свою очередь, приводит к повышенной стабильности электрических параметров. Некоторые характеристики резистивных пленок из тугоплавких металлов приведены на рис. 4.2.

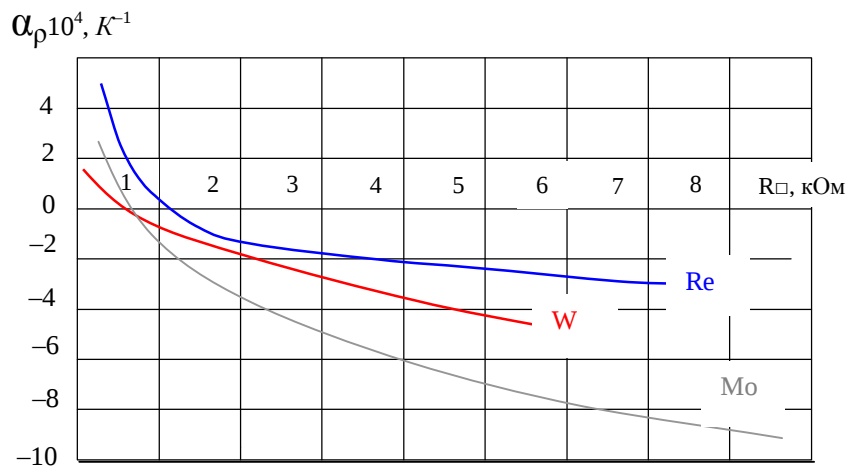


Рис. 4.2 — Взаимосвязь между электрическими параметрами резистивных металлических пленок

4.4 Вопросы для самоконтроля

1. В чем суть закона Нордгейма?
2. В чем особенность поведение твердых растворов, компонентами которых являются металлы переходной группы?
3. В чем проявляются аномалии в медно-никелевых сплавах?
4. Какая зависимость проявляется в разбавленных растворах, когда один из компонентов (например, компонент B) характеризуется очень низкой концентрацией и его можно рассматривать как примесь?
5. В чем сущность поверхностного эффекта в проводниках?
6. В чем основная причина изменения свойств материала в пленочном состоянии?
7. Какие механизмы являются ответственными за перенос заряда в плоскости пленки при приложении к ней электрического поля?
8. Какой эффект способствует увеличению удельного сопротивления пленки?

5 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

5.1 Контактные явления и термоэлектродвижущая сила

В 1797 г. А. Вольта опытным путем установил, что при тесном соприкосновении двух разнородных металлов между ними возникает разность потенциалов, зависящая только от их химического состава и температуры. Эта разность потенциалов была названа контактной [10].

Под тесным соприкосновением подразумевается сближение поверхностей металлов на расстояние порядка размера ячейки кристаллической решетки, что может быть обеспечено, например, путем сварки металлов. Рассмотрим причины, вызывающие контактную разность потенциалов. На рис. 5.1 схематически изображена часть кристаллической решетки металла.

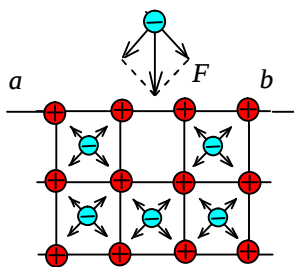


Рис. 5.1 — Схема взаимодействия электрона с ионами решетки

Силы притяжения к положительным ионам решетки, действующие на свободные электроны, находящиеся внутри металла, в среднем взаимно уравниваются. Это дает возможность электронам свободно передвигаться внутри металла между узлами решетки. Если же по какой-либо причине электрон e выйдет за пределы металла (через поверхность а-б), то на него начнут действовать неуравновешенные силы притяжения со стороны

ионов поверхности металла и со стороны того избыточного положительного заряда, который возник в металле в связи с потерей электрона e . Результирующая сила F , направленная в сторону металла, возвратит электрон в металл. Таким образом, для того чтобы покинуть металл и уйти в окружающую среду, электрон должен совершить работу A против сил притяжения к металлу, действующих на расстоянии порядка размера кристаллической ячейки. Эта работа называется работой выхода электрона из металла.

Работу выхода принято измерять в электрон-вольтах (эВ). Один электрон-вольт равен работе перемещения электрона в электрическом поле между точками с разностью потенциалов в 1 В.

Величина работы выхода у различных металлов различна. Для чистых металлов она колеблется в пределах нескольких электрон-вольт (у цезия $A = 1,81$ эВ, у платины $A=6,27$ эВ).

Осуществим теперь контакт двух различных металлов 1 и 2, имеющих работу выхода соответственно A_1 и A_2 , причем $A_1 < A_2$, (рис. 5.2) .

Очевидно, что свободный электрон, попавший в процессе теплового движения на поверхность раздела металлов, будет втянут во второй металл, так как со стороны этого

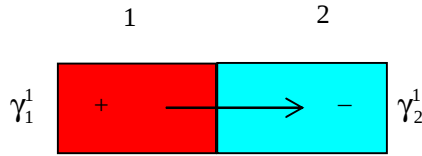


Рис. 5.2 — Схема контакта двух металлов

металла на электрон действует большая сила притяжения ($A_2 > A_1$). Следовательно, через поверхность соприкосновения металлов будет происходить «перекачка» свободных электронов из первого металла во второй, в результате чего первый металл зарядится положительно, второй — отрицательно. При этом разность потенциалов $\phi_1^1 - \phi_2^1$ создает элект-

рическое поле напряженностью E_1 которое будет затруднять дальнейшую «перекачку» электронов и совсем прекратит ее, когда работа перемещения электрона за счет контактной разности потенциалов станет равна разности работ выхода [10]

$$e(\phi_1^1 - \phi_2^1) = A_2 - A_1, \quad (5.1)$$

где e — абсолютная величина заряда электрона. Значение $\phi_1^1 - \phi_2^1$ составляет обычно около одного вольта.

Предположим теперь, что в контакт приведены два металла 1 и 2, имеющие одинаковые работы выхода $A_2 = A_1$, но различные концентрации свободных электронов n_{01} и $n_{02} < n_{01}$ (число электронов в единице объема). Тогда начнется преимущественный перенос свободных электронов из первого металла во второй. В результате первый металл зарядится положительно, второй отрицательно. Между металлами возникнет разность потенциалов $\phi_1^{11} - \phi_2^{11}$, которая прекратит дальнейший преимущественный перенос электронов. Теоретический расчет показывает, что эта разность потенциалов зависит от соотношения концентраций свободных электронов в металлах и от температуры T [10]

$$\phi_1^{11} - \phi_2^{11} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{02}}, \quad (5.2)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град — постоянная Больцмана.

При комнатной температуре значения $\phi_1^{11} - \phi_2^{11}$ имеют порядок 10^{-1} В.

В случае контакта металлов, отличающихся и работой выхода и концентрацией свободных электронов, контактная разность потенциалов будет, согласно формулам (5.1) и (5.2) равна

$$\phi_1 - \phi_2 = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{02}}. \quad (5.3)$$

Приведем в соприкосновение несколько (например, четыре), разнородных металлических проводника, имеющих одинаковую температуру (рис. 5.3).

Пользуясь формулой (5.3), легко показать, что сумма контактных разностей потенциалов соприкасающихся пар проводников определяется по формуле

$$(\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_4) = (\varphi_1 - \varphi_4).$$

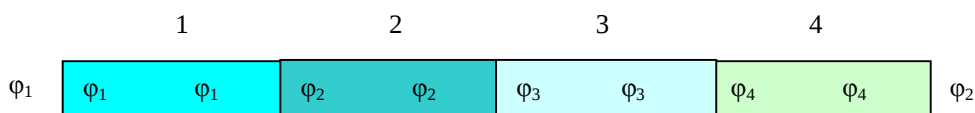


Рис. 5.3 — Схема соединения четырех разнородных металлов

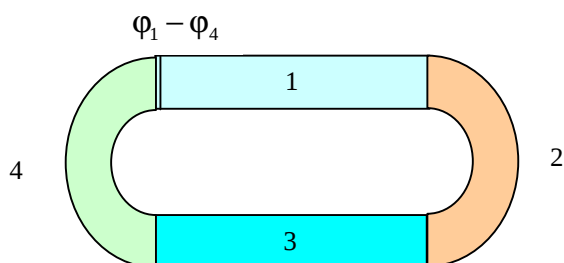


Рис. 5.4 — Схема соединения четырех разнородных проводников

Таким образом, разность потенциалов на концах разомкнутой цепи равна контактной разности потенциалов, создаваемой концевыми проводниками 1 и 4, и не зависит от промежуточных проводников 2 и 3. Если теперь непосредственно соединить между собой концевые проводники (рис. 5.4), то эта разность потенциалов компенсируется равной по величине

разностью потенциалов $(\varphi_1 - \varphi_4)$, возникающей в месте контакта проводников 1 и 4. Поэтому контактная разность потенциалов не создает тока в замкнутой цепи металлических проводников, имеющих одинаковую температуру.

5.2 Термоэлектронные свойства металлов

Термоэлектричество — явление прямого преобразования теплоты в электричество в твердых или жидких проводниках, а также обратное явление прямого нагрева и охлаждения спаев двух проводников проходящим током.

Термин «термоэлектричество» охватывает три взаимосвязанных эффекта:

- термоэлектрический эффект Зеебека;
- электротермический эффект Пельтье;
- электротермический эффект Томсона.

Все они характеризуются соответствующими коэффициентами, различными для разных материалов. Эти коэффициенты связаны между собой так называемыми соотно-

шениями Кельвина. Они определяются как параметрами спаев, так и свойствами самих материалов.

5.3 Эффект Зеебека

Если в замкнутой цепи (рис. 5.5), состоящей из последовательно соединенных разнородных проводников, контакты между которыми имеют различную температуру, возникает электрический ток, то такое явление называют эффектом Зеебека.

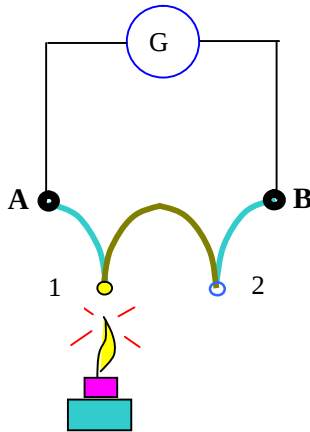


Рис. 5.5 — Схема включения термопары

В замкнутой цепи для многих пар металлов (например, Cu-Bi, Ag-Cu, Au-Cu) термоэлектродвижущая сила U прямо пропорциональна разности температур в контактах и равна [8, 10]

$$U = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_A}{n_B}, \quad (5.4)$$

где n_A и n_B концентрации свободных электронов в металлах A и B соответственно; k и e постоянная Больцмана и заряд электрона.

Причины существования термо-ЭДС:

— температурная зависимость контактной разности потенциалов;

- диффузия носителей заряда от горячих спаев к холодным;
- увлечение электронов фононами (квантами тепловой энергии).

Термоэлектродвижущая сила, например, для пары металлов медь-константан для разности температур 100 K составляет всего $4,25\text{ мВ}$. Если температуры контактов разные, то разными будут и внутренние контактные разности потенциалов. Таким образом, сумма скачков потенциала отлична от нуля, что и приводит к возникновению термоэлектрического тока.

Также можно отметить, что при градиенте температуры происходит и диффузия электронов, которая тоже обуславливает термо-ЭДС.

Для поддержания постоянного тока в рассматриваемой цепи необходимо поддерживать постоянство разности температур контактов: к более нагретому контакту непрерывно подводить теплоту, а от холодного контакта непрерывно ее отводить. На эффекте Зеебека основана работа термопары — прибора для измерения температуры. Термопарами из платины и платино-родиевого сплава измеряют температуру от 0 до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, из меди и многокомпонентного сплава константана — от 160 до $+380\text{ }^{\circ}\text{C}$, а из золота (с

очень малыми добавками железа) и многокомпонентного хромеля — до значений, лишь на доли градуса превышающих абсолютный нуль.

Чтобы повысить чувствительность измерительного преобразователя температуры, можно соединить несколько термопар последовательно. Получится термобатарея, в которой термо-ЭДС равна сумме термо-ЭДС отдельных термопар.

В табл. 5.1 приведены параметры термопар промышленного типа.

Таблица 5.1 — Применяемые в промышленности термопары.

Тип термопары	Материал термоэлектродов	Обозначение градуировки	Диапазон измерения при длительном измерении, °C
ТХК	Хромель-копель	ХК(L)	–200...+600
ТХА	Хромель-алюмель	ХА(K)	–200...+1000
ТПП	Платинородий (10%) -платина	ПП(5)	0...+1700

5.4 Эффект Пельтье

Если при прохождении через контакт двух различных проводников электрического тока в зависимости от его направления помимо джоулевой теплоты выделяется или поглощается дополнительная теплота, то такое явление называют эффектом Пельтье [10].

Эффект Пельтье является обратным по отношению к эффекту Зеебека. В отличие от джоулевой теплоты, которая пропорциональна квадрату силы тока, теплота Пельтье

пропорциональна первой степени силы тока и меняет знак при изменении направления этого тока.

На практике эффект Пельтье реализуется с помощью термопар. В последнее время они нашли применение в промышленности.

На рис. 5.6 показана схема включения проводников, реализующая эффект Пельтье.

При пропускании электрического тока через место спайки двух проводников (полупроводников) возникает так называемый термоэлектрический эффект Пельтье. Он сопровождается

либо поглощением, либо выделением тепла.

Каждый проводящий материал можно характеризовать величиной его термо-ЭДС. Взаимосвязь выделяемого тепла на спае Q с величиной термо-ЭДС проводников p_2 , p_1 , окружающей температурой и проходящим током можно выразить следующей формулой

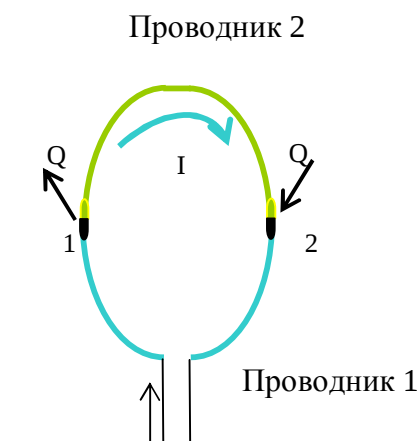


Рис. 5.6 — Схема включения проводников, реализующая эффект Пельтье

$$Q = (p_2 - p_1) TI, \quad (5.5)$$

где p_1 , p_2 — термо-ЭДС первого и второго проводников, В; T — температура окружающей среды, К; I — проходящий по проводникам ток, А.

Если разница $(p_2 - p_1)$ положительна и направление тока через спай 1 положительно, то на первом спае будет происходить выделение тепла. А в месте второго спае, соответственно, поглощение.

5.5 Эффект Томсона

В 1854 У.Томсон (Кельвин) обнаружил, что если металлический проводник нагревать в одной точке в течении времени τ и одновременно пропускать по нему электрический ток I , то на концах проводника, равноудаленных от точки нагрева, возникает разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$. На рис. 5.7 показана схема, реализующая эффект Томсона.

На том конце, где ток I направлен к месту нагрева, температура понижается, а на другом конце, где ток I направлен от точки нагрева, — повышается. В этом случае, помимо джоулевой теплоты, будет выделяться или поглощаться в зависимости от направления некоторое количество теплоты (теплоты Томсона) [11].

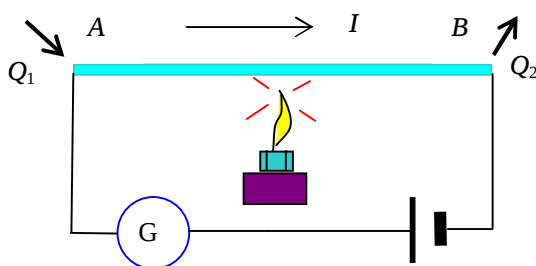


Рис. 5.7 — Схема, реализующая

$$Q_T = \frac{k_T(T_2 - T_1)}{\tau}, \quad (5.7)$$

где k_T — коэффициент Томсона, зависящий от природы материала.

Коэффициент Томсона — единственный термоэлектрический коэффициент, который может быть измерен на однородном проводнике.

5.6 Вопросы для самоконтроля

1. Что называется работой выхода электрона из металла?
2. От чего зависит разность потенциалов в металлах имеющих одинаковые работы выхода $A_2 = A_1$, но различные концентрации свободных электронов?
3. Что говорит квантовая теория об основной причине появления разности потенциалов на контакте?
4. Как определяется внутренняя контактная разность потенциалов?

5. Какое значение может иметь контактная разность потенциалов между двумя металлами?

6. Что такое термоэлектричество?

7. В чем сущность эффекта Зеебека?

8. В чем сущность эффекта Пельтье?

9. В чем сущность эффекта У.Томсона?

6 СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

6.1 Классификация проводниковых материалов по техническому назначению

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируют по различным признакам. Одна из возможных схем классификации проводников по составу, свойствам и техническому назначению показана на рис. 6.1.

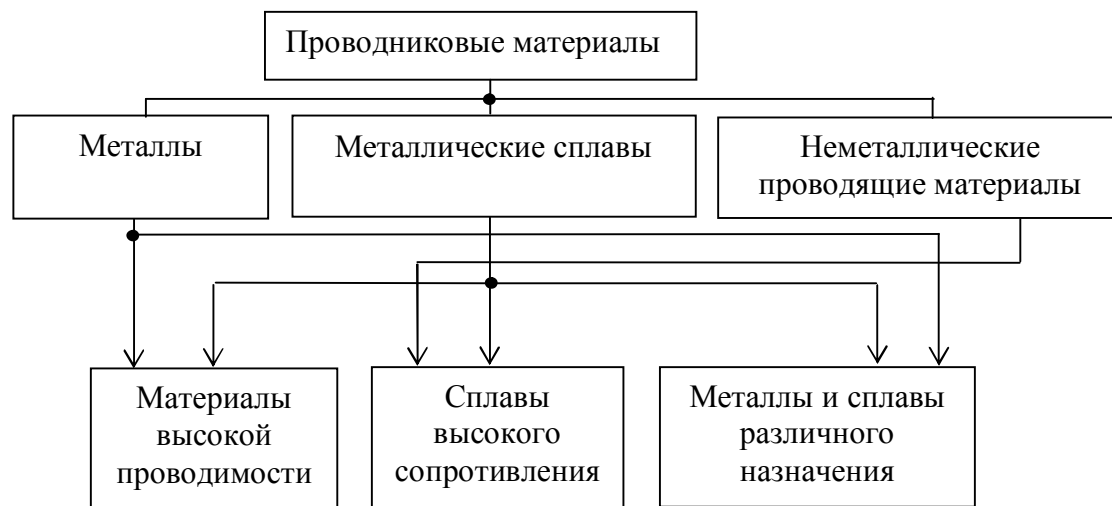


Рис. 6.1 — Классификация проводниковых материалов

6.2 Металлы высокой проводимости

К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим в нормальных условиях не более $0,1 \text{ мОм} \cdot \text{м}$. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий.

6.2.1 Медь

Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

- малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- достаточно высокая механическая прочность;
- удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии (даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо и интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах);
- хорошая обрабатываемость (медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра);

— относительная легкость пайки и сварки.

Стандартная медь, по отношению к которой выражают в процентах удельные проводимости металлов и сплавов в отожженном состоянии при 20 °С, имеет удельное сопротивление $\rho = 0,017241 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$.

Из выпускаемых отечественной промышленностью марок стандартной меди в качестве проводникового материала используют медь М1 и М0. Маркировка произведена по содержанию примесей в основном металле. Так, медь М1 содержит 99,90% Cu, а в общем количестве примесей кислорода должно быть не более 0,08%. Кислород является одной из наиболее вредных примесей в меди. При повышенном его содержании заметно ухудшаются механические и технологические свойства меди, а также затрудняется пайка и лужение. Медь, содержащая более 0,1% кислорода, легко разрушается при горячей обработке давлением.

Лучшими механическими свойствами обладает медь М0 (99,95% Cu), в составе которой содержится не более 0,05% примесей, в том числе не свыше 0,02% кислорода. Такую медь получают путем специального режима плавки. Из меди М0 может быть изготовлена наиболее тонкая проволока.

В электровакуумной технике применяются сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает реакцию с оксидом углерода и удаляется в виде углекислого газа. Лучшая бескислородная медь содержит 99,97% Cu. Еще более чистым металлом является вакуумная медь, выплавленная в вакуумных индукционных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка 10^{-3} Па. Она может содержать 99,99% Cu. Свободная от кислорода медь по механической прочности и электрической проводимости мало отличается от электролитической меди, переплавленной обычным способом. Ее существенным преимуществом является высокая пластичность.

Свойства меди. Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей (рис. 6.2).

Так, при содержании в меди 0,5% примеси Zn, Cd или Ag удельная проводимость ее снижается на 5%. При том же содержании Ni, Sn или Al удельная проводимость меди падает на 25%...40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si или P, снижающие ее удельную проводимость на 55% и более. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твердость меди, как в холоднотянутом, так и отожженном состояниях.

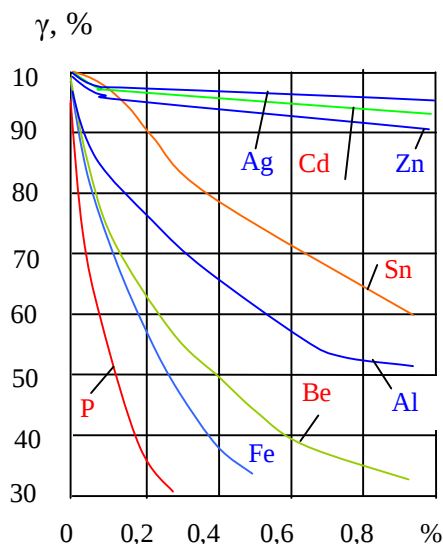
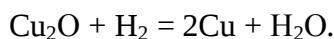


Рис. 6.2 — Влияние различных примесей (в процентах по массе) на удельную проводимость γ меди (значение γ для чистой меди принято за 100%)

Недостатком меди является ее подверженность атмосферной коррозии с образованием окисных и сульфидных пленок. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании, однако прочность сцепления окисной пленки с металлом невелика. Вследствие окисления медь непригодна для слаботочных контактов. При высокой температуре в электрической дуге окись меди диссоциирует, обнажая металлическую поверхность. Металлическое отслаивание и термическое разложение окисной пленки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. После водородного отжига твердость меди может уменьшиться в несколько раз. Разрушительное действие водорода сказывается особенно сильно при наличии кислорода, присутствующего в технической меди в виде закиси Cu_2O . Водород, легко проникая в глубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию



Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твердую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость стиранию, например, для изготовления неизолированных проводов. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов и шнуров). Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированных гетинакса, стеклотекстолита и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

6.2.2 Алюминий

Вторым по значению (после меди) проводниковым материалом является алюминий — металл серебристо-белого цвета, важнейший из так называемых легких металлов. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных, несмотря на большее поперечное сечение. К тому же по сравнению с медью алюминий намного больше распространен в природе и характеризуется меньшей стоимостью. Отмеченные обстоятельства обуславливают широкое применение алюминия в электротехнике.

Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

Алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при температуре 950 °С.

Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5% примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожженная при температуре 350 ± 20 °С проволока обладает удельным сопротивлением при 20 °С не более 0,0280 мкОм·м. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03% примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001%. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать $4 \cdot 10^{-6}$ мкОм·м.

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия (рис. 6.3).

Добавки таких примесей, как никель, кремний, цинк, железо, мышьяк, сурьма, свинец и висмут, в количестве 0,5% снижают удельную проводимость алюминия в отожженном состоянии не более чем на 2%...3%. Более заметное действие оказывают примеси меди, серебра и магния, снижающие удельную проводимость алюминия на 5%...10% при том же содержании по массе. Очень сильно снижают удельную проводимость алюминия добавки ванадия, титана и марганца. Из алюминия путем прокатки можно получать очень тонкую (6...7) мкм фольгу, применяемую в качестве обкладок в бумажных конденсаторах, или пластины конденсаторов переменной емкости.

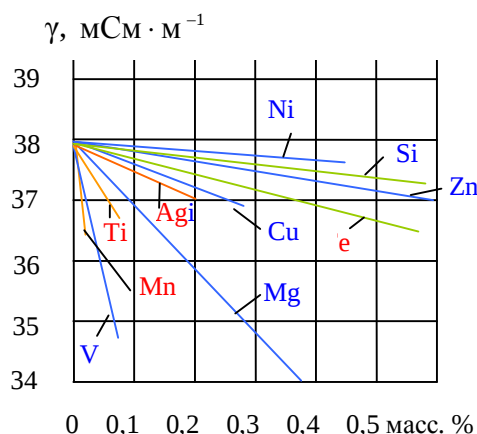


Рис. 6.3 — Зависимости удельной проводимости отожженного алюминия от содержания примесей

Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой окиси с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припои или используют ультразвуковые паяльники.

На практике большое значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением э. д. с., причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают лаками и т. п.).

Пленки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние обеспечивают связь между отдельными элементами схемы и внешними присоединениями. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производят методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии. Преимущества алюминия как контактного материала состоят в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и пленочной изоляции из SiO_2 , широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии. К тому же алюминий образует хорошие омические контакты с кремнием.

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения.

6.3 Сплавы высокого сопротивления

Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее $0,3 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Их применяют для изготовления электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной

технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_p , а также малая термо-э.д.с. относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000 °С. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе — манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Манганин — основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Из манганина изготавливают также ленту толщиной (0,01...1) мм и шириной (10...300) мм.

Для получения малого α_p и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке — отжигу при (350...550) °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной вы-

держкой при комнатной температуре. Зависимости ρ и α_p манганина от температуры приведены на рис. 6.4.

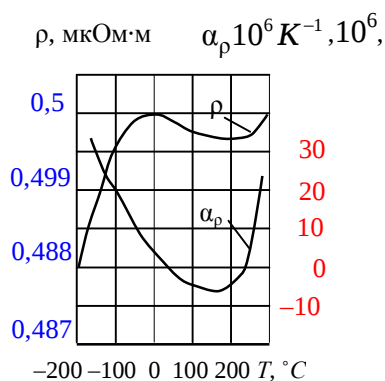


Рис. 6.4 — Зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления манганина от температуры

Константан — сплав меди и никеля. Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_p для сплавов Cu—Ni. Константан хорошо поддается обработке. Его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение α_p константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает (400...450) °С.

При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и

прочную пленку окисла, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-э.д.с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э.д.с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах.

Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1×1,0 мм и более.

Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

Скорость окисления металлов в значительной степени зависит от свойств образующегося окисла. Если окисел летуч, то он удаляется с поверхности металла и не может защитить оставшийся металл от дальнейшего окисления. Так окислы вольфрама и молибдена легко улетучиваются, а потому эти металлы не могут эксплуатироваться в накаливаемом состоянии при доступе кислорода. Если же окисел металла нелетуч, то он образует слой на поверхности металла.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и производит дополнительное окисление сплава.

Следовательно, при многократном кратковременном включении электронагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одна и та же в обоих сравниваемых случаях, а срок службы может отличаться в (23...30) раз).

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твердую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Окисные пленки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, получаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Поэтому состав конденсата зависит от многих технологических факторов: скорости осаждения, температуры и материала подложки, давления остаточных паров в камере и др.

Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R_0 = (50 \dots 300)$ Ом и α_R , изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10^4$ до $+2 \cdot 10^4$ K^{-1} . Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

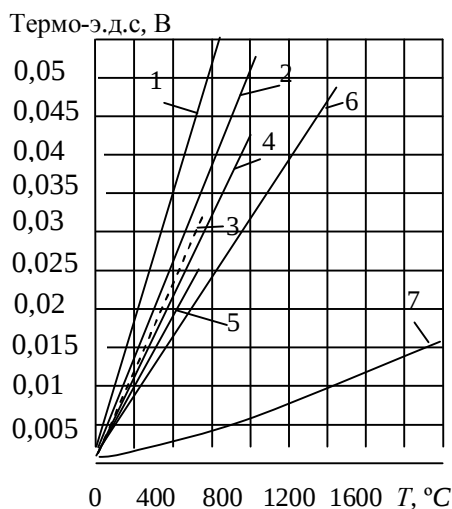
6.4 Сплавы для термопар

Хотя многие неметаллические материалы (в первую очередь полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления является недостаточно совершенной. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы:

- 1) копель (56% Cu и 44% Ni);
- 2) алюмель (95% Ni, остальные — Al, Si и Mn);
- 3) хромель (90% Ni и 10% Cr);
- 4) платинородий (90% Pt и 10% Rh).

На рис. 6.5 приведены зависимости термо-э.д.с. от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребительных термопар.

Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термо-э.д.с. Однако это не лимитирует точности измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.



- 1 — хромель-копель; 2 — железо-никель;
 3 — медь-копель; 4 — железо-константан;
 5 — медь-константан; 6 — хромель-алюмель;
 7 — платинородий-платина

Рис. 6.5 — Зависимость термо-э.д.с. от разности температур горячего и холодного спаев для термопар

Термопары можно применять для измерения следующих температур:

- платинородий-платина до 1700 °C;
- медь-константан и медь-копель до 350 °C;
- железо-константан, железо-копель и хромель-копель до 600 °C;
- хромель-алюмель до (900...1000) °C.

Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-э.д.с. при данной разности температур имеет термопара хромель-копель. Знак термо-э.д.с. у приведенных на рис. 6.5 термопар таков, что в холодном спае ток на-

правлен от первого названного в паре материала ко второму (то есть от хромеля к копелю, от меди к константану и т. д.), а в горячем спае — в обратном направлении.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-э. д. с. Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-э. д. с. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

6.5 Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления, превышающей 1700° C. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде эти металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии — прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике получают распространение методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких ме-

таллов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует их подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок. Преимуществом тугоплавких металлов является ничтожно малое давление насыщенного пара, даже при высоких рабочих температурах.

6.5.1 Вольфрам

Вольфрам — это тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Исходным сырьем для получения вольфрама служат минералы — вольфрамит ($\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$) и шеелит (CaWO_4). Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является чистая трехокись WO_3 , из которой восстановлением водородом при нагревании до 900°C получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении до 200 МПа отпрессовывают стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода (во избежание окисления), ковке и волочению в проволоку диаметром до 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру, и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей. Кроме того, при уменьшении толщины вольфрамовой проволоки сильно возрастает ее предел прочности при растяжении (от (500...600) МПа для кованых стержней диаметром 5 мм до (3000...4000) МПа для тонких нитей; последние имеют относительное удлинение при разрыве около 4%).

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т. п.

В электровакуумном производстве применяют вольфрам марок ВА (с кремне-алюминиевой присадкой) и ВТ (с присадкой окиси тория). Добавка окиси тория не только повышает механическую прочность вольфрама, но и улучшает эмиссионные свойства катодов за счет снижения работы выхода электронов.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов. Это его свойство оказывается ценным при изготовлении термически согласованных спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами, которые тоже имеют низкий температурный коэффициент линейного расширения.

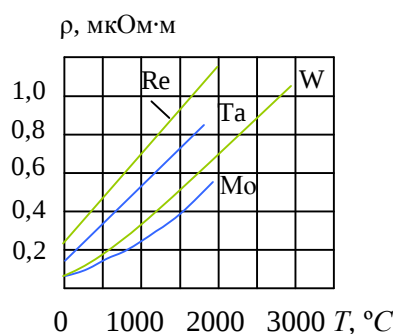


Рис. 6.6 — Зависимость удельного сопротивления вольфрама, молибдена, тантала и рения от температуры

Зависимость удельного сопротивления вольфрама от температуры показана на рис. 6.6.

6.5.2 Молибден

Молибден — металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близкий к вольфраму. Важнейшей промышленной рудой молибдена является молибденит MoS_2 .

Микроструктура спеченного, кованого и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обработанных образцов вольфрама. Однако волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо.

Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, в то время как отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляет особых затруднений.

Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких, как окись кремния, окись тория и др.

При комнатной температуре молибден — химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при 300 °C с образованием низших окислов, а при температуре выше 600 °C образуется трехокись MoO_3 , которая быстро испаряется при 700 °C. Поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением (см. рис. 6.6). Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делают его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления

деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом. Весьма важным является применение молибдена для изготовления вакуумплотных термически согласованных вводов в баллоны из тугоплавкого стекла. Молибден используется также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут устойчиво работать при температурах 1700 °С, при которых еще слабо выражены процессы рекристаллизации в молибдене.

В электровакуумной технике наиболее распространены марки молибдена МЧ (молибден чистый) и МК (молибден с присадкой окиси кремния). Последний обладает повышенной механической прочностью при высоких температурах. Зависимость удельного сопротивления молибдена от температуры показана на рис. 6.6.

6.5.3 Тантал

Тантал — металл, получаемый из мало распространенной руды — танталита $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Основное отличие его заключается лишь в том, что процесс спекания прессованных штабиков осуществляют в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов, в результате чего он становится хрупким. Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков, листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм. В производстве используют материал Т (тантал повышенной чистоты), ТЧ (тантал высокой чистоты) и сплавы тантала с ниобием, маркируемые ТН. Тантал характеризуется высокой пластичностью даже при комнатной температуре. Предел прочности его при растяжении может изменяться в зависимости от механической и термической обработок от 350 до 1250 МПа.

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная пленка окисла Ta_2O_5 , которая не разлагается вплоть до температуры порядка 1500 °С. В противоположность вольфраму и молибдену тантал не становится хрупким при нагревании в вакууме до весьма высоких температур.

Способность предварительно обезгаженного тантала поглощать газы в диапазоне температур (600...1200) °С в сочетании с тугоплавкостью, хорошей пластичностью и формоустойчивостью ставят этот металл в ряд важнейших материалов электровакуумной техники. Однако ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для ответственных изделий, работающих в

напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования. В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов. Тантал широко используется в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок различных веществ.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкопленочные конденсаторы, получаемые анодированием. Тантал являет собой пример металла, образующего однородные пленки окисла в водных растворах почти любого электролита. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости пятиоксида Ta_2O_5 ($\epsilon = 25$), такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

Составной частью «танталовой технологии» является производство тонкопленочных резисторов из этого материала.

Зависимость удельного сопротивления тантала от температуры показана на рис. 6.6.

6.5.4 Ниобий

Ниобий — металл, по свойствам близкий к танталу и находящийся, как правило, в тех же рудах, что и тантал. Получают его также методами порошковой металлургии. Металл, содержащий 99,4% Nb, высокопластичен и выпускается в виде прутков, листов, ленты, фольги и проволоки.

Ниобий обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур (400...900) °C. Поэтому в электровакуумных приборах конструктивные детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Среди тугоплавких металлов ниобий имеет наименьшую работу выхода электронов. Поэтому его применяют в качестве накаливаемых катодов в мощных генераторных лампах.

Среди всех элементарных веществ ниобий характеризуется самой высокой критической температурой перехода в состояние сверхпроводимости (9,2 K). Однако критические напряженности магнитного поля у ниобия недостаточны для его широкого применения.

6.5.5 Хром

Хром — весьма распространенный в земной коре элемент, обладающий высокой стойкостью к окислению, а потому используемый для защитных покрытий изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитически или с помощью насыщения хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является лёгкость **сублимации** (легкости перехода вещества из твёрдого состояния в газообразное без пребывания в жидком состоянии) при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель. Термообработка пленок хрома в вакууме вызывает понижение сопротивления вследствие эффектов отжига, отсутствующих у более тугоплавких пленок, таких, например, как тантал.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термопар, конструкционных нержавеющей, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

6.5.6 Рений

Рений — один из редких очень тяжелых металлов с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Получают рений методами порошковой металлургии. Он отличается редким сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термопары для измерений температуры до $(2500...2800)^\circ\text{C}$ в вакууме, водороде или инертной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие пленки рения, получаемые путем испарения электронным лучом в высоком вакууме, используются для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах.

6.6 Сплавы тугоплавких металлов

Помимо чистых тугоплавких металлов в электровакуумной технике для арматуры приборов применяют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамовые сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена

и вольфрама, образующих непрерывный ряд твердых растворов, несколько снижается тугоплавкость при сохранении твердости и увеличении удельного сопротивления.

6.7 Благородные металлы

К благородным металлам относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удастся получить металлы очень высокой чистоты: золото — 99,998%; серебро — 99,999%; платина — 99,9998%; палладий — 99,94%.

Золото — блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. Предел прочности при растяжении золотой проволоки составляет 150 МПа, относительное удлинение при разрыве порядка 40%.

В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

Серебро — белый, блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре; от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением.

Предел прочности при растяжении для серебряной проволоки составляет около 200 МПа, относительное удлинение при разрыве — порядка 50%.

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности вол-

новопроводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

Платина — белый металл, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродсодержащей среде платина науглероживается и становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в паре со сплавом платинородий, см. рис. 6.5). Особо тонкие нити из платины диаметром около $0,001\text{ мм}$ для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина — серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле ее в (4...5) раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах

(150...300) °C и избыточном давлении (0,015...0,1) МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур (350...500) °C. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении — порядка 200 МПа, относительное удлинение при разрыве — до 40%.

6.8 Металлы со средним значением температуры плавления

Из металлов со средним значением температуры плавления рассмотрим наиболее часто применяемые в электронной технике — железо, никель и кобальт. Эти металлы ферромагнитны и обладают повышенным температурным коэффициентом удельного сопротивления (в 1,5 раза превышающим α_p меди и большинства других электротехнических металлов). Сплавы рассматриваемых металлов имеют очень важное практическое значение.

Железо (сталь) как наиболее дешевый и доступный металл, обладающий к тому же высокой механической прочностью, представляет интерес и в качестве проводникового материала. Но даже чистое железо имеет значительно более высокое по сравнению с ме-

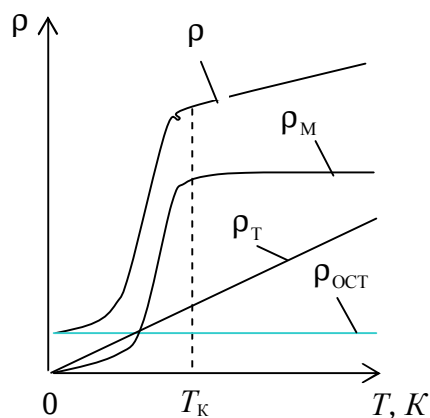


Рис. 6.7 — Температурная зависимость удельного сопротивления ферромагнитного металла

дью и алюминием удельное сопротивление (около 0,1 мкОм·м). Характерной особенностью железа и других ферромагнитных металлов и сплавов является нелинейная зависимость удельного сопротивления от температуры (рис. 6.7).

Эта особенность обусловлена изменением спонтанной намагниченности по мере приближения к температуре Кюри (T_K), выше которой ферромагнитные свойства отсутствуют. При очень низких температурах все спиновые магнитные моменты атомов в ферромагнитных металлах ориентированы параллельно. Благодаря такому упорядоченному, периодическому расположению они не вызывают рассеяния электронов, движущихся под действием электрического поля. При повышении температуры спиновая упорядоченность нарушается, что вызывает дополнительное рассеяние электронов проводимости. Согласно правилу Маттиссена, различные механизмы рассеяния дают аддитивный вклад в полное сопротивление

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}} + \rho_M,$$

где ρ_T и $\rho_{\text{ост}}$ — сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях, соответственно; ρ_M — магнитный вклад в электро-сопротивление, обусловленный беспорядком в системе спинов.

Отдельные составляющие удельного сопротивления ферромагнитного металла схематично показаны на рис. 6.7. Выше температуры T_K магнитная составляющая ρ_M остается постоянной, благодаря чему зависимость сопротивления от температуры принимает линейный характер.

Удельное сопротивление железа, как и других металлов, зависит от содержания примесей. Как следует из рис. 6.8, наиболее сильное влияние на электрические свойства

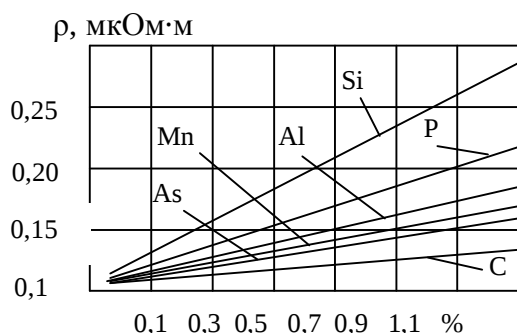


Рис. 6.8 — Зависимость удельного сопротивления стали от содержания различных примесей

мышленной частоты.

Железо используют для изготовления корпусов электровакуумных и полупроводниковых приборов, работающих при температуре до 500 °С. При этом газовыделение из железа мало и не нарушает нормальную эксплуатацию приборов.

Никель — серебристо-белый металл с плотностью, равной плотности меди, широко применяют в электровакуумной технике в качестве материала для арматуры электронных ламп, некоторых типов катодов. Его достаточно легко получить в чистом виде (99,99% Ni) и ввести в него специальные легирующие присадки кремния, марганца и др. Никель извлекают из его сернистых или кислородных соединений металлургическим путем и подвергают электролитическому рафинированию. Очень чистый порошкообразный никель можно получить путем термического разложения карбонила никеля при температуре порядка 220 °С.

К положительным свойствам никеля следует отнести достаточную механическую прочность его после отжига при большом относительном удлинении ($a_p = (400...600)$ МПа, $\Delta l = 35\%...50\%$). Он даже в холодном состоянии легко поддается всем видам ме-

железа оказывает примесь кремния. Это обстоятельство используется при выплавке электротехнической стали, обладающей, благодаря повышенному удельному сопротивлению, меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с чистым железом.

Из-за высокой магнитной проницаемости в железе и сталях заметно скажется скин-эффект, даже в полях про-

ханической обработки: ковке, прессовке, прокатке, штамповке, волочению и т. п. Из никеля можно изготовить различные по размерам и сложные по конфигурации изделия с жестко выдержанными допусками. Из всех примесей наиболее вредной оказывается сера, которая резко снижает механическую прочность материала.

Ценным свойством никеля является химическая устойчивость, особенно к растворам щелочей, которые не действуют на него даже в нагретом состоянии.

На рис. 6.9 показано температурное изменение удельного сопротивления никеля. Отчетливо заметен излом графика зависимости α_p в окрестности точки Кюри ($T_k = 357^\circ\text{C}$).

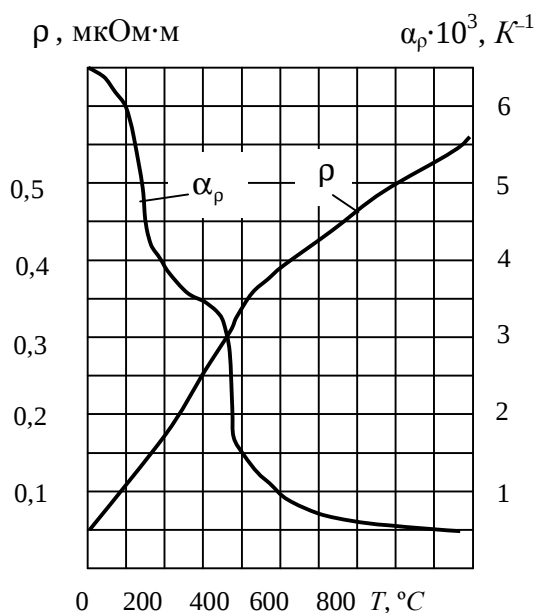


Рис. 6.9 — Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления от температуры для никеля

Помимо применения в электровакуумной технике никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

Кобальт — обладает очень близкими механическими и электрическими свойствами к никелю. Его используют в качестве составной части многих магнитных и жаростойких сплавов, а также сплавов с маленькими температурными коэффициентами линейного расширения.

Сплавы для электровакуумных приборов широко применяют в электровакуумном производстве, так как они обладают определенными значениями температурного коэффициента линейного расширения, позволяющими получать сопряженные металлические конструкции и спаи со стеклом. Среди таких сплавов наибольшее распространение получил ковар, содержащий 29% Ni, 17% Co и 54% Fe. Он имеет температурный коэффициент линейного расширения $(4,4 \cdot 10^{-6} \dots 5,7 \cdot 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ и предназначен для впаивания в стекла вместо вольфрама и молибдена. Тонкая, плотная и прочная пленка окислов, образующаяся при нагревании на поверхности ковара, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надежный спай.

6.9 Припой

Припои представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайку осуществляют или с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы — мягкие и твердые. К мягким относятся припои с температурой плавления до 300 °С, к твердым — выше 300 °С. Кроме того, припои существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении (16...100) МПа, твердые — до 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя.

В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы (ПОС) с содержанием олова от 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), остальное свинец. Проводимость этих припоев составляет (9%...15%) проводимости чистой меди, а $\alpha_l = (26...27) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Наиболее распространенными твердыми припоями являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр) с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надежной пайки называют **флюсами**. Они должны:

- растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов;
- защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления;
- уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя;
- улучшать растекаемость припоя и смачиваемость им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп.

Активные, или кислотные, флюсы готовят на основе активных веществ — соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно, высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков.

При монтажной пайке электрорадиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

Бескислотными флюсами называют канифоль и флюсы, приготовляемые на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина).

Активированные флюсы готовят на основе канифоли с добавкой активаторов — небольших количеств солянокислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

Антикоррозийные флюсы получают на основе фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей, а также на основе органических кислот. Остатки флюсов не вызывают коррозии.

6.10 Неметаллические проводящие материалы

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных и токопроводящих элементов достаточно широко используются различные композиционные материалы, некоторые окислы и проводящие модификации углерода. Как правило, эти материалы имеют узкоспециализированное назначение.

Углеродистые материалы. Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил **графит** — одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

Природный графит представляет собой крупнокристаллический материал с очень высокой температурой плавления (порядка 3900 °С). При свободном доступе кислорода и высокой температуре он окисляется, образуя газообразные окислы СО и СО₂.

Пиролитический углерод получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Для получения плотной структуры требуется температура пиролиза не менее 900 °С. Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является сажа. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к структурообразованиям.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов для изготовления разного рода нагревателей и экранов, лодочек, тиглей, кассет и т. п. В вакууме или защитных газовых средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500 °С.

Особую модификацию графита представляет стеклоуглерод, получаемый полимеризацией органических полимерных смол типа бакелита, проводимой в атмосфере нейтральных газов в течение длительного времени. Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Стеклоуглерод отличается от обычного графита повышенной химической стойкостью.

6.11 Композиционные материалы

Композиционные материалы представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики.

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают контактолы и керметы.

Контактолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. В

качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенол-формальдегидные, кремнийорганические и др.), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.).

Контактолы используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

Керметами называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция $\text{Cr} - \text{SiO}_2$, тонкие пленки которой изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение окисной прослойки между зернами с образованием фазы Cr_3Si . В результате сопротивление изоляционных прослоек между зернами заменяется сопротивлением контактирования.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок до размера зерен (3...5) мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

6.12 Вопросы для самоконтроля

1. Как выглядит одна из возможных схем классификации проводников по техническому назначению?
2. Почему перспективно использование алюминия в качестве криопроводника?
3. Какие требования предъявляются к сплавам в электроизмерительной технике?
4. Чем объясняется стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе?
5. Чем обусловлено применение палладия в электрорадиотехнике?
6. Чем обусловлено применение палладия в электровакуумной технике?
7. Каким ценным свойством обладает никель?

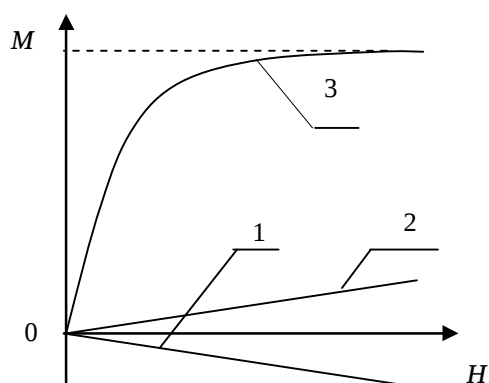
8. Каким ценным свойством обладает кобальт?
9. Какие требования предъявляются к сплавам для электровакуумных приборов?
10. На основе чего готовят активированные флюсы?
11. Что представляют собой контактолы?
12. Что представляют собой керметы?
13. Каким ценным свойством обладает двуокись олова?

7 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПАРАМЕТРЫ

7.1 Общие сведения о магнитных свойствах материалов

Магнитные свойства материалов обусловлены внутренними скрытыми формами движения электрических зарядов, представляющими собой элементарные круговые токи. Такие круговые токи образуются за счет вращения электронов вокруг собственных осей и за счет орбитального вращения электронов в атоме [2].

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на: диамагнетики; парамагнетики; ферромагнетики; антиферромагнетики и ферримагнетики (рис.7.1.). Эти группы различаются по величине (и знаку) **магнитной восприимчивости** k_M , характеру зависимости k_M от температуры и напряженности внешнего магнитного поля H



1 — диамагнетики; 2 — парамагнетики;
3 — ферромагнетики

Рис. 7.1 — Зависимости намагниченности магнитных материалов от напряженности магнитного поля

личаются по величине (и знаку) **магнитной восприимчивости** k_M , характеру зависимости k_M от температуры и напряженности внешнего магнитного поля H

$$k_M = M/H,$$

где M — **намагниченность**, определяемая как магнитный момент единицы объема вещества; H — напряженность магнитного поля.

У диамагнетиков $k_M \approx -10^{-5}$ и в большинстве случаев не зависит от температуры и напряженности поля. У парамагнетиков при комнатной температуре $k_M \approx 10^{-2} \dots 10^{-5}$.

Ферромагнетики обладают большими положительными значениями k_M (до сотен тысяч и миллионов) и сложной нелинейной зависимостью k_M от температуры и внешнего магнитного поля. Они способны сильно намагничиваться в слабых магнитных полях (рис.7.1). Выше определенной температуры (выше точки Кюри-Вейсса), их ферромагнитное состояние переходит в парамагнитное. Свойства ферримагнетиков во многом подобны свойствам ферромагнетиков. Диа-пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу слабомагнитных, а ферро- и ферримагнетики — в группу сильномагнитных.

Наибольший интерес с точки зрения технических применений представляют ферромагнитные вещества и ферримагнитные химические соединения (ферриты).

Явление ферромагнетизма связано с образованием внутри некоторых материалов ниже определенной температуры (точки Кюри) таких кристаллических структур, при которых в пределах макроскопических областей, называемых **магнитными доменами**, образуются самопроизвольно намагниченные области. Однако направления полей магнитных доменов при этом получаются самыми различными и поэтому магнитный поток такого тела во внешнем пространстве будет равен нулю. На рис. 7.2 приведена схема ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика.

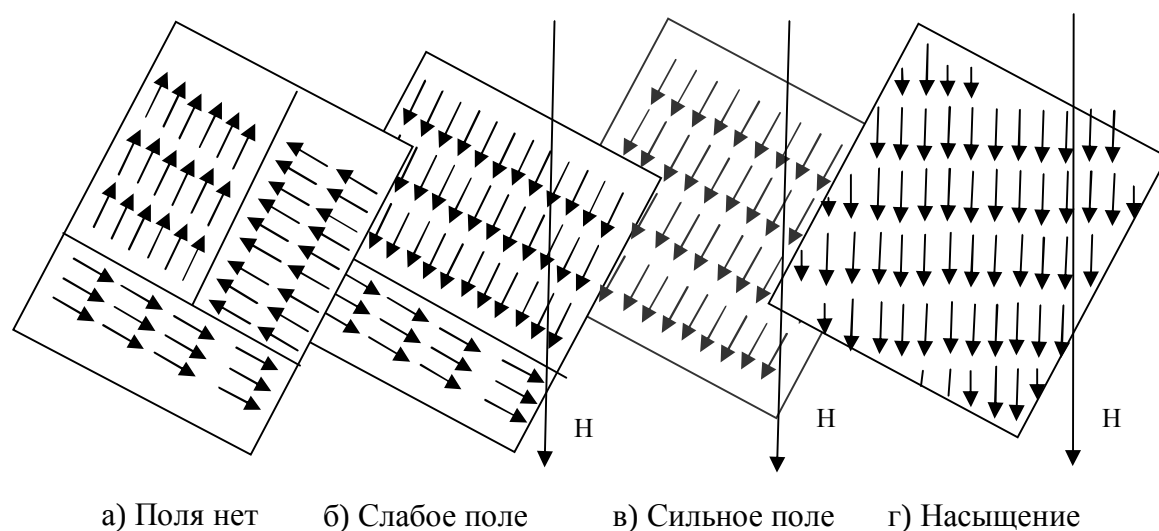


Рис. 7.2 — Схема ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика

Ферромагнитные вещества легко намагничиваются в слабых полях, так как внешнее магнитное поле ориентирует не отдельные атомы, а целые области спонтанной намагниченности — **магнитные домены**.

Общепринято выделение двух основных групп магнитных материалов — магнитомягкие и магнитотвердые. в третью группу включают материалы специального назначения, имеющие сравнительно узкие области применения.

Магнитомягкие материалы характеризуются способностью намагничиваться до насыщения в слабых полях и имеют малые потери на перемагничивание.

Магнитотвердые материалы (материалы для постоянных магнитов) отличаются от магнитомягких высокой коэрцитивной силой. Площадь петли гистерезиса у магнитотвердых материалов значительно больше чем у магнитомягких.

7.2 Основные параметры магнитных материалов

Кривые намагничивания представляют собой графики зависимостей B от H . Магнитные свойства ферромагнетиков обычно характеризуют зависимостями магнитной индукции B и намагниченности M от напряженности магнитного поля H , а также зави-

симостями удельных потерь на перемагничивание p от магнитной индукции B и частоты f .

Во многих случаях для получения кривых намагничивания в качестве исходного принимают размагниченное состояние образца, при котором отсутствует внешнее поле ($B = 0$). При этом векторы их магнитных моментов расположены так, что суммарный магнитный момент образца равен нулю.

Важнейшей характеристикой магнитных материалов является **основная кривая намагничивания**, которая представляет собой геометрическое место вершин петель гистерезиса, получающихся при циклическом перемагничивании (рис. 7.3). Она отвечает требованиям хорошей воспроизводимости.

Магнитная проницаемость μ — это зависимость B от H , характеризующая маг-

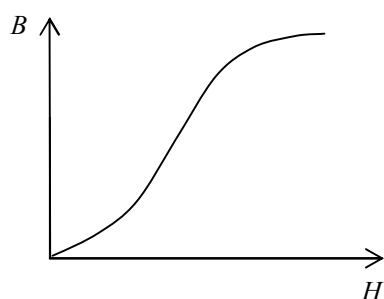


Рис. 7.3 — Кривая намагничивания предварительно размагниченного образца

нитные свойства материала. Ферромагнитные металлы Fe, Ni, Co и их сплавы обладают очень высокими максимальными проницаемостями — от 5000 (для Fe) до 800 000 (для супермаллоя). В таких материалах при сравнительно малых напряженностях поля H возникают большие индукции B , но связь между этими вели-

чинами нелинейная из-за явлений насыщения и гистерезиса. Они теряют свои магнитные свойства при температурах выше точки Кюри (770°C для Fe, 358°C для Ni, 1120°C для Co). Для восстановления первоначальных магнитных свойств магнитомягкие материалы подвергают отжигу. Используя примеси, усложняющие кристаллическую решетку, вводя технологическую операцию закалки, а, иногда добиваясь ориентации структуры доменов в магнитном поле, получают магнитно-твердые материалы.

Если ферромагнетик намагнитить до насыщения $B_{\text{макс}}$ (до такого значения магнитной индукции, которое при дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля H практически не изменяется), а затем уменьшить магнитное поле до нуля, то магнитная индукция не становится равной нулю. Она принимает некоторое значение B_r , называемое **остаточной индукцией**. Чтобы уменьшить остаточную индукцию до нуля, необходимо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность размагничивающего поля H_c , при которой магнитная индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченного образца до насыщения, обращается в нуль, называется **коэрцитивной силой**.

Типичная петля гистерезиса для магнитомягкого материала (например, железа) приведена на рис. 7.4, где указаны характерные точки петли гистерезиса.

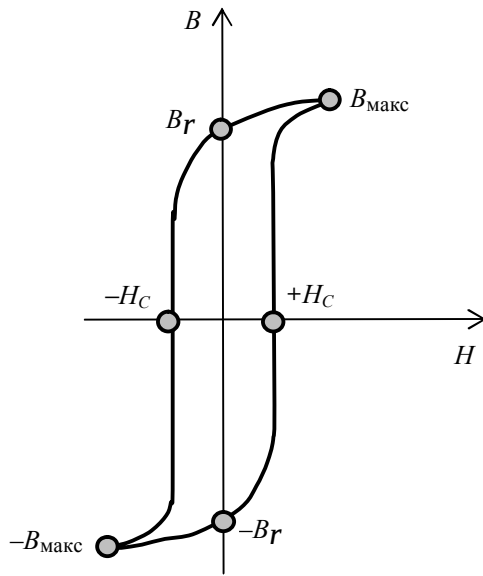


Рис. 7.4 — Типичная петля гистерезиса для магнитомягкого материала

Различают **магнитную проницаемость абсолютную** $\mu_a = B/H$ и **относительную** $\mu = B/\mu_0 H = \mu_a/\mu_0$.

Существует свыше нескольких десятков видов магнитной проницаемости, которые применяют в технике. Наиболее часто используются:

- нормальная магнитная проницаемость μ (обычно слово «нормальная» опускается);
- начальная μ_H ;
- максимальная $\mu_{\text{макс}}$;
- дифференциальная $\mu_{\text{диф}}$;

— импульсная $\mu_{\text{и}}$.

Располагая кривыми намагничивания, магнитную проницаемость можно интерпретировать геометрически [6]. Так, для точки А (рис. 7.5) нормальная магнитная проницаемость определяется следующим образом

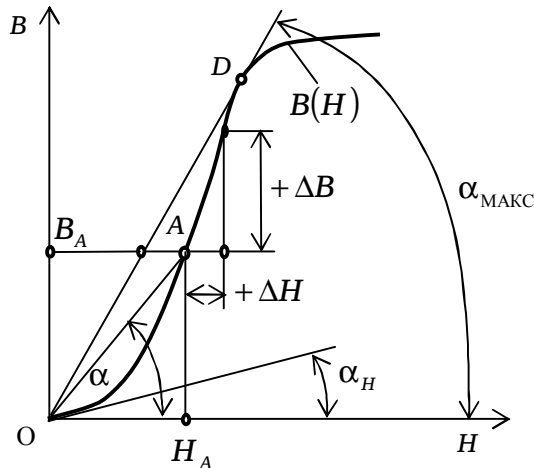


Рис. 7.5 — К объяснению различных понятий магнитной проницаемости

$$\mu = \frac{1}{\mu_0} \frac{B_A}{H_A} = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha, \quad (7.1)$$

где α — угол наклона к оси абсцисс секущей OA ; m_B и m_H — масштабы по осям B и H соответственно.

Начальная и максимальная проницаемости представляют собой частные случаи нормальной проницаемости:

$$\mu_H = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha_H; \quad (7.2)$$

$$\mu_{\text{макс}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{m_B}{m_H} \operatorname{tg} \alpha_{\text{макс}}, \quad (7.3)$$

т. е. наклон касательной на начальном участке кривой $B(H)$ характеризует начальную проницаемость, а наклон прямой, проведенной из начала координат в точку верхнего перегиба кривой, соответствует максимальной проницаемости.

Дифференциальную проницаемость $\mu_{\text{диф}}$ определяют как производную от магнитной индукции по напряженности магнитного поля для любой точки кривой намагничивания, то есть она характеризуется тангенсом угла между осью абсцисс и касательной к кривой намагничивания в данной точке

$$\mu_{\text{диф}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH}. \quad (7.4)$$

Понятие $\mu_{\text{диф}}$ чаще всего используется при анализе вопросов, связанных с одновременным воздействием на магнитный материал постоянного H_- и переменного $H_{\sim}$ магнитных полей, и обычно при условии $H_{\sim} \ll H_-$.

Импульсная проницаемость

$$\mu_{\text{и}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta B_{\text{и}}}{\Delta H_{\text{и}}}, \quad (7.5)$$

где $\Delta B_{\text{и}}$ — максимальное изменение магнитной индукции при намагничивании импульсным полем $\Delta H_{\text{и}}$.

На рис. 7.6 представлена зависимость магнитной проницаемости μ от напряженности поля H .

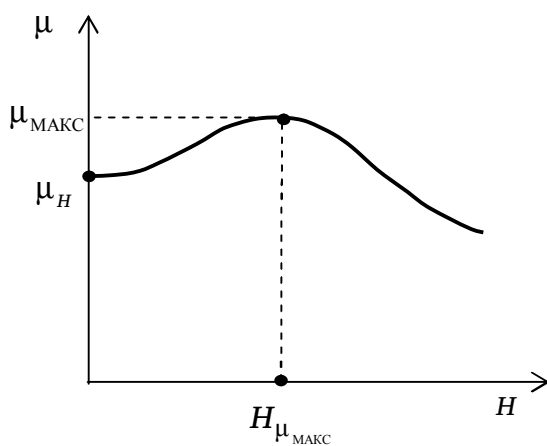


Рис. 7.6 — Зависимость магнитной проницаемости μ от напряженности поля H

7.3 Намагничивание материала

переменным полем

В случае намагничивания материала переменным полем петля гистерезиса, характеризующая затраты энергии за один цикл перемагничивания, расширяется за счет потерь не только на гистерезис $p_{\text{Г}}$, но и потерь на вихревые токи $p_{\text{В}}$ и дополнительные потери $p_{\text{Д}}$. Такая петля называется динамической. Сумма указанных выше потерь называется полными потерями.

Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания, отнесенные к единице объема материала (удельные потери), определяются по формуле

$$p_{\Gamma} = \oint H dB \text{ Дж/м}^3. \quad (7.6)$$

При перемагничивании материала с частотой f мощность потерь на гистерезис на единицу массы находят по формуле [6]

$$p'_{\Gamma} = f \frac{\oint H dB}{D} \text{ Вт/кг}, \quad (7.7)$$

где D — плотность материала, кг/м³.

Потери на вихревые токи зависят не только от магнитных, но и от электрических (удельного электросопротивления) свойств материала и от формы сердечника. Например, для листового образца эти потери

$$p_{\text{В}} = \frac{1,64 \cdot d^2 f^2 B_{\text{МАКС}}^2}{D\rho} \text{ Вт/кг}, \quad (7.8)$$

где $B_{\text{МАКС}}$ — амплитуда магнитной индукции, Тл; f — частота переменного тока, Гц; d — толщина листа, м; D — плотность, кг/м³; ρ — удельное электрическое сопротивление, Ом·м.

Дополнительные потери определяют в виде разности между полными и суммой потерь на гистерезис и вихревые токи

$$p_{\text{Д}} = p - (p_{\Gamma} + p_{\text{В}}). \quad (7.9)$$

Динамическая кривая намагничивания — это геометрическое место вершин динамических петель.

Отношение индукции к напряженности поля на этой кривой принято называть динамической магнитной проницаемостью

$$\mu_{\approx} = \frac{B_{\approx}}{H_{\approx}}.$$

При синусоидальном изменении $H_{\approx}$ магнитная индукция в общем случае будет изменяться по несинусоидальному закону. При этом будет иметь место отставание по фазе магнитной индукции от напряженности магнитного поля. Это явление объясняется действием вихревых токов, препятствующих (в соответствии с законом Ленца) изменению магнитной индукции, гистерезисом и магнитной вязкостью. Угол отставания $\delta_{\text{М}}$ называют углом магнитных потерь.

Угол магнитных потерь — это фазовый угол $\delta_{\text{М}}$ отставания магнитной индукции от напряженности магнитного поля.

В слабых полях и на высоких частотах динамическая петля практически имеет форму эллипса. Поэтому, с целью учета искажений формы зависимости $B(H)$ при намагничивании переменным полем, реальную динамическую петлю заменяют эквивалентным эллипсом, параметрические уравнения которого в координатах h и b имеют вид:

$$h = H_{\text{МАКС}} \sin \omega t ; \quad (7.10)$$

$$b = B_{\text{МАКС}} \sin(\omega t - \delta_M). \quad (7.11)$$

Если ввести составляющую индукции

$$B_{\text{МАКС1}} = B_{\text{МАКС}} \cos \delta_M,$$

совпадающую по фазе с напряженностью H , и составляющую

$$B_{\text{МАКС2}} = B_{\text{МАКС}} \sin \delta_M,$$

отстающую по фазе на 90° от напряженности H , то можно показать, что $B_{\text{МАКС1}}$ связана с обратимыми процессами превращения энергии при перемагничивании, а $B_{\text{МАКС2}}$ — с необратимыми.

7.4 Классификация магнитомягких материалов

Магнитомягкие материалы принято классифицировать по их основному химическому составу, который в значительной степени определяет технологию производства, свойства и области применения материала. В соответствии с этим магнитомягкие материалы подразделяют на различные группы (рис. 7.7).

Магнитомягкие материалы должны обладать:

- высокой магнитной проницаемостью;
- малой коэрцитивной силой;
- большой индукцией насыщения (пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода).

Выполнение последнего требования позволяет уменьшить габаритные размеры и массу магнитной системы. Кроме того, магнитомягкие материалы, используемые в переменных магнитных полях, должны иметь возможно меньшие потери на перемагничивание, которые складываются в основном из потерь на гистерезис и вихревые токи.

Для уменьшения потерь на вихревые токи в трансформаторах выбирают магнитомягкие материалы с повышенным удельным сопротивлением. Магнитопроводы обычно собирают из отдельных изолированных друг от друга тонких листов. Широко применя-

ют ленточные сердечники, навиваемые из тонкой ленты с межвитковой изоляцией из диэлектрического лака.

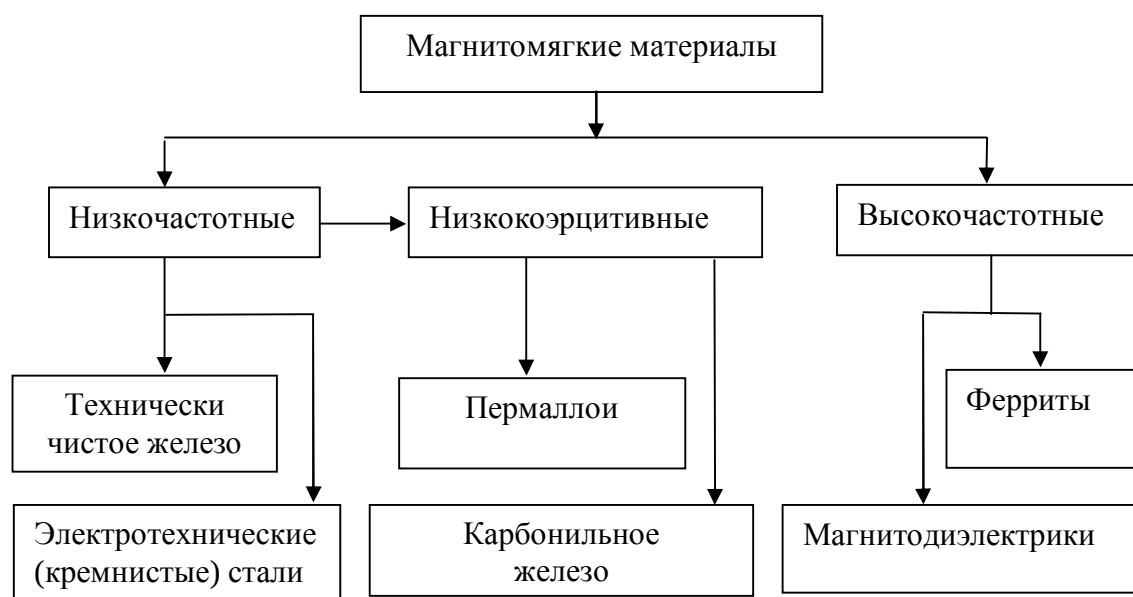


Рис. 7.7 — Классификация магнитомягких материалов

Важным требованием к магнитомягким материалам является обеспечение временной и температурной стабильности их свойств. Из всех магнитных характеристик наибольшим изменениям в процессе эксплуатации материала подвержены магнитная проницаемость (особенно в слабых полях) и коэрцитивная сила.

7.5 Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются диамагнетики от парамагнетиков?
2. В чем сущность явления ферромагнетизма?
3. Что такое анизотропия?
4. Почему ферромагнитные вещества легко намагничиваются в слабых полях?
5. За счет чего расширяется петля гистерезиса в случае намагничивания материала переменным полем?
6. Как определяются потери на гистерезис за один цикл перемагничивания?
7. Как определяется мощность потерь на гистерезис на единицу массы при перемагничивании материала с частотой f ?
8. Как определяются потери на вихревые токи?
9. Что такое дифференциальная магнитная проницаемость?

8 МАГНИТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗКОЧАСТОТНЫХ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ПОЛЕЙ

8.1 Низкочастотные магнитные материалы

Технически чистое железо (низкоуглеродистая электротехническая сталь) — это железо, содержащее ограниченное количество примесей, прежде всего углерода менее 0,05%, получаемое методами прямого восстановления чистых руд (рафинированием чугуна в мартеновских печах или конверторах). Суммарное содержание примесей (0,08%...0,1%).

Технически чистое железо является дешевым и технологичным материалом, хорошо штампуются и обрабатывается на всех металлорежущих станках, обладает высокими магнитными свойствами в постоянных полях. Основной недостаток железа состоит в малом значении удельного электрического сопротивления, что ограничивает область его применения как магнитного материала. В переменных полях железо применять нецелесообразно ввиду больших потерь на вихревые токи.

Технически чистое железо имеет очень большое значение как основной (шихтовый) материал для получения почти всех ферромагнитных сплавов.

Электротехнические (кремнистые) стали представляют собой твердый раствор кремния в железе (электротехническая тонколистовая сталь ГОСТ 21427.1-83). Это основной магнитомягкий материал массового потребления.

Введение в состав этой стали кремния позволяет повысить удельное электросопротивление, что вызывает снижение потерь на вихревые токи. Кроме того, наличие в стали кремния способствует выделению углерода в виде графита, а также почти полному раскислению стали за счет химического связывания кислорода в SiO_2 . Последний в виде шлака выделяется из расплава. В результате легирование кремнием приводит к увеличению μ_n и $\mu_{\text{макс}}$, уменьшению H_c и снижению потерь на гистерезис.

При таком содержании кремния сталь обладает наибольшей магнитной проницаемостью. Однако промышленные марки электротехнической стали содержат не более 5% Si. Это объясняется тем, что кремний ухудшает механические свойства стали, придает ей хрупкость и ломкость. Такая сталь не пригодна для штамповки. Кроме того, при введении кремния несколько уменьшается индукция насыщения (примерно 0,05 Тл на 1% Si), так как кремний является немагнитным компонентом. Одновременно наблюдается понижение точки Кюри; например, у стали, содержащей 4% Si, $T_K = 740^\circ\text{C}$ против 769°C для чистого железа. Вместе с тем легирование кремнием повышает стабильность магнитных свойств стали во времени.

Электротехнические стали изготавливают горячекатаными с изотропными магнитными свойствами и холоднокатаными — малотекстурованными и текстурованными с анизотропией магнитных свойств. По сравнению с другими магнитными материалами они находят наибольшее применение для изготовления магнитопроводов электрических машин, трансформаторов, дросселей и других устройств, рассчитанных на работу при частоте до (400...500) Гц в области малых, средних и сильных полей, иногда в постоянных полях и при повышенных частотах (до 10 кГц).

В табл. 8.1 приведены предельные значения индукции B и удельных потерь для некоторых марок электротехнической стали.

Таблица 8.1 — Предельные значения магнитной индукции B и удельных потерь P электротехнической стали

Марки стали	Толщина стали, мм	$B_{2,5} \dots B_{30},$ T не менее	$P_{1/150} \dots P_{1,5/50},$ Вт/кг, не более	$B_{0,5} \dots B_{2,5},$ T не менее	$P_{0,75/400} \dots P_{1/400},$ Вт/кг, не более
Э11-043А (горячекатанная)	0,35...1	1,44...2	0,9...13,4	-	-
Э1100...Э3200	0,5	1,48...2	1,5...7,5	-	-
Э310...Э330А	0,35...0,5	1,75...2	0,5...2,45	-	-
Э44 и Э340	0,1...0,35	-	-	1,19...1,7	6...19

К характеристикам электротехнической стали относятся:

— магнитная индукция B с числовым индексом, который определяет соответствующую напряженность магнитного поля (кА/м);

— суммарные удельные потери мощности в ваттах на килограмм стали (отдельные листы стали изолированы друг от друга), находящейся в переменном магнитном поле, обозначаемые буквой P с индексом в виде дроби, числитель которой представляет собой амплитудное значение магнитной индукции в теслах, а знаменатель — частоту в герцах.

Пермаллой — это сплавы железа с никелем или железа с никелем и кобальтом, обычно легированные молибденом, хромом и некоторыми другими элементами. Пермаллои подразделяют на высоконикелевые (72%...80%) никеля и низконикелевые (40%...50%) никеля.

Основное преимущество пермаллоев — очень высокие значения магнитной проницаемости в слабых полях и малая величина коэрцитивной силы. Недостатками пермаллоев являются большая чувствительность к деформациям и относительно высокая стоимость.

Высокие магнитные свойства у пермаллоев получают лишь после отжига готовых изделий в водороде или вакууме, что усложняет их применение. Индукция насыщения высоконикелевых пермаллоев почти в два раза ниже, чем у электротехнической стали, и в полтора раза ниже, чем у низконикелевых пермаллоев. Магнитная проницаемость высоконикелевых пермаллоев в несколько раз выше, чем у низконикелевых, и намного превосходит проницаемость электротехнических сталей.

Удельное сопротивление высоконикелевых пермаллоев почти в три раза меньше, чем у низконикелевых, поэтому при повышенных частотах предпочтительнее использовать низконикелевые пермаллои.

Пермаллои применяют для изготовления магнитных элементов измерительных, автоматических и радиотехнических устройств, работающих в слабых постоянных и переменных полях с частотой до нескольких десятков килогерц, а для сверхтонкого проката и до более высоких частот. В таблице 8.2 показаны свойства железоникелевых сплавов (пермаллоев) после термической обработки.

Альсиферы — тройные сплавы железа с кремнием и алюминием. Оптимальный состав альсифера: 9,5% Si, 5,6% Al, остальное Fe. Такой состав отличается твердостью и хрупкостью, но может быть изготовлен в виде фасонных отливок.

Свойства альсифера: $\mu_n = 35400$ и $\mu_{\text{макс}} = 117000$; $H_c = 1,8$ А/м; $\rho = 0,8$ мкОм, т.е. не уступают свойствам высоконикелевых пермаллоев (табл. 8.2).

Изделия из альсифера — магнитные экраны, корпуса приборов и т.п.

Таблица 8.2 — Свойства пермаллоев после термической обработки

Группа	Марка	Вид продукции	μ_n	$\mu_{\text{макс}}$	H_c , А/м	$B_{\text{макс}}$, Тл, не менее	ρ , мкОм·м, не менее
Легированные низконикелевые	50НХС	Холодно катанные ленты	1500 ... 3200	15000 ... 30000	20... 8	1,0	0,9
Легированные высоконикелевые	79НМ, 80НХС, 76НХД, 79НМ-У	Холодно катанные ленты, горячее катанные листы, прутки	16000 ... 35000	50000 ... 220000	5,2 ... 1	0,65	0,55

Изготавливают альсифер методом литья с толщиной стенок не менее 2...3 мм ввиду хрупкости данного материала.

Благодаря хрупкости альсифера, его можно размалывать в порошок и использовать наряду с карбонильным железом для изготовления высокочастотных прессованных сердечников.

8.2 Высокочастотные магнитные материалы

Под высокочастотными магнитомягкими материалами понимают вещества, которые должны выполнять функции магнетиков при частотах свыше нескольких сотен или тысяч герц. По частотному диапазону их можно разделить на материалы для звуковых, ультразвуковых и низких радиочастот, для высоких радиочастот и для СВЧ (рис. 8.1).



Рис. 8.1 — Классификация для высокочастотных магнитомягких ферритов

Ферриты — химические соединения окиси железа Fe_2O_3 с оксидами металлов. Они могут быть получены различными способами. Однако промышленностью освоена пока только керамическая технология. Наибольшее применение имеют марганцевоцинковые (низкочастотные) и никель-цинковые (высокочастотные) ферриты.

Удельное сопротивление ферритов в $(10^6 \dots 10^{13})$ раз больше удельного сопротивления металлических материалов, а потери на вихревые токи соответственно меньше. Это позволяет использовать ферриты при изготовлении изделий, предназначенных для работы в областях звуковых и радиочастот. К недостаткам ферритов следует отнести низкие значения индукции насыщения, сравнительно малые величины магнитной проницаемости, большую зависимость магнитных свойств от температуры.

Ферриты могут быть получены различными способами. Однако промышленностью освоена только керамическая технология. В зависимости от способа получения смеси оксидов различают следующие методы:

- термического разложения солей;
- совместного осаждения гидроокисей или углекислых солей;
- комбинированный.

Применение магнитомягких ферритов для получения изделий, рассчитанных на работу в постоянных полях или на промышленной частоте, нецелесообразно по технико-экономическим соображениям (сложность технологии, большой процент токсичных отходов, требующих захоронения).

Ферриты тверды, хрупки и по механическим свойствам подобны керамике. Плотность ферритов значительно меньше плотности металлических магнитных материалов и составляет $(3,7...5,8) \text{ г/см}^3$. Ферриты хорошо шлифуются и полируются абразивными материалами. Их можно склеивать.

Ферриты являются полупроводниками и обладают электронной проводимостью. Большое удельное электрическое сопротивление (до $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), обуславливает малые потери на вихревые токи в переменных полях высокой частоты. Однако с ростом частоты потери увеличиваются.

Электромагнитные свойства ферритов, используемых в различных областях техники, различны. Это определяется различиями в химическом составе ферритов, используемом сырье и способах его переработки. В соответствии с этим для каждой марки феррита и для нескольких близких по свойствам ферритов предусматривается технология, обеспечивающая необходимые параметры в заданных пределах.

8.3 Основные параметры и область применения магнитомягких ферритов

Магнитомягкие ферриты используют для изготовления сердечников различных трансформаторов, катушек индуктивности, фильтров, контуров, магнитных антенн, статоров и роторов высокочастотных моторчиков, деталей отклоняющих систем телевизионной аппаратуры и т. п. Все это относится к высокочастотной и импульсной технике. В постоянных полях и полях промышленной частоты магнитомягкие ферриты не применяют.

В качестве магнитомягких ферритов применяют никельцинковые и марганцевоцинковые, а также, особенно в области высоких частот, литийцинковые, свинцовоникелевые и некоторые другие.

Ферриты по сравнению с металлическими магнитными материалами обладают низкой индукцией насыщения, поэтому в сильных полях применять их невыгодно.

Для ферритов, применяемых в переменных полях, обычно кроме начальной магнитной проницаемости, измеренной при высокой частоте, используют следующие параметры:

- тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ (или относительный тангенс угла потерь $\text{tg}\delta/\mu_{\text{нач}}$);
- критическая частота $f_{\text{кр}}$;

- относительный температурный коэффициент магнитной проницаемости α_μ ;
- относительный коэффициент дезаккомодации (спада) начальной магнитной проницаемости DF ;
- обратимая магнитная проницаемость $\mu_{\text{обр}}$ при заданных условиях;
- коэффициент перестройки частоты K_f и некоторые другие параметры.

Большой интерес представляют также зависимости тангенса угла потерь и проницаемости от частоты и от амплитуды переменного поля, зависимость обратимой проницаемости от напряженности подмагничивающего поля и различные температурные зависимости.

Для ограниченного диапазона частот в слабых полях при значении $\text{tg}\delta \ll 1$ зависимость $\text{tg}\delta$ от напряженности поля и частоты имеет следующий вид [6]

$$\text{tg}\delta = \delta_B f + \delta_G H + \delta_D, \quad (8.1)$$

где δ_B , δ_G , δ_D — коэффициенты потерь соответственно на вихревые токи, отнесенные к единице частоты, на гистерезис, отнесенные к единице напряженности поля, и на дополнительные потери.

Для ферритов составляющей потерь на вихревые токи можно пренебречь. В области очень слабых магнитных полей незначительными являются и потери на гистерезис. Следовательно, в области Релея потери определяются в основном величиной δ_D и возрастают с ростом частоты. При повышении частоты $\text{tg}\delta$, начиная с некоторого определенного для каждой марки феррита значения, возрастает значительно быстрее, чем это можно предполагать согласно уравнению (8.1). Одновременно резко уменьшается магнитная проницаемость. Для количественной оценки этого введено понятие критической частоты $f_{\text{кр}}$, при которой начинается резкое возрастание $\text{tg}\delta$ и граничной $f_{\text{гр}}$, $\mu_{\text{нач}}$ уменьшается до 0,7 от ее значения при $f = 0$. Причины резкого возрастания $\text{tg}\delta$ и уменьшения магнитной проницаемости с ростом частоты весьма сложны и объясняются главным образом релаксационными, а иногда и резонансными явлениями. Установлено, что чем выше начальная проницаемость, тем меньше граничная частота. С увеличением напряженности поля возрастают $\text{tg}\delta$ и нелинейные искажения, вызываемые гистерезисными явлениями.

Во многих случаях вместо $\text{tg}\delta$ удобнее использовать относительный тангенс угла потерь $\text{tg}\delta/\mu_{\text{нач}}$.

Большая зависимость свойств ферритов от температуры по сравнению с другими высокочастотными магнитными материалами, особенно по сравнению с магнитодиэлек-

триками, объясняется их низкой точкой Кюри T_K . Для некоторых ферритов $T_K < 100^\circ\text{C}$, а при температурах ниже точки Кюри, но близких к ней, имеют место значительные изменения проницаемости и других магнитных свойств.

Для оценки температурных изменений проницаемости используют **температурный коэффициент магнитной проницаемости**, который для заданного диапазона температур ($t_2 \dots t_1$) определяют по формуле

$$TK_\mu = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}(t_2 - t_1)}. \quad (8.2)$$

Относительный температурный коэффициент магнитной проницаемости определяют по формуле [6]

$$\alpha_\mu = \frac{TK_\mu}{\mu_{t_1}} = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}^2(t_2 - t_1)}. \quad (8.3)$$

При этом в выражения (8.2) и (8.3) можно подставлять различные значения μ (начальную, максимальную, обратимую и т. п.). Аналогичным образом вводят понятия температурных коэффициентов для других магнитных параметров — остаточной магнитной индукции, коэрцитивной силы и т. п. Для уменьшения α_μ используют технологические и конструктивные методы. Технологический метод состоит во введении небольших добавок некоторых веществ, что, как показали исследования, благоприятно действует на температурные свойства ферритов. Конструктивный метод заключается в создании в магнитной цепи воздушного зазора. При этом суммарный температурный коэффициент всей цепи уменьшается, но это сопровождается также падением магнитной проницаемости. В первом приближении можно считать, что α_μ и μ уменьшаются пропорционально друг другу.

Изменение начальной проницаемости во времени характеризуется начальной временной нестабильностью магнитной проницаемости

$$K_t \approx \left(\frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}} \right) \frac{1}{\lg \frac{t_2}{t_1}} 100\%, \quad (8.4).$$

где μ_{t_2} и μ_{t_1} — значения начальной магнитной проницаемости в моменты времени t_2 и t_1 . Коэффициент K_t обычно дается для заданного промежутка времени.

Временную нестабильность начальной магнитной проницаемости можно также характеризовать величиной **дезаккомодации проницаемости D** , под которой понимают относительное изменение начальной магнитной проницаемости во времени после приведения предварительно намагниченного полем технического насыщения материала в раз-

магнитное состояние в условиях отсутствия магнитного, механического и теплового воздействия при заданной температуре.

В нормативных документах обычно вместо D указывают **относительную дезаккомодацию** DF , определяемую как отношение D к логарифму отношения интервалов времени, через которые измерялась начальная магнитная проницаемость.

Свойства ферритов, используемых для перестройки индуктивности, характеризуют коэффициентом перестройки частоты K_f

$$K_f = \sqrt{K_\mu} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{НАЧ}}}{\mu_{\text{ОБР}}}}, \quad (8.5)$$

где K_μ — коэффициент перестройки по магнитной проницаемости.

При работе в однополярных импульсных полях (например, в импульсных трансформаторах) качество материала характеризуется импульсной проницаемостью $\mu_{\text{и}}$, величина которой зависит от максимального поля $H_{\text{и}}$, длительности импульса $\tau_{\text{и}}$, частоты повторения импульсов, а также от температуры. Так как эти функции нелинейны, полностью ферриты для импульсных трансформаторов характеризуются графическими зависимостями $\mu_{\text{и}}$ от $H_{\text{и}}$, $\tau_{\text{и}}$, f и температуры.

Исследования показали, что в переменных полях эффективная проводимость ферритов $\sigma_{\text{эфф}}$ определяется не только величиной ρ (токама проводимости σ), но и токами смещения

$$\sigma_{\text{эфф}} = \sigma + \epsilon_0 \epsilon'' \omega, \quad (8.6)$$

где σ — удельная проводимость в постоянных полях; ϵ'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости; ϵ_0 — электрическая постоянная; ω — угловая частота.

Из выражения (8.7) следует, что $\sigma_{\text{эфф}}$ возрастает с ростом частоты. Для некоторых ферритов при $f = 10$ МГц $\sigma_{\text{эфф}}$ в (5...10) раз больше, чем σ . С увеличением температуры проводимость ферритов увеличивается.

Магнитодиэлектрики, как и ферриты, являются высокочастотными магнитными материалами. Они имеют некоторые преимущества перед ферритами, прежде всего более высокую стабильность свойств. Кроме того, особенности технологии производства магнитодиэлектриков, соответствующей технологии пластмасс, позволяют получать изделия более высокого класса точности, чем при керамической технологии получения ферритов. Однако по ряду электромагнитных параметров магнитодиэлектрики уступают ферритам.

Ранее отмечалось, что магнитодиэлектрики представляют собой конгломерат из измельченного ферромагнетика, частицы которого разделены между собой в электрическом отношении изолирующими пленками из немагнитного материала, являющегося одновременно механической связкой.

Магнитные свойства магнитодиэлектриков в значительной степени определяются особенностями намагничивания совокупности отдельных ферромагнитных частиц, следовательно, их размерами и формой, взаимным расположением, соотношением между количествами ферромагнетика и диэлектрика. Магнитные свойства исходного вещества влияют на параметры магнитодиэлектрика сравнительно мало.

Для определения магнитной проницаемости магнитодиэлектрика $\mu_{\text{мд}}$ существует ряд выражений, например, ее можно вычислить по формуле [12, 13]

$$\mu_{\text{мд}} = \frac{1}{\frac{1}{\mu} + \frac{V}{3}}, \quad (8.7)$$

где μ — проницаемость исходного вещества; V — относительный объем, занимаемый изолирующей массой.

Из формулы (8.7) следует, чем больше μ и V , тем в меньшей степени сказываются магнитные свойства исходного вещества на величине проницаемости магнитодиэлектрика. Для промышленных типов магнитодиэлектриков изменение проницаемости исходного ферромагнетика в десятки раз вызывает небольшое изменение $\mu_{\text{мд}}$. Нестабильность μ лишь в малой степени влияет на $\mu_{\text{мд}}$, то есть магнитодиэлектрикам свойственна значительно большая стабильность свойств, чем исходным ферромагнитным веществам.

При определении требований к магнитодиэлектрикам и анализе их работы обычно ограничиваются рассмотрением действия слабых полей.

Для начальной части кривой намагничивания справедливо выражение [13]

$$B = \mu_0 \mu_{\text{мд.нач.}} H + \mu_0 \nu H^2, \quad (8.8)$$

где $\mu_{\text{мд.нач.}}$ — относительная начальная магнитная проницаемость магнитодиэлектрика; ν — постоянная, характеризующая магнитные свойства материала.

Из выражения (8.8) следует линейная зависимость магнитной проницаемости $\mu_{\text{мд.нач.}}$ магнитодиэлектрика от напряженности магнитного поля

$$\mu_{\text{мд}} = \mu_{\text{мд.нач.}} + \nu H, \quad (8.9)$$

или

$$\mu_{\text{мд}} = \mu_{\text{мд.нач}} (1 + \alpha H), \quad (8.10)$$

где $\alpha = \frac{\nu}{\mu_{\text{мд.нач}}} = \frac{\mu_{\text{мд}} - \mu_{\text{мд.нач}}}{\mu_{\text{мд.нач}} H}$ — коэффициент, являющийся постоянной магнитодиэлектрика и характеризующий стабильность проницаемости при изменении напряженности поля.

Желательно, чтобы коэффициент α был как можно ближе к нулю (чтобы разница между $\mu_{\text{мд}}$ и $\mu_{\text{мд.нач}}$ была наименьшей).

Температурная зависимость магнитной проницаемости магнитодиэлектрика при небольшом интервале изменения температуры выражается линейным законом [13]

$$\mu_{\text{мд } t_2} = \mu_{\text{мд } t_1} [1 + \beta_{\mu_{\text{мд}}} (t_2 - t_1)], \quad (8.11)$$

где $\beta_{\mu_{\text{мд}}} (TK_{\mu_{\text{мд}}})$ — температурный коэффициент магнитной проницаемости магнитодиэлектрика, который желательно иметь как можно меньше.

Потери в магнитодиэлектриках, как и потери в ферритах, оцениваются тангенсом угла потерь $\text{tg} \delta$ (или относительным тангенсом угла потерь $\text{tg} \delta / \mu_{\text{мд.нач}}$).

Коэффициенты потерь $\delta_{\text{в}}$, $\delta_{\text{г}}$, $\delta_{\text{д}}$ определяют по сопротивлениям потерь $r_{\text{в}}$, $r_{\text{г}}$, $r_{\text{д}}$ эквивалентной схемы катушки индуктивности с сердечником, включенной в цепь переменного тока (рис. 8.2).

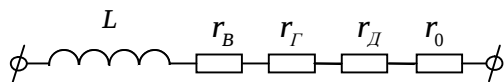


Рис. 8.2 — Эквивалентная схема катушки индуктивности с сердечником

Эквивалентная схема представляет собой последовательное соединение катушки индуктивности L с сопротивлением

$$r = r_{\text{в}} + r_{\text{г}} + r_{\text{д}} + r_0,$$

где r_0 — сопротивление катушки индуктивности постоянному току.

Сумму $(r_{\text{в}} + r_{\text{г}} + r_{\text{д}})$ называют сопротивлением потерь в сердечнике $r_{\text{с}}$.

Общий тангенс угла потерь и его составляющие можно выразить через сопротивления потерь следующим образом [13]:

$$\text{tg} \delta = \frac{r_{\text{с}}}{2\pi f L}; \quad (8.12)$$

$$\delta_{\text{г}} = \frac{r_{\text{г}}}{2\pi f L H}; \quad (8.13)$$

$$\delta_B = \frac{r_B}{2\pi f^2 L}; \quad (8.14)$$

$$\delta_D = \frac{r_D}{2\pi f L}. \quad (8.15)$$

Экспериментально определяют только тангенс суммарных потерь $\operatorname{tg} \delta(r_c)$. Однако, измерив его для нескольких частот и напряженностей поля, можно произвести разделение потерь, то есть вычислить величины δ_B , δ_r , δ_D , что позволяет найти пути уменьшения потерь.

Особое значение для некоторых видов аппаратуры имеет уменьшение потерь на гистерезис, которые определяют величину нелинейных искажений, вносимых магнитодиэлектриком. Зависимость коэффициента нелинейных искажений

$$K_\Phi = \frac{\sqrt{U_3^2 + U_5^3 + L}}{U_1}$$

от коэффициента потерь на гистерезис имеет следующий вид

$$K_\Phi \approx 0,62 \delta_r H. \quad (8.16)$$

Основные требования, предъявляемые к исходному ферромагнетику для производства магнитодиэлектриков:

- возможность получения малых частиц, желательно определенной (сферической или чешуйчатой) формы;
- большое удельное электросопротивление;
- малые потери, прежде всего на гистерезис, для отдельных частиц в слабых полях.

Наибольшее применение имеют диэлектрики на основе альсифера и карбонильного железа.

Магнитодиэлектрики на основе альсифера представляют собой сплав алюминия, кремния и железа. Для магнитодиэлектриков применяются сплавы с содержанием (9%...11%) кремния и (6%...8%) алюминия. В данном случае нет необходимости путем строгого выдерживания состава стремиться к получению наиболее значительной магнитной проницаемости. Значения коэффициентов дополнительных потерь и потерь на гистерезис минимальны при содержании кремния (9,4%...10,2%) при 7,5% алюминия и алюминия при (7,2%...8,0%) при 10% кремния. Важная особенность альсифера состоит в том, что его температурный коэффициент магнитной проницаемости в зависимости от содержания кремния и алюминия может быть положительным, отрицательным или равен

нулю. Альсифер является дешевым и недефицитным материалом. Все это обеспечило ему широкое применение в качестве ферромагнитной фазы магнитодиэлектрика.

Основные параметры колец из альсифера различных марок для аппаратуры проводной связи и радиоаппаратуры приведены в табл. 8.3. Буквы в названии кольца означают: ТЧ — тональная частота; ТЧК — тональная частота с компенсированным температурным коэффициентом магнитной проницаемости; ВЧ — высокая частота; П — назначение колец — для аппаратуры проводной связи или радиоаппаратуры. Размеры колец: наружный диаметр от 15 до 75 мм, внутренний диаметр от 7 до 46 мм, высота от 4,8 до 16,8 мм.

Таблица 8.3 — Основные параметры колец из альсифера

Параметры	Для аппаратуры проводной связи			
	ТЧ...90П	ТЧ...60П	ТЧК...55	ВЧ...32П
Начальная магнитная проницаемость $\mu_{\text{мд.нач}}$ при 20 °С	82...94	55...65	50...60	30...34
Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости $TK\mu_{\text{мд.нач}}$ при (20...70) °С	$-600 \cdot 10^{-6}$	$-400 \cdot 10^{-6}$	$(-150...+50) \cdot 10^{-6}$	$-250 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент потерь на вихревые токи $d_{\text{в}}$, 1/Гц	$1000 \cdot 10^{-9}$	$250 \cdot 10^{-9}$	$250 \cdot 10^{-9}$	$85 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент потерь на гистерезис $d_{\text{г}}$ 1/Гц	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Продолжение таблицы 8.3

Коэффициент дополнительных потерь $\delta_{\text{д}}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Рабочий диапазон частот, кГц	10	10	10	50
Маркировочный знак колец — одна полоса	Синяя	Черная	Красная	Белая

Сплавы с близким температурным коэффициентом магнитной проницаемости получают в результате смешивания в определенной пропорции альсифера двух составов: с положительным (сплав А-11) и отрицательным (сплав А-10,2) температурными коэффициентами магнитной проницаемости. ГОСТ 8763-58 не разрешает применять сплавы с компенсированными температурными коэффициентами в случае отсутствия повышенных требований к температурной стабильности сердечника, что обусловлено повышением стоимости таких сердечников.

Магнитодиэлектрики на основе карбонильного железа изготавливается в виде порошка с частицами сфероидальной формы.

В табл. 8.4 указаны химический состав и средний диаметр частиц различных порошков карбонильного железа.

Таблица 8.4. — Химический состав и средний диаметр частиц карбонильного железа

Марка карбонильного железа	Химический состав %				Средний диаметр, мкм
	C	N	O	Fe	
P-10	0,8...1,2	0,6...1,0	0,8...1,2	99,7...96,6	3,5
P-20	0,7...0,4	0,6...0,9	0,8...1,2	98,8...97,0	2,5
P-100	0,7...0,4	0,6...0,9	0,8...1,2	98,8...98,0	1,5
Пс	0,6...0,8 5	0,5...0,8	0,8...1,2	98,1...97,2	2,2

В табл. 8.5 указаны параметры магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа.

Таблица 8.5 — Параметры магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа

Марка КЖ	μ_n	$\delta_r \cdot 10^5, \frac{1}{\text{А/м}}$	$\delta_b \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Гц}}$	$\delta_d \cdot 10^3$	ТК $\mu_{\text{мд.нач}}$ при $(-60...+100/30)^\circ\text{C}$
P-10	13...15	0,3...0,5	2...3,5	0,15...0,25	25...180
P-20	12...14	0,15...0,25	2...3,0	0,05...0,10	20...150
P-100	10...12	0,06...0,12	1...2,8	0,05...0,10	15...80
Пс	11...13	0,15	$\leq 3,5$	$\leq 0,2$	25...110

Из карбонильного железа получают кольцевые, броневые и цилиндрические сердечники.

Магнитодиэлектрики на основе пермаллоя имеют наибольшую магнитную проницаемость (до 200...250), более высокую стабильность, меньшие потери на гистерезис и вихревые токи (при равных значениях проницаемости), по сравнению с магнитодиэлектриками, изготовленными на основе альсифера. Пермаллои обычных химических составов весьма пластичны, поэтому для придания сплаву хрупкости, что необходимо при измельчении в порошок, в процессе выплавки вводят небольшое количество серы. Сплав марки 80Н2М, предназначенный для изготовления магнитодиэлектриков, имеет следующий химический состав: 81% никеля, 2,6% молибдена, 16,4% железа и 0,02% серы. Параметры магнитодиэлектриков на основе пермаллоя приведены в табл. 8.6.

При конструировании ферритовых СВЧ устройств часто наряду с основными параметрами требуется знание остаточной магнитной индукции, коэрцитивной силы, начальной магнитной проницаемости, а также зависимостей указанных выше параметров от температуры, частоты и напряженности внешнего магнитного поля.

При использовании материала в сложных климатических условиях и при повышенных значениях уровня СВЧ мощности необходимо иметь сведения о теплофизических, механических и нелинейных свойствах ферритов.

Таблица 8.6 — Электромагнитные параметры магнитодиэлектриков на основе пермаллоя

Марка	Номи- нальное значение проницае- мости $\mu_{\text{мд.нач}}$	Коэффициент потерь			Температурный коэффициент $\text{TK}_{\mu_{\text{мд.нач}}}$, $1/K^{-1}$ не более	В диапазоне температур, $^{\circ}\text{C}$
		$\delta_{\Gamma} \cdot 10^5$, А/м	$\delta_{\text{В}} \cdot 10^9$, 1/Гц	$\delta_{\text{Д}} \cdot 10^3$		
		(не более)				
П250	230	10	1000	3	+200	−60...65
П140	140	6,3	450	2	+100 +120	−20...+70 −60...+85
П100	100	3,1	200	2	+100	−60...+85
П60	60	1,9	100	1,5	+100	−60...+85
С термокомпенсацией изменения проницаемости						
ПК100	100	3,1	200	2	30 ± 15	−60...+85
ПК60	60	1,9	100	1,5	30 ± 15	−60...+85

Важной характеристикой феррита является его плотность (пористость), поскольку от нее зависят основные параметры ферритовых СВЧ устройств.

Ферритовый элемент, помещенный внутрь волновода, называют **ферритовым вкладышем**. Его размер и конфигурация определяются назначением устройства СВЧ (вентиль, фазовращатель, циркулятор и т. д.) и условиями его работы (диапазоном рабочих частот и температур, уровнем мощности).

Вкладыши из ферритов СВЧ изготавливают в виде пластин, дисков и цилиндрических стержней.

В **резонансных вентилях, фазовращателях** и в ряде других устройств на прямоугольных волноводах используют главным образом прямоугольные пластины. Для согласования (уменьшения коэффициента стоячей волны в тракте) концы пластин бывают скошенными, закругленными, ступенчатыми или в виде стрелки. Длина, ширина и высота пластины зависят от типа устройства, расположения пластины в волноводе, рабочей частоты и требований, предъявляемых к электромагнитным параметрам устройства в целом.

Вкладыши для **X-циркуляторов** и **Y-циркуляторов** имеют вид дисков, размеры которых зависят от конструкции циркулятора и параметров материала, используемого в данном циркуляторе. Минимальные размеры дисков, применяемых в СВЧ устройствах в

настоящее время: диаметр (1...1,2) мм, высота (0,5...0,7) мм; максимальные: диаметр 200 мм, высота 10 мм.

Цилиндрические стержни используют обычно в устройствах, основанных на **эффекте Фарадея**, который заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в намагниченном за счет внешнего поля феррите.

Применение ферритов в дециметровой области диапазона СВЧ и, главным образом, разработка ряда устройств, в которых используются нелинейные свойства ферритов СВЧ, потребовало создания материалов с минимально узкими **линиями гиромагнитного резонанса**. Повышение плотности материала, необходимое для уменьшения ширины линии гиромагнитного резонанса, возможно при замене поликристаллического материала монокристаллическим.

Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса характеризуются коэффициентом прямоугольности [7,9]

$$\alpha = B_r / B_{\text{МАКС}} ,$$

где B_r — остаточная магнитная индукция, соответствующая максимальному значению магнитной индукции $B_{\text{МАКС}}$ (чаще всего $B_{\text{МАКС}}$ определяют для намагничивающего поля с напряженностью $H_{\text{МАКС}} = 5 H_c$, что близко к предельным характеристикам). Для материалов, применяемых в практике, $\alpha = 0,85...0,98$.

Для определения требований, предъявляемых к материалам с прямоугольной петлей гистерезиса, рассмотрим процессы изменения магнитного состояния кольцевого сердечника, на который намотаны три обмотки (рис.

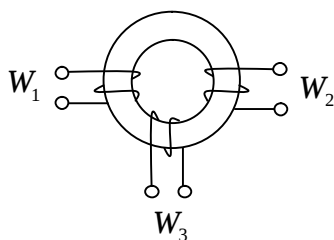


Рис. 8.3 — Схема кольцевого сердечника с тремя обмотками

дечника, на который намотаны три обмотки (рис. 8.3) с числом витков соответственно: W_1 ; W_2 ; W_3 .

Условимся при этом называть состояние, при котором $B = +B_r$, состоянием «1», а при котором $B = -B_r$, — состоянием «0». За исходное примем состояние «1».

Если на одну из обмоток, например W_1 , подать положительный импульс тока, то магнитное состояние изменится от $+B_r$ до $+B_{\text{МАКС}}$. Для материала с $\alpha < 1$ это будет сопровождаться возникновением э. д. с. в других обмотках. Так, в обмотке W_3 возникнет э. д. с.

$$e_1 = -W_3 \frac{d\Phi}{dt} \approx -W_3 \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta t_1},$$

где $\Delta\Phi_1$ — изменение магнитного потока; Δt_1 — время изменения магнитного потока.

Очевидно, что э. д. с. e_1 представляет собой помеху. Для петли гистерезиса с коэффициентом прямоугольности равным единице $e_1 = 0$. Следовательно, для материалов с ППГ желательно иметь коэффициент прямоугольности α возможно более близкий к единице. Если на одну из обмоток, например W_2 , подать отрицательный импульс тока, то сердечник перемагнитится из состояния «1» в состояние «0» и в обмотке W_3 возникнет полезный сигнал считывания единицы в виде э.д.с.

$$e_3 = -W_3 \frac{d\Phi}{dt} \approx -W_3 \frac{\Delta\Phi_2}{\tau},$$

где τ — время перемагничивания, то есть время, необходимое для переключения сердечника с ППГ из одного состояния остаточной индукции в противоположное.

Очевидно, что τ должно быть по возможности малым. Уменьшение τ помимо пропорционального увеличения быстродействия устройства вызывает также возрастание выходного сигнала, снимаемого с элемента. Время перемагничивания τ сердечников с ППГ в устройствах автоматики и вычислительной техники составляет несколько микросекунд. В наиболее быстродействующих устройствах это время доходит до долей микросекунды и ограничено в основном трудностями создания мощных переключателей полей. Тонкие ферромагнитные пленки перемагничиваются однородным вращением магнитных моментов атомов, поэтому время их перемагничивания очень мало (около 0,01 микросекунд). В настоящее время перемагничивание таких сердечников, созданных на основе сверхтонких пленок, происходит за несколько наносекунд.

8.4 Магнитные пленки

Магнитные пленки могут быть использованы в качестве материалов с ППГ. Однако в виду плохой воспроизводимости их свойств они не получили широкого практического применения. Более перспективно применение тонких магнитных пленок для получения специфичных доменных структур, которые можно с успехом использовать в информационно-измерительных системах, вычислительных и автоматических устройствах. Такие устройства отвечают требованиям микроминиатюризации, малого потребления энергии и надежности [5, 6].

Полосовые цилиндрические магнитные домены (ЦМД) относят к специфичным доменным структурам и др. Образование таких структур происходит в тонких магнитных пленках (ТМП), под которыми понимают слои ферромагнитных веществ толщиной порядка одного микрона и менее.

В очень тонких пленках вещество находится в «двумерном» состоянии, то есть один из размеров много меньше, чем остальные. В связи с этим возникающие в них явления отличаются от явлений в массивных образцах. В виду того, что коэффициент размагничивания в плоскости пленки на много порядков меньше, чем в направлении нормали к пленке, вектор намагниченности располагается параллельно плоскости пленки. Образование замкнутых на себя областей с противоположными направлениями намагничивания по толщине слоя не происходит.

Цилиндрические магнитные домены возникают в монокристаллических пластинках или пленках некоторых ферритов. Впервые ЦМД изучали в материалах с общей химической формулой [6]



где R — редкоземельный элемент (РЗМ) или же близкий к РЗМ иттрий.

Подобные соединения называют ортоферритами. Если из монокристалла ортоферрита вырезать тонкую (порядка 0,05 мм) пластинку в направлении, перпендикулярном оси легкого намагничивания, то в ней возникает лабиринтная (серпантинная) доменная структура.

На рис. 8.4, а показана эта структура, наблюдаемая с помощью **эффекта Фарадея**. Векторы намагниченности в доменах ориентированы в положительном или отрицательном направлениях вдоль нормали к исследуемой поверхности, чему соответствуют светлые и темные участки.

При воздействии на пленку магнитного поля $H_{\text{вн}}$, направленного перпендикулярно к поверхности, лабиринтные домены, по мере увеличения поля сначала разрываются, приобретая гантельную форму, образуя далее ЦМД (рис. 8.4, б). Их радиус постепенно уменьшается, и, наконец, вся пластинка намагничивается однородно, то есть образуется как бы один домен. Отсюда следует, что ЦМД существуют только в определенном диапазоне значений напряженности поля $H_{\text{вн}}$.

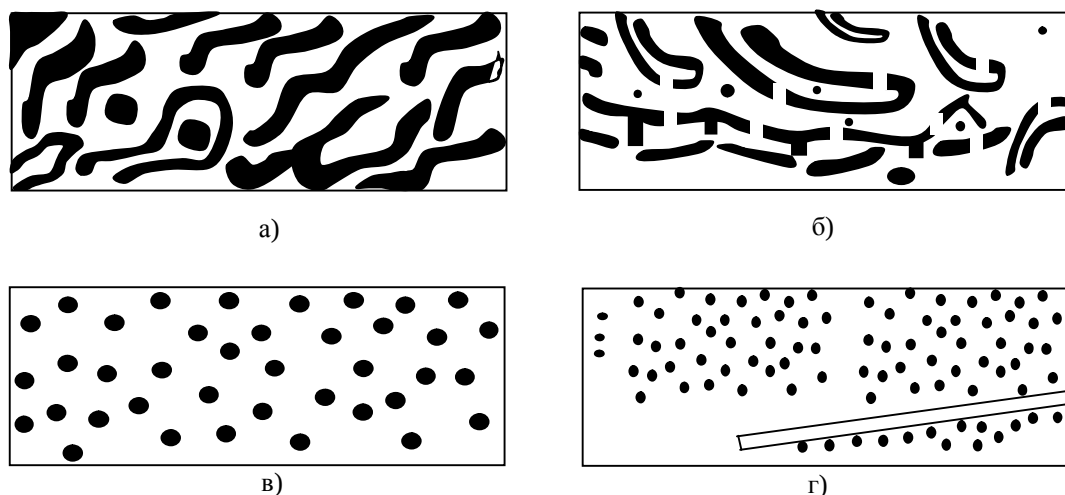


Рис. 8.4 — Доменная структура в тонкой пластинке ортоферрита

- а — лабиринтная структура ($H_{BH} = 0$); б — переходная структура от лабиринтной к ЦМД (H_{BH} мало); в — структура ЦМД (достаточно сильное поле H_{BH}); г — концентрация ЦМД около очень тонкой ферромагнитной проволоки

Кроме ортоферритов применяют и другие материалы, например, ферриты-гранаты. Тонкие пленки изготавливают методом испарения магнитного материала в вакууме с последующим осаждением его на поверхность подложки. В качестве подложки применяют стекло, или проводник — алюминий. Элементы, изготовленные на стекле, получаются более высококачественными и имеют меньший разброс параметров. Для придания пленочным элементам начальной магнитной ориентации в заданном направлении подложку помещают между полюсами электромагнита.

Монокристаллические пленки (ферриты-гранаты и др.) получают эпитаксальным методом — путем химического осаждения из паровой фазы на подложку из немагнитного, например, гадолиниево-галлиевого граната. Чем ближе параметры кристаллической решетки подложки и пленки, тем выше качество последней.

8.5 Вопросы для самоконтроля

1. Что такое цилиндрические магнитные домены?
2. Какое перспективное применение находят тонкие магнитные пленки?
3. Почему железо нельзя применять в переменных полях?
4. Что представляют собой электротехнические (кремнистые) стали?
5. Где применяются электротехнические стали?
6. Какое основное преимущество пермаллоев?
7. Какими недостатками обладают пермаллои?
8. Где применяются пермаллои?

9. Что такое альсиферы и где они применяются?
10. Что такое ферриты?
11. Где применяются магнитомягкие ферриты?
12. Почему в сильных полях применять ферриты невыгодно?
13. Что такое магнитодиэлектрики?
14. Какие магнитодиэлектрики имеют наибольшую магнитную проницаемость?
15. С чем связаны особенности поведения ферритов на сверхвысоких частотах?

9 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

9.1 Основные определения

В любом веществе имеются связанные заряды: электронные оболочки атомов, атомные ядра; ионы. Под действием внешнего

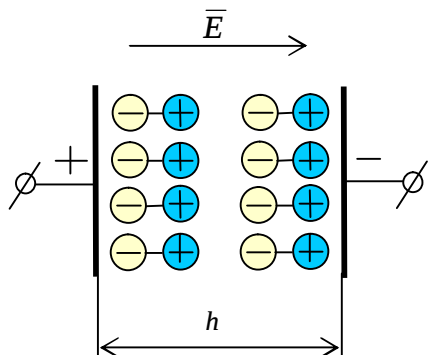


Рис. 9.1 — Схема расположения связанных зарядов в конденсаторе

поля связанные заряды в диэлектрике смещаются из своих равновесных состояний. Положительные заряды в направлении вектора E , а отрицательные в противоположном (рис.9.1). Смещение двух разноименно заряженных ионов приводит к появлению индуцированного (наведенного) электрического момента $d\mathbf{p}_и$

$$d\mathbf{p}_и = qd\mathbf{x},$$

где q — связанный заряд; $d\mathbf{x}$ — расстояние, на которое смещается заряд.

Элементарный объем диэлектрика dV приобретает этот электрический момент. Его образование в диэлектрике и представляет собой явление поляризации.

Количественно интенсивность поляризации определяется **поляризованностью** $\mathbf{\overset{\cdot}{p}}$, равной отношению индуцированного электрического момента объема диэлектрика к этому объему при стремлении последнего к нулю [6]

$$\mathbf{\overset{\cdot}{p}} = \frac{d\mathbf{\overset{\cdot}{p}}_и}{dV}. \quad (9.1)$$

Размерность совпадает с единицей электрического смещения и единицей поверхностной плотности электрического заряда.

У линейных диэлектриков поляризованность пропорциональна напряженности внешнего поля E .

$$\mathbf{\overset{\cdot}{p}} = \epsilon_0 \chi \mathbf{\overset{\cdot}{E}}, \quad (9.2)$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная; χ — диэлектрическая восприимчивость.

Если рассматривать не макроскопический (т. е. содержащий весьма большое число молекул) объем диэлектрика, а отдельную молекулу или другую способную поляризоваться частицу («микроскопическое» рассмотрение), можно отметить, что у линейных диэлектриков индуцированный электрический момент

$$p_и = \alpha E,$$

где α — **поляризуемость частицы**.

Способность материала к поляризации характеризуется и еще одним безразмерным параметром ϵ — относительной диэлектрической проницаемостью. Легко устанавливается связь между ϵ и χ [6]. Приравняв правые части формул

$$\dot{\vec{D}} = \epsilon_0 \epsilon \dot{\vec{E}} \text{ и } \dot{\vec{D}} = \epsilon_0 \dot{\vec{E}} + \dot{\vec{p}},$$

связывающих вектор электрического смещения $\dot{\vec{D}}$ в веществе с $\dot{\vec{E}}$ и $\dot{\vec{p}}$, получим

$$\epsilon_0 \epsilon \dot{\vec{E}} = \epsilon_0 \dot{\vec{E}} + \dot{\vec{p}},$$

где $\dot{\vec{D}}$ — вектор электрического смещения (вектор электрической индукции); ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость.

Однако $\dot{\vec{p}} = \epsilon_0 \chi \dot{\vec{E}}$, тогда

$$\epsilon_0 \epsilon \dot{\vec{E}} = \epsilon_0 \dot{\vec{E}} + \epsilon_0 \chi \dot{\vec{E}}. \quad (9.3)$$

Разделив обе части уравнения (9.3) на $\epsilon_0 \dot{\vec{E}}$, получим окончательно

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (9.4)$$

Для всякого вещества $\epsilon > 1$, так как χ всегда положительно. Для вакуума $\chi = 0$, поэтому $\epsilon = 1$. У газов, плотность которых мала и число поляризующихся частиц в единице объема незначительно, ϵ весьма близко к единице (для воздуха $\epsilon = 1,00058$). Для жидких и твердых тел ϵ составляет единицы, десятки и более.

Известно, что заряд любого конденсатора $Q = CU$. С другой стороны, количество электричества Q при заданном значении приложенного напряжения складывается из двух составляющих. Первая составляющая это количество электричества Q_0 , которое присутствовало бы на пластинах конденсатора, если бы их разделял вакуум. Вторая составляющая это количество электричества Q_d , которое обусловлено поляризацией диэлектрика, расположенного между пластинами конденсатора. Поэтому

$$Q = Q_0 + Q_d. \quad (9.5)$$

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ является важнейшей характеристикой диэлектрика. Эта величина представляет собой отношение заряда Q , полученного при некотором напряжении на конденсаторе, содержащем данный диэлектрик, к заряду Q_0 , который можно было бы получить в конденсаторе тех же размеров и при том же напряжении, если бы между ними находился вакуум.

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q_d}{Q_0} = 1 + \frac{Q_d}{Q_0}. \quad (9.6)$$

Плотность энергии определяется выражением

$$\omega = \frac{ED}{2} = \varepsilon_0 \varepsilon E^2 \frac{1}{2}. \quad (9.7)$$

Электрическая энергия, накапливаемая на всем участке образца, определяется по формуле

$$W = \frac{CU^2}{2} = \varepsilon_0 \varepsilon \Lambda U^2 \frac{1}{2}. \quad (9.8)$$

9.2 Полярные и неполярные диэлектрики

Диэлектрики подразделяются на два класса: полярные, то есть содержащие постоянные диполи, способные к переориентации, и неполярные, не содержащие ориенти-



Рис. 9.2 — Классификация диэлектриков

рующихся диполей (рис. 9.2).

Если пространственная координата суммарного точечного положительного заряда совпадает с пространственной координатой суммарного точечного отрицательного заряда, то электрический диполь не существует. В случае несовпадения центров суммарных зарядов молекула даже в отсутствии внешнего поля будет представлять собой электрический диполь с отличным от нуля постоянным электрическим моментом

$$p_{\Pi} = ql,$$

где q — суммарный положительный (отрицательный) заряд; l — расстояние между центрами суммарных зарядов.

В большинстве случаев $p_{\Pi} = 10^{-30} \dots 10^{-29}$ Кл·м, так как q порядка 10^{-19} Кл, $l \approx 10^{-10}$ м.

9.3 Виды поляризации

Существует несколько основных видов поляризации (рис. 9.3)

Электронная поляризация — смещение электронных орбит относительно положительно заряженного ядра (рис. 9.4, а; положение орбиты после поляризации показано пунктиром). Устанавливается она за очень короткое время (порядка $(10^{-14} \dots 10^{-15})$ с) после наложения электрического поля, что сравнимо с периодом колебаний оптического диапазона.



Рис. 9.3 — Классификация видов поляризации диэлектриков

Поэтому она проявляется на всех частотах, вплоть до оптических.

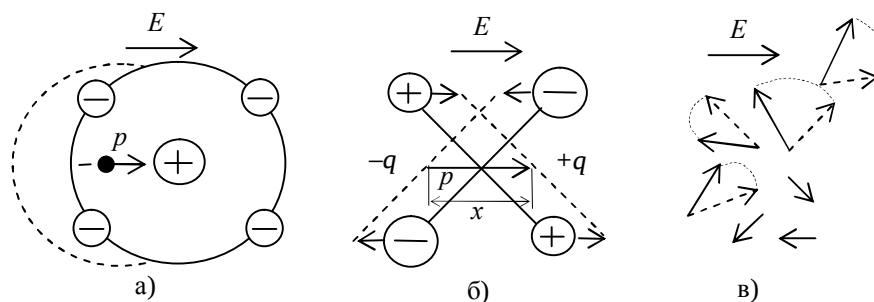


Рис. 9.4 — Различные виды поляризации диэлектриков

При увеличении размеров атома электронная поляризуемость увеличивается, так как при этом не только становится слабее связь электронов внешних оболочек с ядром атома и увеличивается смещение оболочки, но и возрастает заряд ядра q .

Ионная поляризация — смещение друг относительно друга разноименно заряженных ионов в веществах с ионными связями. На рис. 9.4, б показана поляризация элементарной ячейки ионного кристалла типа NaCl. Центры положительных и отрицательных зарядов q ионов ячейки, совпадающие до приложения электрического поля, под действием поля раздвигаются на некоторое расстояние x в результате смещения разноименно заряженных ионов в противоположных направлениях, вследствие чего элементарная ячейка приобретает индуцированный электрический момент $p_{\text{и}} = qx$. Ионная поляризация устанавливается также за малое, но все же большее, чем электронная поляризация, время — порядка $(10^{-13} \dots 10^{-14})$ с.

Дипольная поляризация характерна для полярных диэлектриков. Сущность этого вида поляризации заключается в повороте (ориентации) в направлении электрического поля молекул, имеющих постоянный электрический момент (рис. 9.4, в). Более строго дипольную поляризацию можно объяснить не как непосредственный поворот полярных молекул под действием внешнего электрического поля, а как внесение этим полем некоторой упорядоченности в положения полярных молекул, непрерывно совершающих хаотические тепловые движения. Следовательно, дипольная поляризация по своей природе

связана с тепловыми движениями молекул, и на нее оказывает существенное влияние температура.

Процесс установления дипольной поляризации после включения диэлектрика под напряжение (или процесс ее ликвидации после снятия напряжения) требует относительно большого по сравнению с практически безынерционными явлениями электронной и ионной поляризации времени. Поляризованность P_d дипольной поляризации за время t с момента снятия приложенного напряжения уменьшается по экспоненциальному закону [6]

$$P_d(t) = P_d(0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (9.9)$$

где τ — постоянная времени, называемая временем релаксации дипольной поляризации

Постоянную времени этого процесса τ называют временем релаксации дипольной поляризации. Если период приложенного переменного электрического поля меньше τ , то диполи не успевают ориентироваться вслед за изменением поля, и дипольная поляризация не дает вклада в поляризованность диэлектрика. Так как τ обычно имеет порядок $(10^{-6} \dots 10^{-10})$ с, дипольная поляризация проявляется лишь на частотах ниже $(10^6 \dots 10^{10})$ Гц. При понижении температуры τ сильно возрастает.

Миграционная поляризация наблюдается в некоторых диэлектриках и системах изоляции, в частности в неоднородных диэлектриках, особенно с полупроводящими включениями. В диэлектриках с полупроводящими включениями этот вид поляризации заключается в перемещении (миграции) зарядов в этих включениях до их границ и накопления зарядов на границах раздела. Процессы установления и снятия миграционной поляризации сравнительно медленны и могут продолжаться секунды, минуты и даже часы. Поэтому миграционная поляризация обычно наблюдается лишь при весьма низких частотах.

9.4 Зависимость диэлектрической проницаемости от различных факторов

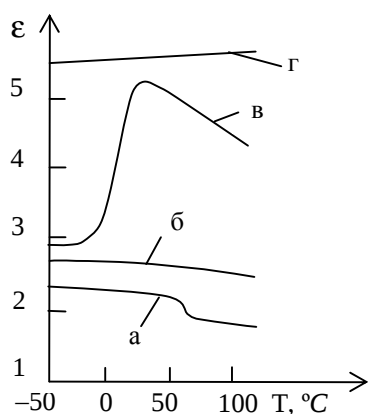
У диэлектриков с электронной и ионной видами поляризации нет заметной зависимости ϵ от частоты и квадрат показателя преломления n^2 в оптическом диапазоне частот практически равен ϵ . Например, для твердого полистирола $n = 1,55$, $n^2 = 2,40$, $\epsilon = 2,56$, а для алмаза — вещества с очень большим значением показателя преломления — $n = 2,40$, $n^2 = 5,76$, $\epsilon = 5,7$.

У ионных кристаллов ϵ начинает зависеть от частоты в инфракрасном диапазоне $(10^{12} \dots 10^{14})$ Гц. В видимой области спектра ионы не успевают смещаться вслед за изменением поля и ионная поляризация отсутствует.

У полярных диэлектриков ϵ начинает уменьшаться уже в радиочастотном диапазоне.

Изменение ϵ с изменением частоты называют **диэлектрической дисперсией**. Дисперсию, выражающуюся в монотонном снижении ϵ с ростом частоты, называют **релаксационной**. Она характерна для дипольной и миграционной поляризации. Ионная и электронная поляризации претерпевают **резонансную** дисперсию, при которой ϵ вначале растет, затем уменьшается, проходя через максимум, и достигает высокочастотного значения.

У неполярных диэлектриков температура на процесс поляризации непосредственно не влияет; электронная поляризуемость α_3 молекул от температуры не зависит. Однако, вследствие теплового расширения вещества количество поляризующихся молекул в единице объема уменьшается и ϵ при повышении температуры должна также уменьшаться (рис. 9.5, а, б), т. е. температурный коэффициент диэлектрической проницаемости



а — парафин; б — полистирол;
в — хлорированный дифенил;
г — хлористый натрий

Рис. 9.5 — Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры T для различных диэлектриков

$$TK\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \text{ K}^{-1}$$

отрицателен. Резкое изменение ϵ на графике рис. 9.5, а для парафина объясняется ярко выраженным фазовым переходом твердое тело — жидкость, связанным со скачкообразным изменением объема и плотности.

У полярных диэлектриков при повышении температуры ϵ уменьшается и появляется дипольная поляризация, что обуславливает значительное увеличение ϵ . Однако при дальнейшем росте температуры начинает влиять усиление хаотических тепловых колебаний молекул и соответственно уменьшается вероятность упорядоченности их ориентации; это приводит к тому, что в зависимости $\epsilon(T)$ появляется типичный «дипольный» максимум (рис. 9.5, в).

У большинства твердых ионных диэлектриков (кристаллы, стекла, керамические материалы, ситаллы и др.) ϵ при росте температуры увеличивается (рис. 9.5, г), что связано с ростом ионной поляризуемости. Исключением являются вещества с высокой ϵ — рутил TiO_2 , перовскит CaTiO_3 и др., у которых $TK\epsilon < 0$.

Как правило, ϵ линейных диэлектриков при увеличении действующего на диэлектрик давления p возрастает, так как при всестороннем сжатии растет плотность и, следо-

вательно, число способных поляризоваться молекул в единице объема вещества. Мерой чувствительности ϵ к изменению давления p служит барический коэффициент диэлектрической проницаемости

$$\text{ДК}\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dp} \text{ Па}^{-1}.$$

У гигроскопических диэлектриков ϵ обычно заметно увеличивается при увлажнении. Упрощенно это можно объяснить сравнительно высоким значением ϵ воды. В ряде случаев измерение ϵ диэлектрика применяют для контроля его влажности.

9.5 Диэлектрическая проницаемость смешанных диэлектриков

Применяемые на практике диэлектрики и электрическая изоляция часто представляют собой сложные системы, состоящие из смеси различных компонентов. Важно уметь рассчитывать эффективную (усредненную) диэлектрическую проницаемость ϵ^* таких смесей.

Легко вывести элементарные формулы для расчета ϵ^* системы из n компонентов, которые образуют диэлектрик плоского конденсатора при параллельном соединении (рис. 9.6, а) или при последовательном (рис. 9.6, б, многослойный диэлектрик). В первом

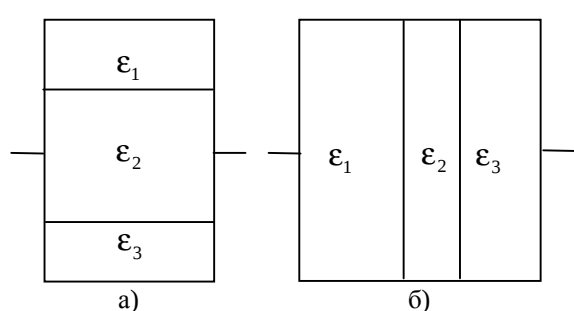


Рис. 9.6 — Плоский конденсатор с различными диэлектриками, соединенными параллельно (а) и последовательно (б)

случае

$$\epsilon^* = \sum_{i=1}^{i=n} (\theta_i \epsilon_i); \quad (9.10)$$

во втором

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\theta_i}{\epsilon_i}, \quad (9.11)$$

где θ_i и ϵ_i — значения объемного содержания в смеси i -го компонента и диэлектрическая проницаемость этого же компонента.

Однако чаще всего композиционные диэлектрики (многие пластические массы, компаунды с наполнителями, керамические материалы сложного состава, смеси электроизоляционных жидкостей и т. п.) представляют собой хаотические, неупорядоченные в пространственном расположении статистические смеси. Значение ϵ^* таких смесей обычно достаточно точно можно определить по формуле, предложенной Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем

$$\sqrt[3]{\epsilon^*} = \sum_{i=1}^{i=n} (\theta_i \sqrt[3]{\epsilon_i}). \quad (9.12)$$

Близкие к экспериментальным данным дает также формула К. Лихтенеккера (логарифмический закон смешения)

$$\lg \epsilon^* = \sum_{i=1}^{i=n} (\theta_i \lg \epsilon_i) \quad (9.13)$$

(обозначения те же, что и ранее).

Для «вспененных» материалов, т.е. твердых материалов, в которых имеется большое число мелких пор, заполненных газом (пенопласты, пенокерамика и др.), легко получить удобную формулу для расчета ϵ^* путем преобразования формулы (9.13), считая для газа диэлектрическую проницаемость равной единице, а плотность равной нулю. Это преобразование дает уравнение

$$\lg \epsilon^* = \frac{D^*}{D_C} \lg \epsilon_C, \quad (9.14)$$

где ϵ_C и D_C — диэлектрическая проницаемость и плотность сплошного (не имеющего пор) твердого материала; D^* — объемная масса вспененного материала.

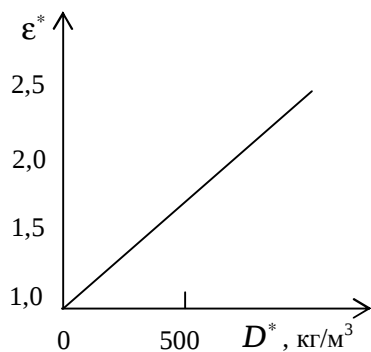


Рис. 9.7 — Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ϵ^* вспененного полистирола (пенополистирола) от его объемной массы D^*

Таким образом, зависимость логарифма эффективной диэлектрической проницаемости вспененного материала $\lg \epsilon^*$ от его объемной массы должна быть прямолинейной (рис. 9.7).

Вспененные материалы при достаточно высокой механической прочности могут обладать ничтожно малой объемной массой. Их эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ^* близка к единице; при малом угле диэлектрических потерь — это «радиопрозрачные» материалы; они обладают также весьма малой теплопроводностью и хорошими звукоизоляционными свойствами.

9.6 Вопросы для самоконтроля

1. Что такое поляризация диэлектриков?
2. Как количественно определяется интенсивность поляризации?
3. Какая существует связь между относительной диэлектрической проницаемостью и электрической восприимчивостью?
4. Как определяется волновое сопротивление диэлектрика?
5. Что необходимо учитывать при оценке полярности материала?
6. Какими свойствами обладает электронная поляризация?

7. Какими свойствами обладает ионная поляризация?
8. В чем состоит особенность дипольной поляризации?
9. В чем состоит особенность миграционной поляризации?
10. Как зависит от частоты относительная диэлектрическая проницаемость диэлектриков с электронной и ионной поляризациями?
11. Что такое диэлектрическая дисперсия?
12. Как зависит относительная диэлектрическая проницаемость ϵ от температуры?
13. Как зависит относительная диэлектрическая проницаемость ϵ от давления?
14. Как зависит относительная диэлектрическая проницаемость ϵ от влажности?

10 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПОТЕРИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

10.1 Особенности электропроводности диэлектриков

Все диэлектрические материалы под воздействием постоянного напряжения пропускают ток, называемый током утечки. Если для низкокачественных электроизоляционных материалов (дерево, мрамор, асбестоцемент и пр.) удельное электросопротивление лежит в пределах $(10^6 \dots 10^8)$ Ом·м, то для полистирола, фторлона, кварца оно достигает $(10^{14} \dots 10^{16})$ Ом·м. Еще выше значения ρ неионизированных газов. Очевидно, что чем выше ρ , тем выше качество электроизоляционного материала.

По сравнению с электропроводностью проводников и полупроводников электропроводность диэлектриков имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, ввиду очень большого удельного сопротивления диэлектрика ток через объем участка изоляции — объемный сквозной ток I_V — очень мал и сравнимым с ним оказывается ток по поверхности — поверхностный сквозной ток I_S (рис. 10.1). Поэтому общий сквозной ток участка изоляции определяется выражением [6]

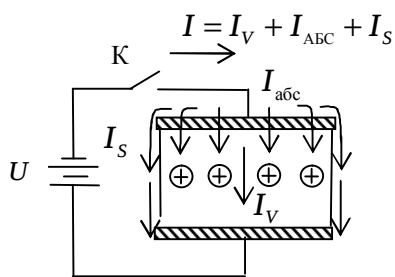


Рис. 10.1 — Виды электрического тока в образце диэлектрика

$$I = I_V + I_S. \quad (10.1)$$

Проводимость $G = \frac{I}{U}$ складывается из проводимостей объемной $G_V = \frac{I_V}{U}$ и поверхностной $G_S = \frac{I_S}{U}$

$$G = G_V + G_S. \quad (10.2)$$

Величины, обратные указанным проводимостям, называют сопротивлениями участка изоляции — объемным R_V и поверхностным R_S . Общее сопротивление изоляции определяют как результирующее двух параллельно включенных сопротивлений

$$R = \frac{1}{G} = \frac{R_V R_S}{R_V + R_S}. \quad (10.3)$$

Под удельным сопротивлением диэлектрика ρ обычно понимают удельное объемное сопротивление, для характеристики же R_S вводят понятие удельного поверхностного сопротивления ρ_S .

Второй характерной особенностью электропроводности диэлектриков является постепенное падение тока со временем (рис. 10.2) после подключения постоянного напряжения (замыкания контакта K на рис. 10.2). В начальный промежуток времени в цепи

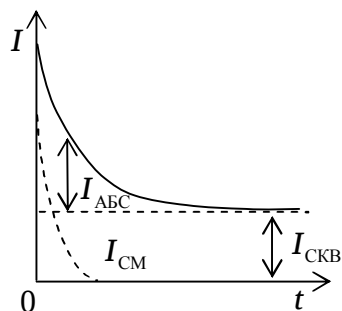


Рис. 10.2 — Изменение тока в диэлектрике после подключения постоянного напряжения

протекает быстро спадающий ток смещения $I_{\text{см}}$, плотность которого $J_{\text{см}} = \frac{dD}{dt}$. Этот ток прекращается за время порядка постоянной времени RC схемы источник — образец, которое обычно мало. Однако ток продолжает изменяться и после этого, часто в течение минут и даже часов. Медленно изменяющуюся составляющую тока, обусловленную перераспределением свободных зарядов в объеме диэлектрика, называют **током абсорбции** ($I_{\text{АБС}}$).

Ток абсорбции связан с поглощением носителей заряда объемом диэлектрика: часть носителей встречает на своем пути **ловушки захвата** — **дефекты решетки**, захватывающие и удерживающие носители. Со временем, когда все ловушки заполняются носителями, ток абсорбции прекращается и остается только не изменяющийся во времени сквозной ток.

Ток абсорбции приводит к накоплению носителей заряда в определенных местах диэлектрика — дефектах решетки, границах раздела, неоднородностях. Вследствие появления объемных зарядов распределение напряженности поля в диэлектрике становится неоднородным. Накопление в диэлектрике объемных зарядов приводит к неполному разряду конденсатора при коротком замыкании его обкладок и характеризуется **коэффициентом абсорбции**, равным отношению остаточного напряжения на конденсаторе к начальному.

10.2 Электропроводность твёрдых диэлектриков

Электропроводность диэлектриков чаще всего носит не электронный, а ионный характер. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны в диэлектриках $\Delta W \gg kT$ и лишь ничтожное количество электронов может отрываться от своих атомов за счет теплового движения. Ионы же часто оказываются слабо связанными в узлах решетки, и энергия W , необходимая для их отрыва, сравнима с kT . Например, в кристалле NaCl $\Delta W = 6$ эВ, а энергия отрыва иона натрия $W = 0,85$ эВ. Поэтому, несмотря на меньшую подвижность ионов ($\mu_{\text{ион}}$) по сравнению с подвижностью электронов ($\mu_{\text{эл}}$) **ионная про-**

водимость оказывается больше электронной за счет значительно большей концентрации свободных ионов

$$n_{\text{ион}} q \mu_{\text{ион}} \gg n_{\text{эл}} e \mu_{\text{эл}} . \quad (10.4)$$

Носителями заряда в диэлектриках обычно оказываются ионы малых размеров, подвижность которых выше.

Удельная электрическая проводимость твердых диэлектриков, как и полупроводников, растет с ростом температуры по экспоненциальному закону

$$\gamma = n q \mu e^{\frac{-W}{kT}} . \quad (10.5)$$

Обычно в диэлектрике имеется несколько видов носителей заряда. Например, кроме ионов основного вещества могут существовать слабо связанные ионы примесей. В этом случае удельная проводимость складывается из собственной с энергией активации W и примесной с энергией активации $W_{\text{пр}}$ [6]

$$g = A_1 e^{\frac{-W}{kT}} + A_2 e^{\frac{-W_{\text{пр}}}{kT}} . \quad (10.6)$$

В широком диапазоне температур зависимость логарифма удельной проводимости γ от обратной величины абсолютной температуры T должна состоять из двух прямолинейных участков с различными значениями угла наклона к оси абсцисс (рис. 10. 3).

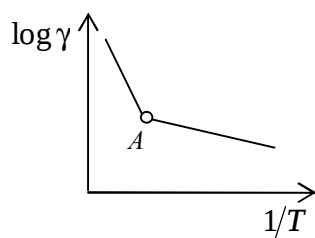


Рис. 10. 3 — Зависимость удельной электрической проводимости диэлектрика от температуры

При температуре выше точки излома A электропроводность определяется в основном собственными дефектами — это область высокотемпературной, или собственной, электропроводности. Ниже излома зависимость более пологая.

Ионная электропроводность сопровождается переносом вещества (электролизом): положительные ионы движутся к катоду, а отрицательные к аноду. По выделившемуся на электродах веществу можно определить характер носителей заряда.

Некоторые диэлектрики (например, TiO_2 и другие титансодержащие керамические материалы) обладают электронной или дырочной электропроводностью. Однако носителями часто являются электроны не основного вещества, а примесей и дефектов.

В кристаллах удельное сопротивление зависит от направления, в котором определяется электропроводность. Так, в кварце $\rho = 10^{12}$ Ом·м вдоль оптической оси и больше $2 \cdot 10^{14}$ Ом·м поперек этой оси.

10.3 Общие сведения о потерях в диэлектрике

При воздействии электрического поля на любое вещество в последнем наблюдается рассеяние некоторого количества электрической энергии, превращающейся в тепловую. Обычно говорят о «потерях», имея в виду среднюю за некоторый промежуток времени рассеиваемую электрическую мощность. Как правило, потери прямо пропорциональны квадрату напряженности поля.

В диэлектрике, помещенном в переменное синусоидальное электрическое поле с напряженностью E и угловой частотой ω , возникают электрические токи двух видов: ток смещения и ток проводимости. Плотность тока смещения и тока проводимости соответственно [6]:

$$\dot{J}_{\text{см}} = j\omega\epsilon_0\epsilon\dot{E}; \quad (10.7)$$

$$\dot{J}_{\text{пр}} = \gamma_a \dot{E}, \quad (10.8)$$

где γ_a — **удельная активная проводимость диэлектрика** на угловой частоте ω .

Вектор плотности общего тока $\dot{J}$ равен векторной сумме векторов плотностей токов смещения и проводимости, как это изображено на векторной диаграмме, на комплексной плоскости рис. 10.4.

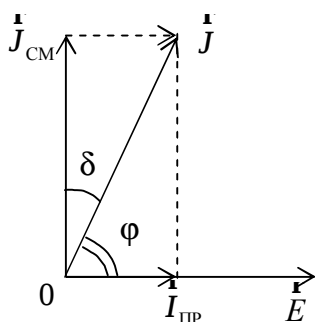


Рис. 10.4 — Векторная диаграмма плотностей тока в диэлектрике

Если бы диэлектрик был идеальным, то есть без потерь, ток был бы чисто реактивным и его вектор плотности на рис. 10.4 был бы направлен по мнимой оси под углом 90° к вектору $\dot{E}$. Однако у реальных диэлектриков, с γ_a отличной от нуля, суммарный ток сдвинут на угол $\delta = 90^\circ - \varphi$ относительно тока идеального диэлектрика

(φ — угол сдвига фаз между током и напряжением).

Чем больше γ_a , тем больше реальный диэлектрик отличается от идеального. Угол δ между векторами плотностей переменного тока диэлектрика и тока смещения на комплексной плоскости называют **углом диэлектрических потерь**. Тангенс этого угла определяется выражением

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{J_{\text{IP}}}{J_{\text{CM}}} = \frac{\gamma_a}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \quad (10.9)$$

и является одним из важнейших параметров не только диэлектриков, но также конденсаторов, изоляторов и других электроизоляционных элементов.

Мощность, рассеиваемая в единице объема вещества (удельные потери) определяется по формуле [6]

$$p = \gamma_a E^2 = \omega E^2 \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta, \quad (10.10)$$

где E — действующее значение напряженности переменного поля, В/м.

Чем больше $\operatorname{tg} \delta$, тем больше нагрев диэлектрика в электрическом поле заданной частоты и напряженности.

Введение безразмерного параметра $\operatorname{tg} \delta$ удобно потому, что он не зависит от формы и размеров участка изоляции, а определяется лишь свойствами диэлектрического материала.

Из векторной диаграммы следует, что

$$\frac{I_{\text{IP}}}{I_{\text{CM}}} = \operatorname{tg} \delta. \quad (10.11)$$

С другой стороны из эквивалентной схемы конденсатора следует, что

$$\frac{I_{\text{IP}}}{I_{\text{CM}}} = \frac{U/R_a}{U/1/\omega C} = \frac{1}{\omega R_a C}, \quad (10.12)$$

где R_a — активное сопротивление элемента на частоте ω ; C — емкость.

Приравнявая (10.11) и (10.12) и решая полученное уравнение относительно R_a , находим

$$R_a = \frac{1}{\omega C \operatorname{tg} \delta}. \quad (10.13)$$

Тогда **полные диэлектрические потери** в участке изоляции емкостью C с учетом (10.13)

$$P = \frac{U^2}{R_a} = \omega U^2 C \operatorname{tg} \delta. \quad (10.14)$$

Большие диэлектрические потери приводят к разогреву и тепловому пробоя диэлектриков в сильных электрических полях, снижению добротности и избирательности

колебательных контуров. В связи с этим стремятся снизить $\operatorname{tg}\delta$ диэлектрических материалов, что возможно, если известна природа диэлектрических потерь.

10.4 Потери на электропроводность

Сквозной электрический ток существует в диэлектрике не только при постоянном, но и при переменном напряжении. При этом он характеризуется той же удельной электрической проводимостью γ (или удельным сопротивлением $\rho = \frac{1}{\gamma}$), что и постоянный ток. Наличие сквозного тока в переменном поле приводит к рассеянию мощности в единице объема диэлектрика

$$P_{\text{СКВ}} = \gamma E^2. \quad (10.15)$$

Эту часть диэлектрических потерь, обусловленную сквозным током диэлектрика, называют **диэлектрическими потерями на электропроводность**.

Мощность потерь на электропроводность, как видно из (10.15), не зависит от частоты. Однако тангенс угла потерь, обусловленных сквозным током,

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{СКВ}} = \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon} = \frac{1,8 \cdot 10^{10}}{f\epsilon\rho} \quad (10.16)$$

обратно пропорционален частоте (ϵ слабо зависит от частоты).

На высоких частотах (при $\rho > 10^{10}$ Ом·м — выше 10 кГц) $\operatorname{tg}\delta_{\text{СКВ}}$ не превышает 10^{-4} (рис. 10.5, а). Следовательно, потери на электропроводность существенны лишь на низких частотах (50...1000) Гц.

Влияние потерь на электропроводность диэлектриков возрастает с ростом температуры. Это связано с увеличением удельной проводимости γ в области высоких темпера-

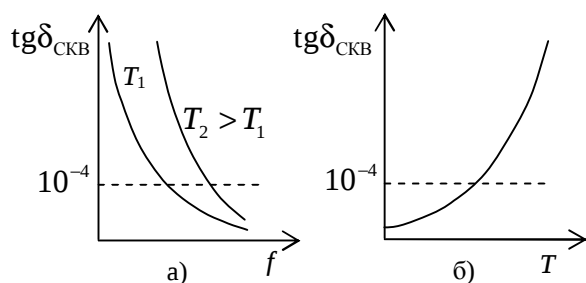


Рис. 10.5 — Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты (а) и температуры (б)

тур. При повышении температуры $\operatorname{tg}\delta_{\text{СКВ}}$ (рис. 10.5, а) может достигать больших значений на высоких частотах (рис. 10.5, б).

Потери на электропроводность ничтожно малы у электроизоляционных материалов с большим удельным сопротивлением (полиэтилен, политетрафторэтилен и т. п.), а на высоких и сверхвы-

соких частотах — практически у всех материалов. Однако их необходимо учитывать в изоляции, работающей при повышенных температурах (выше 100°C), а также при увлажнении и прочих условиях, приводящих к снижению удельного сопротивления.

10.5 Релаксационные потери

Активная проводимость диэлектриков на переменном токе γ_a обычно значительно больше, чем при постоянном (γ), а тангенс угла потерь даже на высоких частотах не падает ниже 10^{-4} . Следовательно, существуют другие механизмы потерь, кроме обусловленных током сквозной проводимости. Эти механизмы связаны с поляризацией диэлектрика.

Работа, затрачиваемая электрическим полем на поляризацию единицы объема диэлектрика

$$A = \int P dE.$$

В синусоидальном поле работа за период определяется выражением

$$A = \oint P dE, \quad (10.17)$$

то есть она равна площади петли $P(E)$ (рис. 10.6).

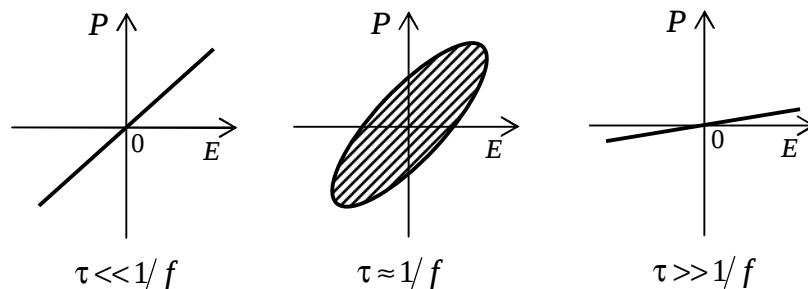


Рис. 10.6 — Зависимость поляризованности P от напряженности переменного поля E для трех соотношений времени установления поляризации τ и периода изменения поля

Если время установления поляризации τ значительно меньше периода изменения электрического поля $1/f$ и P успевает следовать за E , то энергия на поляризацию за период не затрачивается: работа, совершаемая при подаче электрического поля, полностью отдается диэлектриком при снятии поля, и $\oint P dE = 0$. В случае, когда τ сравнимо с $1/f$, поляризация не успевает полностью установиться за период изменения поля, поляризованность P отстает по фазе от напряженности E , и $\oint P dE > 0$ (см. рис. 10.6). Таким образом, на поляризацию затрачивается энергия электрического поля, переходящая в диэлектрические потери. Наконец, при $\tau \gg 1/f$ поляризация совершенно не успевает установиться за полупериод изменения электрического поля, меняющего знак, и $P = 0$, откуда

$$\oint P dE = 0.$$

Следовательно, диэлектрические потери на поляризацию максимальны, когда период изменения электрического поля сравним со временем установления поляризации τ . Если частота поля $\omega > 1/\tau$, поляризация не успевает следовать за изменениями поля, поляризованность и диэлектрическая проницаемость станут ниже низкочастотных. В области частот $\omega \approx 1/\tau$ наблюдается изменение диэлектрической проницаемости с увеличением частоты, называемое диэлектрической дисперсией.

Диэлектрическая дисперсия относительной диэлектрической проницаемости ϵ может носить релаксационный (ϵ монотонно снижается с ростом ω) или резонансный характер (ϵ с ростом частоты проходит через максимум и минимум).

Обозначим дипольную поляризованность P_d . Если диэлектрик вывести из состояния равновесия, т. е. поляризовать, то после выключения поля поляризованность будет уменьшаться от начального, установившегося значения $P_c \rightarrow P_d(0)$ по закону (см. формулу (9.9)). Время τ , в течение которого дипольная поляризованность уменьшится в e раз после выключения поля, называют временем релаксации.

Глубина дисперсии равна вкладу данного механизма поляризации в ϵ (при $\omega \gg \omega_0$ частицы не успевают совершить колебания вместе с полем и на ϵ влияния не оказывают).

10.6 Резонансные потери

Резонансные диэлектрические потери происходят при дисперсии ϵ резонансного характера, когда частота электрических колебаний приближается к частотам собственных колебаний электронов или ионов.

При электронной поляризации потери имеют максимумы в оптическом диапазоне: инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра (на частотах $10^{14} \dots 10^{17}$ Гц). С ними связано поглощение света веществом. Потери сопровождаются частотной зависимостью показателя преломления и максимальны в области так называемой «аномальной» дисперсии, где ϵ снижается с ростом ω (под «нормальной» дисперсией в оптике имеют в виду увеличение показателя преломления с ростом частоты).

Максимумы резонансных потерь ионной поляризации наблюдаются в инфракрасном диапазоне на частотах $(10^{13} \dots 10^{14})$ Гц. Однако в веществах с высокой диэлектрической проницаемостью, а также в стеклах и ситаллах, где есть слабо связанные ионы, частоты ионного резонанса могут быть и ниже ($\sim 10^{12}$ Гц). В этом случае начало резонансного максимума потерь захватывает диапазон СВЧ ($10^9 \dots 10^{10}$) Гц.

10.7 Вопросы для самоконтроля

1. Чем обусловлены потери в диэлектриках?
2. Как определяются полные потери в диэлектриках?
3. Чем обусловлены потери на электропроводность?
4. Что такое удельная активная проводимость диэлектрика?
5. Что такое ионная проводимость?
6. Что называют углом диэлектрических потерь?
7. Что такое диэлектрическая дисперсия?
8. Чем обусловлены резонансные диэлектрические потери?
9. В каком диапазоне частот наблюдаются максимумы резонансных потерь ионной поляризации?
10. Что такое глубина дисперсии?

11 ПРОБОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

11.1 Основные понятия о пробое диэлектриков

Ранее рассматривались различные физические явления, происходящие в диэлектрике под действием электрического поля не слишком высокой напряженности, при которой диэлектрик остается практически непроводящей средой. Однако силы электрического поля при соответствующем увеличении напряженности электрического поля могут привести к нарушению такого состояния. В результате диэлектрик из непроводящего состояния перейдет в состояние высокой проводимости, но не весь образец, на который подано напряжение, а только узкий канал, направленный от электрода к электроду.

Пробоем называют явление образования в диэлектрике проводящего канала под действием электрического поля. У твердых диэлектриков, кроме пробоя по объему, возможен пробой по поверхности (в газе или в жидкости), называемый **поверхностным пробоем**.

Минимальное приложенное к образцу диэлектрика напряжение, приводящее к его пробую, называют **пробивным напряжением** $U_{пр}$.

Вольт-амперная характеристика образца диэлектрика (или электрической изоляции), линейная при обычных напряжениях U , отклоняется от линейной с приближением U к $U_{пр}$ (рис. 11.1), а в момент пробоя ток через диэлектрик резко возрастает и в месте

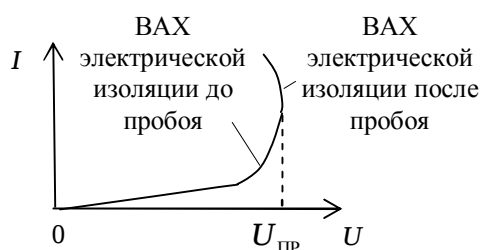


Рис. 11.1 — Вольтамперная характеристика электрической изоляции

пробоя возникает искра или электрическая дуга. Вследствие пробоя между электродами образуется канал с отрицательным дифференциальным сопротивлением, напряжение на котором падает, несмотря на рост тока.

Номинальное напряжение электрической изоляции должно быть меньше пробивного напряжения. Величину, равную отношению пробивного напряжения к номинальному напряже-

нию, называют **коэффициентом запаса электрической прочности**.

Значение $U_{пр}$ диэлектрика непосредственно связано со временем, в течение которого приложено напряжение. Так, при кратковременных импульсах пробой происходит при больших напряжениях, чем в случае постоянного или длительно приложенного переменного напряжения. При медленном увеличении напряжения $U_{пр}$ называют **пробивным статическим напряжением**, а при воздействии импульсов — **пробивным импульсным напряжением**. Отношение пробивного импульсного напряжения диэлектри-

ка к его пробивному статическому напряжению называют **коэффициентом импульса**, который больше единицы.

Продолжительное воздействие электрического поля высокой напряженности приводит к необратимым процессам в диэлектрике, в результате которых его пробивное напряжение снижается, то есть происходит **электрическое старение изоляции**. Вследствие такого старения срок службы изоляции ограничен. Кривую зависимости $U_{\text{пр}}$ от времени приложения напряжения называют кривой жизни электрической изоляции.

Пробивное напряжение $U_{\text{пр}}$ растет с увеличением толщины диэлектрика h . Для характеристики способности материала противостоять разрушению в электрическом поле вводят напряженность поля, при которой происходит пробой

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / h. \quad (11.1)$$

Эту напряженность однородного электрического поля, приводящую к пробую, называют **электрической прочностью**. Электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ является одним из важнейших параметров электроизоляционного материала.

Механизмы пробоя газообразных, жидких и твердых диэлектриков имеют существенные различия.

11.2 Пробой газов

Число электронов, образующихся в течение 1 с в 1 см^3 воздуха под действием радиоактивности Земли или космических лучей, составляет от 10 до 20. Эти электроны являются начальными зарядами, приводящими к пробую газа в достаточно сильном поле.

При увеличении напряженности электрического поля электроны между двумя соударениями приобретают энергию $W = e\bar{l}E$, достаточную для ионизации молекул газа: $W \geq W_{\text{и}}$ ($W_{\text{и}}$ — энергия ионизации; e — заряд электрона; $\bar{l}$ — длина свободного пробега). В результате при столкновении с атомами и молекулами они порождают новые электроны. Освобожденные при этом «вторичные» электроны под действием поля в свою очередь вызывают ионизацию молекул газа. В результате этого процесса число электронов в газовом промежутке, лавинообразно нарастая, очень быстро увеличивается.

Интенсивность данного процесса определяется **коэффициентом ударной ионизации** α , равным числу ионизаций, производимых движущимся электроном на единицу длины пути в направлении поля. Ударная ионизация электронами составляет основу пробоя газа. Однако электронная лавина сама по себе еще не достаточна для образования пробоя, так как не создает проводящего пути между электродами. Следовательно, кроме ударной ионизации электронами должны иметь место и другие явления, значительно

влияющие на процесс формирования разряда. Характер этих явлений, сопровождающих ударную ионизацию электронами, определяет механизм пробоя газов.

Известно два механизма пробоя газов: **лавиный** и **лавинно-стримерный**. При лавинном механизме ударная ионизация электронами сопровождается вторичными процессами на катоде, в результате которых заряды в газовом промежутке восполняются. Для пробоя газа в этом случае требуется образование серии лавин, причем каждая вновь образующаяся лавина по сравнению с предыдущей должна содержать большее число электронов. Лавинный пробой, как правило, развивается в течение относительно длительного времени (более 1 мкс) и не характерен для импульсных напряжений.

При лавинно-стримерном механизме на развитие пробоя существенно влияет совместное действие поля пространственного заряда лавины и фотоионизация в объеме газа. Благодаря этим вторичным процессам электронная лавина создает повышенную концентрацию носителей заряда, которая достаточна для непосредственного преобразования ее в **стример**, который представляет собой скопление ионизированных частиц, превосходящее лавину по степени ионизации. После распространения стримеров на весь межэлектродный промежуток происходит пробой газа.

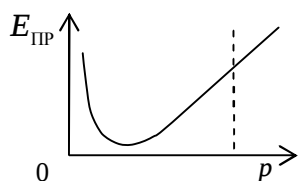


Рис. 11.2 — Зависимость электрической прочности газов от давления (пунктиром отмечено нормальное атмосферное давление)

Электрическая прочность $E_{пр}$ газов сильно зависит от давления (рис. 11.2). При высоких давлениях p увеличение $E_{пр}$ связано с уменьшением длины свободного пробега электронов, а при малых давлениях — с уменьшением вероятности столкновений электронов с молекулами газа.

Электрическая прочность газа также зависит от расстояния между электродами h . При уменьшении h растет $E_{пр}$ (рис. 11.3). Этот рост $E_{пр}$ связан с уменьшением вероятности столкновений электронов с молекулами газа в межэлектродном промежутке.

11.3 Пробой жидкостей

Механизм пробоя и значение электрической прочности диэлектрических жидкостей зависят прежде всего от их химической чистоты.

Электрический пробой тщательно очищенных жидкостей при кратковременном воздействии электрического поля происходит за счет сочетания двух процессов: ударной ионизации электронами и холодной эмиссии катода.

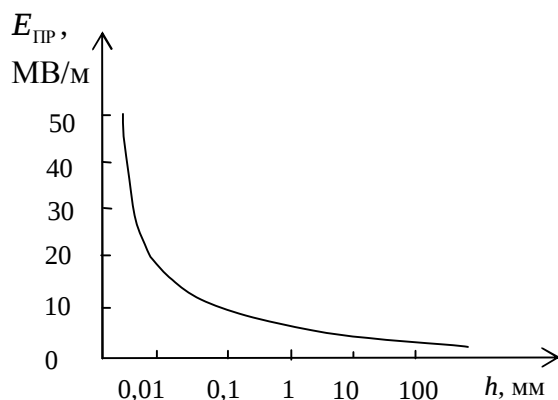


Рис. 11.3 — Зависимость электрической прочности воздуха при нормальном давлении в однородном электрическом поле от расстояния между электродами

В соответствии с этим электрическая прочность тщательно очищенных жидкостей на два порядка выше, чем газов, и составляет примерно 100 МВ/м. Это объясняется тем, что требуется большая напряженность поля для того, чтобы электрон, двигаясь в более плотной среде с меньшей длиной свободного пробега $\bar{l}$ накопил энергию, достаточную для ионизации.

Природу пробоя загрязненных и технически чистых жидкостей определяют процессы, связанные с движением и перераспределением частиц примесей. Под действием высокого напряжения эти процессы приводят к возникновению таких вторичных явлений, как образование мостиков из твердых частиц или пузырьков газа, т. е. проводящих каналов. В частности, при работе жидкости в сильных полях, особенно высокой частоты, происходит ее нагрев и образование пузырьков пара. Поэтому характер пробоя жидких диэлектриков зависит от множества факторов, определяемых в значительной мере видом, размером, количеством и распределением примесей. Резкое снижение $E_{пр}$ имеет место и при загрязнении жидкости влажными органическими волокнами (бумагой, текстилем), поскольку такие волокна способны образовывать мостики, обладающие повышенной проводимостью.

11.4 Пробой твердых диэлектриков

Физическая картина пробоя твердых диэлектриков в разных случаях может быть весьма различна. Наряду с ионизационными процессами к пробую могут приводить вторичные процессы, обусловленные сильным электрическим полем: нагрев, химические реакции, частичные разряды, образование объемных зарядов на границах неоднородностей и т. д. Поэтому различают несколько механизмов пробоя твердых диэлектриков: электрический, тепловой, электрохимический, ионизационный, электромеханический.

Электрический пробой — это пробой, обусловленный ударной ионизацией или разрывом связей между частицами диэлектрика непосредственно под действием электрического поля. Электрическая прочность $E_{пр}$ твердых диэлектриков при электрическом пробое лежит в сравнительно узких пределах — 100...1000 МВ/м, что близко к $E_{пр}$ сильно сжатых газов и очень чистых жидкостей. Величина $E_{пр}$ обусловлена, главным

образом, внутренним строением диэлектрика (плотностью упаковки атомов, прочностью их связей) и слабо зависит от таких внешних факторов, как температура, частота приложенного напряжения, форма и размеры образца (за исключением очень малых толщин). Характерно очень малое время электрического пробоя — микросекунды и менее.

Тепловой пробой обусловлен нарушением теплового равновесия диэлектрика вследствие диэлектрических потерь. Мощность, выделяющаяся в образце диэлектрика емкостью C , при подаче на него напряжения U (действующее значение) с угловой частотой ω [6]

$$P_{\Pi} = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta.$$

Тепловая мощность, отводимая от образца, пропорциональна площади теплоотвода S и разности температур образца T и окружающей среды T_0

$$P_p = kS (T - T_0),$$

где k — коэффициент теплоотдачи.

Условие теплового равновесия определяется равенством мощностей, поглощаемой

P_{Π} и рассеиваемой P_p

$$P_{\Pi} = P_p.$$

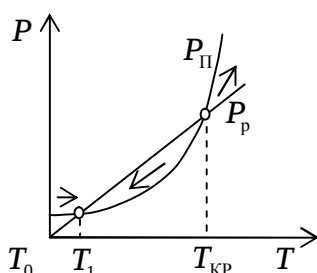


Рис. 11.4 — Зависимость мощности, поглощаемой P_{Π} и рассеиваемой P_p образцом диэлектрика, от его температуры

Так как $\operatorname{tg} \delta$ обычно растет с повышением температуры, то, начиная с некоторой критической температуры $T_{\text{кр}}$, значение $P_{\Pi} > P_p$ (другая точка равенства P_{Π} и P_p на рис. 11.4 соответствует устойчивому равновесию).

В результате превышения тепловыделения над теплоотдачей диэлектрик лавинообразно разогревается, что приводит к его разрушению (плавлению, сгоранию).

Согласно условию теплового равновесия напряжение пробоя определяется выражением [6]

$$U_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{kS(T_{\text{кр}} - T_0)}{2\pi f C \operatorname{tg} \delta}}, \quad (11.2)$$

где $\operatorname{tg} \delta$ соответствует критической температуре $T_{\text{кр}}$.

В отличие от электрического пробоя напряжение теплового пробоя зависит от частоты

$$U_{\text{пр}} = A/\sqrt{f}, \quad (11.3)$$

где A — постоянная для данного диэлектрика.

Ионизационный пробой — это пробой, обусловленный ионизационными процессами вследствие частичных разрядов в диэлектрике. Он наиболее характерен для диэлектриков с воздушными включениями (например, бумажная изоляция). При больших напряженностях поля в воздушных порах возникает ионизация воздуха, образование озона, ускоренных ионов, выделение тепла. Все эти факторы приводят к постепенному разрушению изоляции и снижению $E_{\text{пр}}$.

Как указывалось, в твердых диэлектриках наряду с объемным возможен и поверхностный пробой, то есть пробой в жидком или газообразном диэлектрике, прилегающем к поверхности твердой изоляции. Так как $E_{\text{пр}}$ жидкостей и особенно газов ниже $E_{\text{пр}}$ твердых диэлектриков, а нормальная составляющая напряженности электрического поля непрерывна на границе раздела, то при одинаковом расстоянии между электродами в объеме и на поверхности пробой в первую очередь будет происходить по поверхности твердого диэлектрика. Чтобы не допустить поверхностный пробой, необходимо удлинить возможный путь разряда по поверхности. Поэтому поверхность изоляторов делают гофрированной, а в конденсаторах оставляют неметаллизированные закраины диэлектрика. Поверхностное $U_{\text{пр}}$ также повышают путем герметизации поверхности электрической изоляции лаками, компаундами, жидкими диэлектриками с высокой электрической прочностью.

11.5 Физико-химические свойства диэлектриков

Растворимость материала важна для подбора растворителей лаков, пластификаторов и пр., а также для оценки стойкости электроизоляционных материалов к действию различных жидкостей, с которыми эти материалы соприкасаются в процессе изготовления изоляции (например, при пропитке лаками) и в эксплуатации (изоляция маслонаполненных трансформаторов и т. п.).

Растворимость твердых материалов можно оценить по количеству материала, переходящему в раствор за единицу времени с единицы поверхности материала, соприкасающейся с растворителем; или по тому наибольшему количеству вещества, которое может быть растворено в данном растворителе (то есть по концентрации насыщенного раствора).

Как правило, легче всего растворяются вещества, близкие к растворителю по химической природе и содержащие в молекулах похожие группировки атомов; полярные ве-

щества легче растворяются в полярных жидкостях, нейтральные — в нейтральных. При повышении температуры растворимость сильно увеличивается.

Стойкость электроизоляционных материалов к коррозии при взаимодействии с различными химически активными веществами (газами, водой, кислотами, щелочными и солевыми растворами и т. п.) весьма разнообразна. При определении химстойкости образцы материалов на длительное время помещают в условия, близкие к эксплуатационным (или еще более суровые) с точки зрения выбора концентрации химической активности среды, температуры (при повышении температуры интенсивность коррозии сильно увеличивается) и т. д., после чего определяют изменение внешнего вида образца, его массу и других характеристик.

Стойкость электроизоляционных материалов к радиационному воздействию определяется как способность работать в условиях интенсивного облучения или после радиационного воздействия при сохранении основных свойств. Не менее важным является радиационное воздействие на материалы с целью полезного изменения структуры, улучшения или придания им новых свойств (радиационная сшивка полимеров, легирование полупроводников, изменение прозрачности стекла и т. д.). Жесткое электромагнитное излучение (рентгеновское и гамма), электроны высоких энергий, тяжелые заряженные частицы (протоны, альфа-частицы) и нейтроны поглощаются веществом, создавая различного рода радиационные дефекты. Количество дефектов, а следовательно, и радиационные эффекты, со временем накапливаются. Поэтому радиационная стойкость определяется суммарной (интегральной) дозой излучения, поглощенного веществом.

За единицу измерения поглощенной дозы в системе СИ принят грей (Гр). 1 Гр — это такая доза, при которой массе 1 кг передается энергия ионизирующего излучения 1 Дж. Внесистемной единицей поглощенной дозы является рад. $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$.

В системе СИ единицей измерения экспозиционной дозы является кулон, деленный на килограмм (Кл/кг). Внесистемная единица — рентген (Р). $1 \text{ Кл/кг} = 3880 \text{ Р}$.

Световые и особенно ультрафиолетовые лучи могут оказывать определенное действие на диэлектрики и полупроводники, вызывая фотопроводимость, различные химические изменения и ускоряя старение ряда органических материалов (нефтяное масло, резина, капрон). Под действием светового облучения некоторые материалы теряют механическую прочность и эластичность, в результате чего в них появляются трещины. Например, лаковые покрытия отстают от подложек и т. д. Способность материалов сохранять свои эксплуатационные характеристики под действием светового облучения называют светостойкостью.

11.6 Вопросы для самоконтроля

1. Как можно оценить растворимость твердых материалов?
2. Как ведут себя материалы анизотропного строения во влажной среде?
3. Как определяется химостойкость материалов?
4. Что такое радиационная стойкость?
5. Какие виды пробоя в диэлектрике существуют?
6. В чем особенности электрохимического пробоя?
7. В чем особенности ионизационного пробоя?
8. К чему приводит превышение тепловыделения над теплоотдачей в диэлектрике?
9. От чего зависят критическая частота $f_{кр}$ или температура $T_{кр}$, при которых происходит переход от электрического к тепловому пробую?
10. Почему может вызвать снижение пробивного напряжения неоднородность материала?
11. В чем особенности пробоя макроскопически неоднородных диэлектриков?
12. Почему поверхность изоляторов делают гофрированной?

12 СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

12.1 Классификация и основные свойства диэлектриков

По выполняемым функциям диэлектрики можно разделить на два больших класса (рис.12.1):

- **электроизоляционные и конденсаторные материалы** (пассивные диэлектрики);
- **активные материалы** (управляемые диэлектрики).

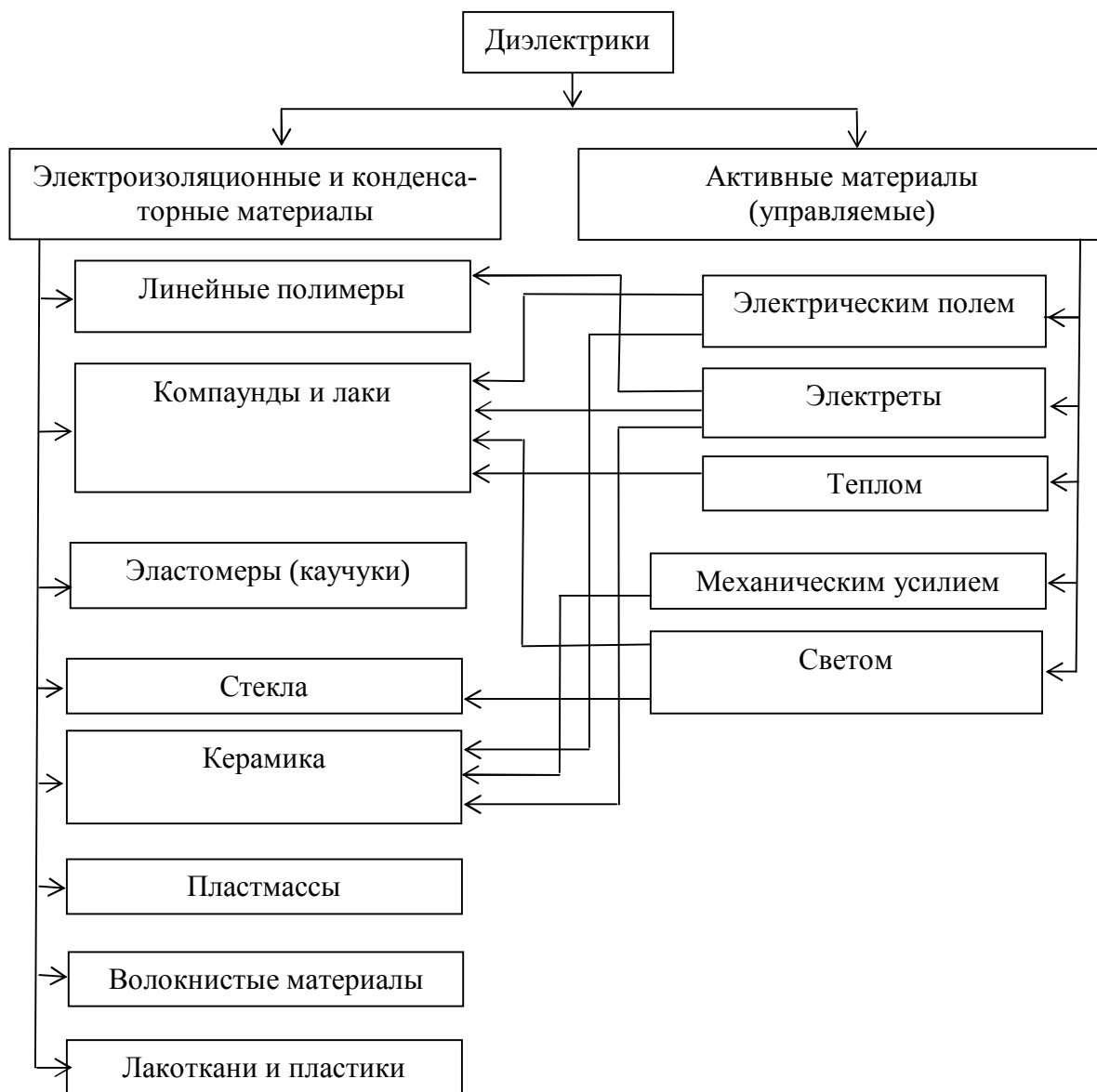


Рис. 12.1 —Классификация диэлектриков

Электроизоляционные материалы используют для создания электрической изоляции токоведущих частей электрической схемы.

Конденсаторные материалы служат для создания конденсаторов различной емкости.

Некоторые диэлектрики применяют как для создания электрической изоляции, так и в качестве конденсаторных материалов (например, слюда, керамика, стекло, полистирольные и другие пленки). Однако требования к изоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется невысокая относительная проницаемость и большое удельное сопротивление, то диэлектрик конденсатора, наоборот, должен иметь повышенную относительную проницаемость и малое значение $\operatorname{tg} \delta$.

Конденсаторы с управляемыми (активными) диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, элементов памяти, датчиков ряда физических процессов и генерации колебаний.

В классификационной схеме рис. 12.1 изоляционные и конденсаторные материалы распределены по основным свойствам, которые используются на практике, а управляемые диэлектрики в свою очередь подразделены по принципу управления.

12.2 Электроизоляционные и конденсаторные материалы

Линейные полимеры (неполярные) имеют малые потери. У них мономерные звенья макромолекул не имеют дипольного момента. Наиболее важное значение из материалов этой группы имеют **полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен**. Их основные свойства приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1 — Основные свойства неполярных полимеров

Свойства	Полиэтилен	Полистирол	Политетрафторэтилен
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	$10^{14} \dots 10^{15}$	$10^{14} \dots 10^{16}$	$10^{14} \dots 10^{16}$
Относительная диэлектрическая проницаемость	2,3...2,4	2,5...2,6	1,9...2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,0002... 0,0005	0,0002... 0,0004	0,0002...0,0003

Полиэтилен является продуктом полимеризации этилена. Он обладает высокой эластичностью, высокой стойкостью к действию щелочей и кислот. Его применяют в основном для изоляции телефонных, радиочастотных и силовых кабелей.

Полистирол получают из мономера стирола. Он обладает высокими изоляционными свойствами, низкой гигроскопичностью и широко применяется для производства товаров народного потребления.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) получается путем полимеризации тетрафторэтилена $F_2C=CF_2$. Он обладает высокой термостойкостью, очень высокой стойкостью к

действию щелочей и кислот. На него совершенно не действуют серная, соляная, азотная и плавиковая кислоты, щелочи. По стойкости превосходит золото и платину. Он негорюч, не растворяется ни в одном из известных растворителей, не смачивается жидкостями. Его применяют в основном для производства радиочастотных кабелей, разъемов и других изделий радиопромышленности, к которым предъявляются высокие требования по потерям и надежности.

12.2.1. Материалы с повышенными диэлектрическими потерями (полярные)

У полярных полимеров поливинилхлорида (ПХВ), полиэтилентерефталата (лавсана) и полиамидных смол из-за асимметрии строения молекул сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация, поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами (табл. 12.2).

Таблица 12.2 — Усредненные параметры полярных полимеров

Свойства	Усредненные параметры
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	$10^{11} \dots 10^{14}$
Относительная диэлектрическая проницаемость	3...6
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,01...0,06
Электрическая прочность, МВ/м	15...50

Поливинилхлорид — твердый продукт полимеризации газообразного винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$. Он широко применяется как низкочастотный изолятор.

Полиэтилентерефталат — термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и терефталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Он обладает механической прочностью и высокой температурой размягчения. Применяется в основном для изготовления волокон.

Полиамидные смолы — термопластичные вещества, имеющие линейное строение. Они обладают высокой механической прочностью и эластичностью. Применяются для изготовления искусственных волокон, пластмасс и монтажных проводов.

12.2.2 Компаунды и лаки

Компаунды — смеси различных изоляционных веществ (смол, битумов, эфиров, целлюлозы и т. д.). Компаунды широко применяются для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов; дросселей; конденсаторов. Их используют для герметизации полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Лаки — коллоидные растворы смол, битумов, высыхающих масел, составляющие так называемую **лаковую основу** в летучих растворителях. При сушке лака растворитель улетучивается, а лаковая основа переходит в твердое состояние. Лаки широко при-

меняются для изоляционной защиты отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры, печатных плат и элементной базы электрических схем.

12.2.3 Эластомеры (каучуки)

Эластомеры — материалы на основе каучука и близких к нему по свойствам веществ.

При добавлении в каучук при вулканизации (1%...3%) серы получают мягкую резину. При добавлении (30%...35%) серы получают эбонит — твердый материал, обладающий стойкостью к ударным нагрузкам. Резину широко применяют для изоляции установочных и монтажных проводов и кабелей. Кремнийорганический каучук вулканизируют при введении специальных добавок, например, органических перекисей. Он обладает высокой нагревостойкостью (порядка 250 °C), хорошей хладостойкостью (сохраняет гибкость при температуре (70...100) °C.), но имеет невысокие механические свойства и высокую себестоимость производства.

12.2.4 Стекла

Неорганические стекла по химическому составу подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь **оксидные стекла**, основу которых составляет стеклообразующий окисел. К числу стеклообразующих окислов относятся SiO_2 , BO_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Наибольшее распространение, благодаря высокой химической стойкости, получили силикатные стекла (на основе SiO_2).

Кварцевое стекло получают из чистой двуокиси кремния при температуре выше 1700 °C. Оно обладает рядом замечательных свойств:

- имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения из всех известных веществ вообще;
- обладает высоким пределом прочности на сжатие (до 2100 МПа), которая в 4...5 раз превышает предел прочности на сжатие других стекол;
- отличается высокой прозрачностью в широкой области спектра (вплоть до длины волны 4 мкм) и поэтому является ценным оптическим материалом;
- обладает высокой стойкостью к тепловым импульсам (нагретое до красного цвета стекло можно погружать в холодную воду, не опасаясь его разрушения);
- является хорошим высокочастотным диэлектриком ($\epsilon = 3,8$; $\rho > 10^{16}$ Ом; $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ на частоте 10^6 Гц).

Электровакуумное стекло применяется для изготовления баллонов, ножек и других деталей электровакуумных приборов. Определяющим параметром для него является температурный коэффициент линейного расширения α_l . Он имеет важное значение при

пайке и сварке различных стекол, при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. Значение α_l стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно равны, иначе при изменении температуры может произойти растрескивание стекла, а также нарушение герметичности в месте ввода металлической проволоки в стекло.

Впаиваются в стекла только тугоплавкие металлы, поэтому электровакуумные стекла подразделяют на:

- платиновые $\alpha_l = (85...92) 10^{-7} K^{-1}$;
- молибденовые $\alpha_l = (46...52) 10^{-7} K^{-1}$;
- вольфрамовые $\alpha_l = (35...42) 10^{-7} K^{-1}$.

Лазерное стекло используется в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной матрице. На практике часто используют баритовый крон ($BaO - K_2O - SiO_2$), активированный ионами неодима Nd^{3+} .

Световолокно получают из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей намоткой на вращающийся барабан. Из весьма тонких стеклянных нитей (диаметром (4...7) мкм) ткнут стеклянные ткани и шланги, имеющие весьма высокую нагревостойкость, значительную механическую прочность и хорошие изоляционные свойства.

Световоды используют для передачи света между источником и приемником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной частью оптоэлектроники.

Ситаллы — стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой, отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и очень большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. Типичные параметры ситаллов приведены в табл. 12.3.

Ситаллы широко используются в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например тонкопленочных резисторов). Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий из ситалла.

Таблица 12.3 — Типичные параметры ситаллов

Параметры	Значение параметра
Плотность, Мг/м ³	2,3...2,8
Водопоглощение, %	0,01
Температурный коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	(12...120) 10 ⁻⁷
Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	0,8...2,5
Температура текучести, °С	750...1350
Предел прочности на изгиб, МПа	50...260
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	10 ⁸ ...10 ¹²
Электрическая прочность, МВ/м	25...75
Тангенс угла диэлектрических потерь	10...800 10 ⁻⁴

12.2.5 Керамика

По техническому назначению керамические материалы можно разделить на установочные и конденсаторные. По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику разделяют на низкочастотную и высокочастотную.

Установочная керамика применяется для изготовления разного рода изоляторов: опорных, проходных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов, корпусов резисторов, каркасов катушек индуктивности и др. Кроме того, из керамики изготавливают свыше 50% всех конденсаторов. Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространен **изоляционный фарфор**, обладающий высокой электрической и механической прочностью, но большими диэлектрическими потерями ($\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-12}$).

Радиофарфор занимает промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками. В связи с высоким содержанием глины (до 40%) радиофарфор отличается большой пластичностью массы, что позволяет изготавливать из него как мелкие, так и крупногабаритные изделия.

Ультрафарфор представляет собой усовершенствованный вариант радиофарфора, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью.

Корундовая керамика с содержанием глинозема (95%...99%) получила название **алюмооксида**. Этот материал отличается низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот и при повышенных температурах.

Поликор является разновидностью алюмооксида и обладает плотной структурой. В отличие от обычной корундовой керамики поликор прозрачен, поэтому его применяют

для изготовления колб специальных источников света. Благодаря высокой плотности поликора можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Поэтому поликор является ценным материалом для осаждения пассивных элементов гибридных интегральных микросхем.

Конденсаторная керамика бывает с повышенным ($\epsilon = 10 \dots 230$) и высоким ($\epsilon > 900$) значениями диэлектрической проницаемости. В первом случае при частоте 1 МГц $\text{tg}\delta$ не превышает 0,0006, т. е. керамика принадлежит к высокочастотным диэлектрикам, во втором при частоте 1000 Гц $\text{tg}\delta = 0,002 \dots 0,025$ и такую керамику относят к низкочастотным диэлектрикам.

Конденсаторную керамику используют для производства низкочастотных и высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжений.

Основу низкочастотной конденсаторной керамики составляют **титанат бария** BaTiO_3 и твердые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами.

Специальными материалами для высокочастотных конденсаторов являются "титановые" керамические диэлектрики (**тиконды**). Среди них можно выделить **керамику на основе рутила** (TiO_2), **перовскита** (CaTiO_3), **титаната стронция** (SrTiO_3).

12.3 Активные материалы

12.3.1 Классификация активных материалов

Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий и использовать эти воздействия для создания функциональных элементов электроники. Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, запоминание или преобразование информации.

К числу активных диэлектриков относят сегнето-, пьезо- и пиро-электрики; электро-; материалы квантовой электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и др.

Из всего многообразия активных диэлектриков в настоящей главе рассмотрены лишь те, которые нашли наиболее широкое практическое применение.

12.3.2 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля [5].

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики, как правило, имеют доменную структуру. **Домены** представляют собой макроскопические области, обла-

дающие спонтанной (самопроизвольной) поляризации, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике. Направления электрических моментов у разных доменов различно. Поэтому суммарная поляризованность образца в целом может быть равна нулю.

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является **нелинейная зависимость** их электрической индукции от напряженности электрического поля, показанная на

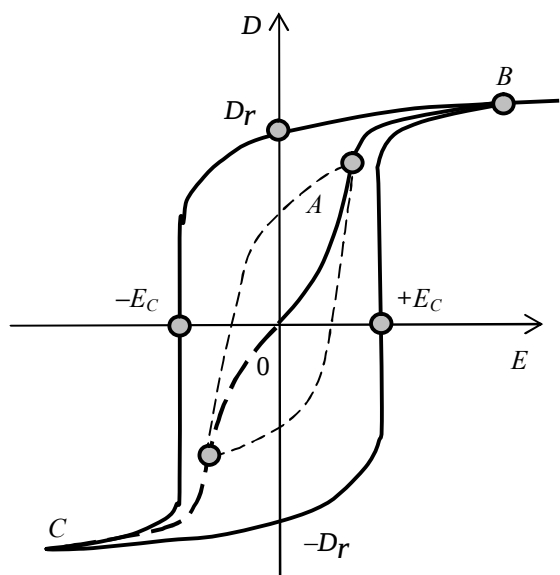


Рис. 12.2 — Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля диэлектрического гистерезиса

рис. 12.2. При воздействии слабого электрического поля связь между D и E носит приблизительно линейный характер (участок OA). На этом участке преобладают процессы обратимого смещения (флуктуации) доменных границ. В области более сильных полей (область AB) смещение доменных границ носит необратимый характер. При этом разрастаются домены с преимущественной ориентацией, у которых вектор спонтанной поляризации образует наименьший угол с направлением поля. При некоторой напряженности поля, соответствующей точке B , все домены ока-

зываются ориентированными по полю и наступает **состояние технического насыщения**. В монокристаллах состояние технического насыщения соответствует однодоменному состоянию.

Если в поляризованном до насыщения образце уменьшить напряженность поля до нуля, то индукция в ноль не обратится, а примет некоторое остаточное значение D_r . При воздействии полем противоположной полярности индукция быстро уменьшается и при некоторой напряженности поля изменяет свое направление. Дальнейшее увеличение напряженности поля вновь переводит образец в состояние технического насыщения (точка C). Отсюда следует, что переполаризация сегнетоэлектрика в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Напряженность поля E_c , при которой индукция проходит через ноль, называется **коэрцитивной силой**.

Диэлектрический гистерезис обусловлен необратимым смещением доменных границ под действием поля и свидетельствует о дополнительном механизме диэлектрических потерь, связанных с затратами энергии на ориентацию доменов. Площадь гистерезисной пет-

ли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за один период. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются весьма большим тангенсом угла диэлектрических потерь, который в типичных случаях принимает значение порядка 0,1.

Совокупность вершин гистерезисных петель, полученных при различных значениях амплитуды переменного поля, образует основную кривую поляризации сегнетоэлектрика (см. рис. 12.2).

По типу химической связи и физическим свойствам все сегнетоэлектрики принято подразделять на две группы: 1) ионные кристаллы; 2) дипольные кристаллы.

У соединений первой группы характерным структурным элементом кристаллической решетки является кислородный октаэдр, благодаря чему эти материалы получили название сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. К ионным сегнетоэлектрикам относятся титанат бария (BaTiO_3), титанат свинца (PbTiO_3), ниобат калия (KNbO_3), ниобат лития (LiNbO_3), танталат лития (LiTaO_3), йодат калия (KIO_3), барий-натриевый ниобат ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) или сокращенно «БАНАН» и др.

У кристаллов сегнетоэлектриков второй группы имеются полярные группы атомов, способные занимать различные положения равновесия. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, гидрофосфат калия (KH_2PO_4), нитрит натрия NaNO_2 и др.

В техническом применении сегнетоэлектриков наметилось несколько направлений, важнейшими из которых следует считать:

- изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью;
- использование материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
- использование сегнетоэлементов в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
- использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения;
- изготовление пьезоэлектрических и пирозлектрических преобразователей.

12.3.3 Пьезоэлектрики

К пьезоэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом.

Прямой пьезоэлектрический эффект называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений. Возникающий на каждой из поверхно-

стей диэлектрика электрический заряд изменяется по линейному закону в зависимости от механических усилий (рис. 12.3, а).

$$Q = dF; Q/S = dF/dS = q_s = P = ds, \quad (12.1)$$

где Q — заряд; d — пьезомодуль; F — сила; S — площадь; q_s — заряд, который приходится на единицу площади; P — поляризованность; s — механическое напряжение в сечении диэлектрика.

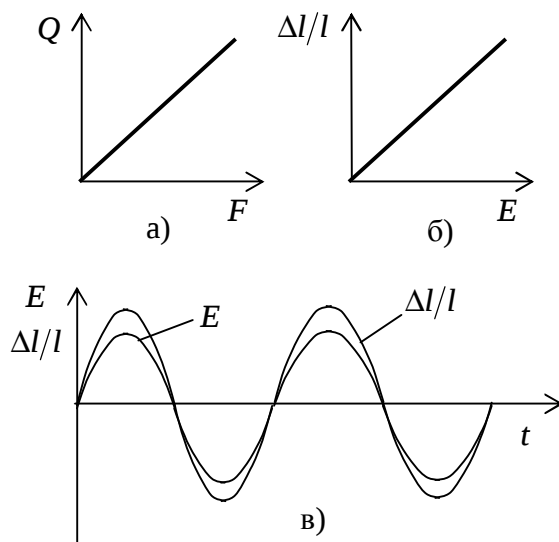


Рис. 12.3 — Закономерности при пьезоэлектрическом эффекте в диэлектриках

Таким образом, **пьезомодуль d** численно равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления.

Значение пьезомодуля используемых в практике пьезоэлектриков составляет около 10^{-10} Кл/Н.

Обратный пьезоэлектрический эффект сопровождается изменением размеров диэлектрика $\Delta l/l$ в зависимости от напряженности электрического поля E по линейному закону (рис. 12.3, б)

$$\Delta l/l = \delta = dE, \quad (12.2)$$

где δ — относительная деформация.

Пьезоэлектрические материалы применяются в радиопромышленности для:

- изготовления полосовых фильтров радиоприемных и других устройств;
- стабилизации частоты высокочастотных и сверхвысокочастотных генераторов.

Пьезополупроводники CdS, ZnS, ZnO используют в основном для пленочных преобразователей электромагнитных колебаний в акустические на высоких и сверхвысоких частотах (до 40 ГГц).

Другое направление применения этих материалов — пьезопоупроводниковые усилители, в которых за счет передачи энергии носителей электрического заряда акустической волне происходит ее усиление.

12.3.4 Пироэлектрики

Пироэлектрический эффект заключается в изменении спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры [5].

К пирозэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пирозлектрическим эффектом.

Уравнение пирозлектрического эффекта записывают в виде

$$-dP_{\text{сп}} = p dT, \quad (12.3)$$

где $P_{\text{сп}}$ — спонтанная поляризованность диэлектрика; p — пирозлектрический коэффициент.

При неизменной температуре спонтанный электрический момент диэлектрика скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака за счет процессов электропроводности или адсорбции заряженных частиц из окружающей атмосферы. Изменение спонтанной поляризованности сопровождается освобождением некоторого заряда поверхности диэлектрика, благодаря чему в замкнутой цепи возникает электрический ток

$$i = -S dP_{\text{сп}}/dt = S p dT/dt, \quad (12.4)$$

где S — поверхность пирозлектрика; dT/dt — скорость изменения температуры.

Качество пирозлектрического материала принято характеризовать приведенным физическим параметром

$$R_{\text{в}} = p/(\varepsilon c),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; c — удельная объемная теплоемкость.

Чем больше значение $R_{\text{в}}$, тем большую разность потенциалов можно получить на образце при одной и той же поглощаемой мощности. Значительный пирозэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Принцип действия пирозлектрических фотоприемников очень прост. Лучистая энергия попадает на зачерненную (поглощающую) поверхность сегнетоэлектрического кристалла, нагревает его. В результате нагревания изменяется спонтанная поляризованность кристалла, возникает импульс тока [см. формулу (12.4)], который регистрируется электронной схемой. Специфическим свойством таких тепловых фотоприемников является отсутствие избирательности по спектру излучения. Существенное преимущество их состоит в том, что они не требуют охлаждения при детектировании излучения даже в далекой ИК-области спектра. Наряду с этим они обладают достаточно высоким быстродействием (способны работать в частотном интервале до 10 МГц), однако по чувствительности уступают полупроводниковым фотоприемникам.

12.3.5 Электреты

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, то есть электрет является формальным аналогом постоянного магнита.

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или пленки с разноименными зарядами одинаковой поверхностной плотности на противоположных сторонах.

Если электрет поместить между металлическими обкладками, то индуцированный заряд на них [5]

$$Q_{\text{инд}} = \frac{Q}{\epsilon h_1/h_2 + 1},$$

где Q — заряд на поверхности электрета; h_1 — зазор между одной из поверхностей электрета и электродом (принимая, что зазор между другой поверхностью и электродом мал);

h_2 — толщина электрета; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость материала электрета.

При периодическом изменении зазора h_1 индуцированный заряд также изменяется и в цепи между электродами протекает переменный ток, частота которого равна частоте изменения зазора. Так как внутреннее сопротивление системы электрет — электроды при этом велико ($10^7 \dots 10^8$) Ом, то ток не зависит от внешней нагрузки, и получается своеобразный генератор переменного тока.

Электреты используются для изготовления микрофонов и телефонов, измерения вибраций, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности и во многих других случаях.

12.3.6 Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами называют вещества, которые находятся в промежуточном (мезоморфном) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом.

Жидкокристаллическое состояние образуют в основном органические соединения с удлинённой палочкообразной формой молекул. Значительную часть жидких кристаллов составляют соединения ароматического ряда, то есть соединения, молекулы которых содержат бензольные кольца.

По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические.

Смектическая фаза характеризуется слоистым строением. Центры тяжести удлиненных молекул находятся в плоскостях, равноудаленных друг от друга. В каждом слое молекулы ориентированы параллельно. Текучесть обеспечивается лишь взаимным скольжением слоев, поэтому вязкость среды достаточно велика. Из-за высокой вязкости смектические жидкие кристаллы не получили широкого применения в технике.

В нематической фазе длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления, называемого нематическим директором. Однако центры тяжести молекул расположены беспорядочно, так что возникает симметрия более низкого порядка, чем у смектических кристаллов. При таком строении вещества возможно взаимное скольжение молекул вдоль нематического директора.

Холестерическая фаза на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся ее структура дополнительно закручена вокруг оси винта, перпендикулярной молекулярным осям. В результате получается слоистая винтовая структура с шагом спирали L порядка 100 нм.

Свойства нематических жидких кристаллов используются в электрооптических ячейках для управления световым потоком. Конструкция такой ячейки представляет собой слой жидкого кристалла толщиной (5...30) мкм, размещенного между двумя стеклянными пластинами, разделенными диэлектрическими прокладками. На внутренние поверхности подложек наносятся управляющие электроды. Ячейка может работать как на просвет, так и в отражающем режиме. В последнем случае один из электродов выполняется непрозрачным.

12.3.7 Материалы для твердотельных лазеров

Лазер представляет собой источник оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии.

В основе принципа действия лазеров лежит открытое А. Эйнштейном явление **вынужденного** (стимулированного) излучения. Оно заключается в практически одновременном испускании согласованных по частоте и направлению электромагнитных волн (фотонов) огромным количеством атомов (или молекул) под действием внешнего электромагнитного поля.

Основными элементами лазеров на твердых диэлектриках являются активная среда (рабочее тело), оптический резонатор и система оптической накачки. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона. При этом

матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера.

Из радиотехники известно, что необходимым условием работы любого генератора является наличие в его схеме положительной обратной связи, при действии которой часть энергии колебаний должна поступать с выхода на его вход. В оптических квантовых генераторах (лазерах) положительная обратная связь осуществляется резонатором, который выполняют в виде двух плоскопараллельных зеркал. Одно из них полупрозрачно для вывода излучения из активного элемента. Отражающие поверхности резонатора иногда совмещают с торцами рабочего стержня.

В табл. 12.4 приведены свойства некоторых материалов, используемых в твердотельных лазерах.

Таблица 12.4 — Свойства некоторых материалов, используемых в твердотельных лазерах

Активный материал	Матрица	Активатор	Длина волны, мкм	К.п.д., %
Алюминат иттрия с неодимом	$YAlO_3$	Nd^{3+}	1,06	1
Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом	$Y_3Al_5O_{12}$	Nd^{3+}	1,06	5...7
Стекло с неодимом	Стекло	Nd^{3+}	1,06	5...6

12.4 Вопросы для самоконтроля

1. Какие диэлектрики называют активными? В чем различие требований к активным и пассивным диэлектрикам?
2. Какая электрическая упорядоченность свойственна сегнетоэлектрикам?
3. Как объяснить диэлектрический гистерезис и нелинейность зависимости заряда от напряжения у сегнетоэлектриков?
4. Что называют сегнетоэлектрической точкой Кюри?
5. Назовите наиболее важные применения сегнетоэлектриков. На каких свойствах материалов основаны эти применения?
6. Что такое прямой и обратный пьезоэффект? В каких диэлектриках можно наблюдать эти явления?
7. От каких факторов зависят пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики?

8. В чем преимущества пьезокерамики перед монокристаллическими пьезоэлектриками?
9. Что такое пьезоэлектрический эффект?
10. Какова природа электростатического состояния в диэлектриках?
11. Как классифицируются жидкие кристаллы по виду симметрии?
12. Какие из жидких кристаллов находят наиболее широкое применение в электронной технике и для каких целей?
13. Какие основные требования предъявляются к диэлектрику как лазерному материалу?
14. Какие элементы и почему наиболее часто используются в качестве активаторов люминесценции в твердотельных лазерах?

13 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

13.1 Собственные и примесные полупроводники, основные и неосновные носители заряда

Собственный полупроводник — это полупроводник, в котором можно пренебречь влиянием примесей при данной температуре. Для полупроводников характерно наличие не очень широкой запрещенной зоны на энергетической диаграмме. В собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна. Из-за блокирующего действия запрещенной зоны собственный полупроводник при температуре абсолютного нуля ($0^\circ K = -273^\circ C$) не обладает электропроводностью, то есть ведет себя подобно идеальному диэлектрику.

При температурах, отличных от абсолютного нуля, в собственном полупроводнике некоторые из электронов валентной зоны за счет тепловых флуктуации (неравномерного распределения тепловой энергии между частицами) могут преодолеть потенциальный барьер и оказаться в зоне проводимости. При этом каждый такой переход электрона в зону проводимости сопровождается образованием дырки в валентной зоне то есть вакансий для электрона. Поэтому, благодаря дыркам, электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности за счет эстафетных переходов под действием электрического поля на более высокие освободившиеся энергетические уровни. В результате совокупное движение электронов валентной зоны можно представить как движение дырок, обладающих положительным зарядом и некоторой эффективной массой.

Одновременно с генерацией носителей заряда в полупроводнике непрерывно идет и обратный процесс — их рекомбинация, то есть возвращение электронов в валентную зону, где существовала дырка, с исчезновением пары носителей заряда. В результате протекания двух конкурирующих процессов в полупроводнике при любой температуре устанавливается некоторая равновесная концентрация электронов n_i , равная равновесной концентрации дырок p_i [5]

$$n_i = p_i, \quad n_i + p_i = 2n_i, \quad (13.1)$$

где индекс i происходит от английского слова *Intrinsic* — собственный.

Распределение электронов по энергиям в твердом теле в общем случае подчиняется статистике Ферми-Дирака. Любой энергетический уровень может либо быть занят элек-

троном, либо оставаться свободным (занят дыркой). Сумма вероятностей этих двух событий должна быть равна единице

$$F_n(\mathcal{E}) + F_p(\mathcal{E}) = 1.$$

Тогда вероятность заполнения энергетического уровня дыркой определяется по формуле [5, 14]

$$F_p(\mathcal{E}) = \frac{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}}{kT}\right)}, \quad (13.2)$$

где $\mathcal{E}_F$ — энергия Ферми.

Из (13.2) следует, что функция вероятности для дырок аналогична функции вероятности для электронов (см. (3.11)). Различие состоит лишь в том, что для дырок энергия возрастает при движении вниз от уровня Ферми, то есть чем «глубже» находится дырка в валентной зоне, тем больше ее энергия.

Обычно в полупроводниках электроны и дырки имеют энергию $\mathcal{E}$, значительно отличающуюся от энергии Ферми $\mathcal{E}_F$. Разность $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$, как правило, более чем в три раза превышает значение теплового потенциала kT . Поэтому в знаменателях формул (3.11) и (13.2) единицей можно пренебречь

$$F_n(\mathcal{E}) \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT}\right); \quad F_p(\mathcal{E}) \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}}{kT}\right).$$

Сделанное допущение означает переход от квантового распределения Ферми-Дирака к классической статистике Максвелла-Больцмана. Вероятность заполнения энергетических уровней электронами и дырками в собственном полупроводнике показана на рис. 13.1.

Для определения концентрации электронов в полупроводнике надо проинтегрировать по энергии произведение функции распределения плотности энергетических уровней в зоне проводимости и вероятности заполнения этих уровней электронами.

Интегрирование нужно проводить от нижнего ($\mathcal{E}_c$) до самого верхнего уровня зоны проводимости. Если же учесть ничтожно малую вероятность заполнения уровней, удаленных от нижнего края («дна») зоны проводимости, то можно верхний предел интегрирования считать равным бесконечности, то есть [5, 14]

$$n_i = \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} N(\mathcal{E}) F_n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right), \quad (13.3)$$

где N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, энергия которых приведена ко дну зоны проводимости.

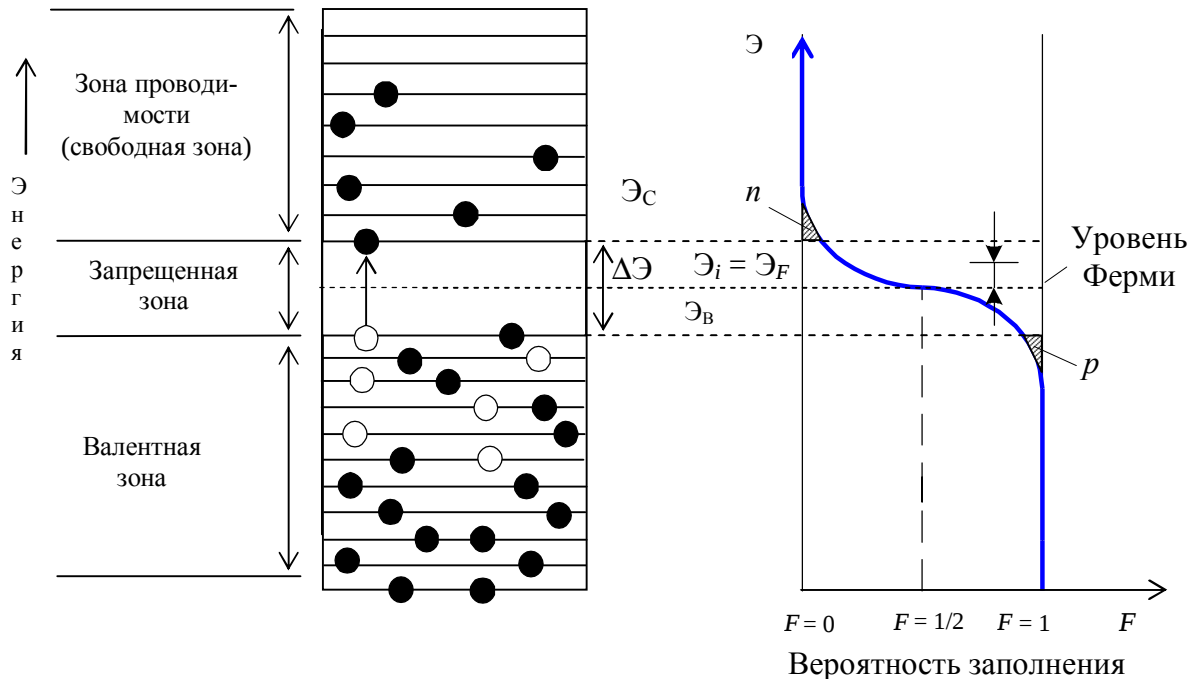


Рис. 13.1 — Энергетическая диаграмма и функция вероятности заполнения энергетических уровней для собственного полупроводника

$$p_i = N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (13.4)$$

где N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне, энергия которых приведена к потолку валентной зоны (ε_v).

С учетом (13.1) для собственного полупроводника имеем

$$N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_F}{kT}\right).$$

Отсюда путем логарифмирования легко найти положение уровня Ферми [5, 14]

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_C}. \quad (13.5)$$

Учитывая близость значений N_v и N_C , приходим к выводу о том, что в собственном полупроводнике уровень Ферми расположен приблизительно посередине запрещенной зоны (см. рис. 13.1)

$$\varepsilon_F \approx \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} = \varepsilon_i.$$

После подстановки (13.5) в (13.3) нетрудно получить выражение для собственной концентрации носителей заряда

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT}\right), \quad (13.6)$$

где $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_C - \mathcal{E}_V$ — ширина запрещенной зоны.

Для графического изображения температурной зависимости n_i выражение (13.6) удобно представить в виде

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_C N_V} - \frac{\Delta\mathcal{E}}{2k} \frac{1}{T}.$$

Произведение $N_C N_V$ является слабой функцией от температуры; поэтому зависимость логарифма концентрации носителей заряда от обратной температуры близка к линейной, причем наклон прямой характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника.

Для примера на рис. 13.2 показано температурное изменение собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии.

Примесный полупроводник — это такой полупроводник, электрофизические

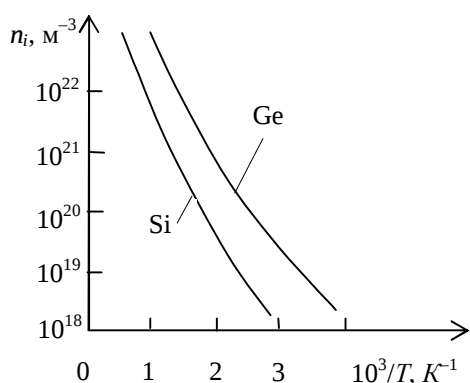


Рис. 13.2 — Температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии

свойства которого в основном определяются примесями, которые создают дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом. Вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, то есть не расщепляются в зону, как это имеет место для уровней основных атомов кристаллической решетки.

Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то их называют **примесями замещения**, если в между узлами — **примесями внедрения**.

При малой концентрации примесей вероятность непосредственного перехода электронов от одного примесного атома к другому ничтожно мала. Однако примеси могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровней его валентной зоны.

Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости полупроводника, называют **донорами**. Примесные уровни, заполненные электронами при отсутствии внешних энергетических воздействий, расположены в запрещенной зоне вблизи нижнего края зоны проводимости. При внешнем возбуждении электроны с примесных уровней могут легко переходить в свободную зону и участвовать в процессе электропроводности. Энергия, необходимая для таких переходов, значительно меньше энергии ионизации собственных атомов полупроводника, то есть ширины запрещенной зоны. При относительно невысоких температурах переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости не играют существенной роли. В таких материалах концентрация электронов превышает концентрацию дырок, вследствие чего они получили название **полупроводников *n*-типа**. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с донорного уровня в зону проводимости, называют **энергией ионизации донора**.

Примеси, которые вызывают появление незаполненных уровней, называются **акцепторами**. Благодаря тепловому возбуждению, электроны из валентной зоны полупроводника забрасываются на эти свободные примесные уровни. Ввиду разобщенности атомов примеси, электроны, заброшенные на примесные уровни, не участвуют в электрическом токе. Полупроводник с такой примесью имеет концентрацию дырок большую, чем концентрация электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости, и его называют **полупроводником *p*-типа**. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют **энергией ионизации акцептора**.

Примеси замещения, валентность которых превышает валентность основных атомов решетки, проявляют свойства доноров. Кроме мышьяка, типичными донорами в кремнии и германии являются фосфор и сурьма.

Теперь предположим, что в кристаллическую решетку кремния введены примеси какого-нибудь трехвалентного элемента, например алюминия. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами решетки у примесного атома не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается ненасыщенной. Потребность в установлении четырех химических связей приводит к тому, что атом алюминия может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния. В результате примесный атом превращается в отрицательно заряженный ион. Для совершения такого акта надо затратить энергию, равную энергии ионизации акцепторов. Захваченный электрон локализуется на примесном атоме и не принимает участия в создании электрического тока. В свою очередь, атом кремния, потерявший электрон, становится положительно заряженным ионом, вблизи которого имеется свободное энергетическое состояние.

ческое состояние — дырка. За счет эстафетного перехода электронов от одного атома к другому дырка может перемещаться по кристаллу (рис. 13.3).

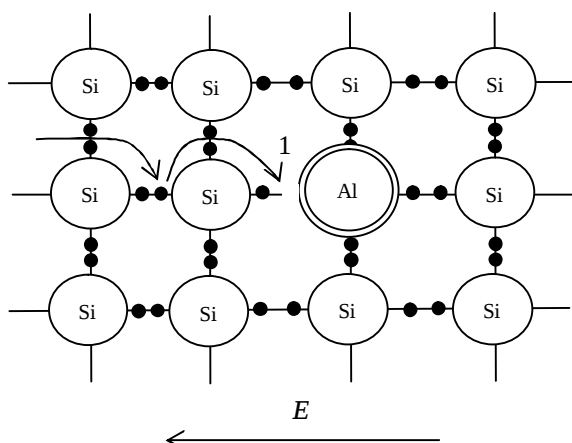


Рис. 13.3 — Схематическое представление акцепторной примеси в ковалентном полупроводнике (1 — незавершенная связь)

Таким образом, примеси замещения, имеющие валентность меньше валентности основных атомов решетки, в ковалентных полупроводниках являются акцепторами. Помимо алюминия акцепторные свойства в кремнии и германии проявляют бор, галлий, индий. Энергия ионизации акцепторов численно близка к энергии ионизации доноров.

Носители заряда, концентрация которых в данном полупроводнике

больше, называют **основными**, а носители, концентрация которых меньше, — **неосновными**. Так, в полупроводнике *n*-типа электроны являются основными носителями, а дырки — неосновными; в полупроводнике *p*-типа дырки — основными носителями, а электроны — неосновными.

При изменении концентрации примесей в полупроводнике изменяется положение уровня Ферми и концентрация носителей заряда обоих знаков, то есть электронов и дырок. Однако произведение концентраций электронов и дырок в невырожденном полупроводнике при заданной температуре в условиях термодинамического равновесия есть величина постоянная, не зависящая от содержания примесей.

13.2 Температурная зависимость концентрации носителей заряда

В широком диапазоне температур и для различного содержания примесей имеют место температурные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике *n*-типа, изображенные на рис. 13.4.

Рассмотрим характер кривой, соответствующей относительно малой концентрации доноров $N_{Д1}$. В области низких температур увеличение концентрации электронов при нагревании полупроводника обусловлено возрастанием степени ионизации доноров (участок кривой между точками 1 и 4). Каждый ионизированный донор можно рассматривать как центр, захвативший дырку.

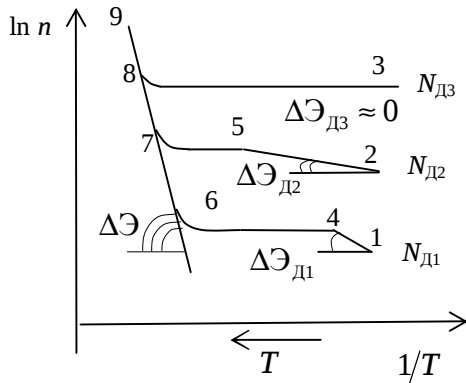


Рис. 13.4 — Типичные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике от температуры при различных концентрациях донорной примеси

Наклон прямой на участке (1...4) (см. рис. 13.4) характеризует энергию ионизации примесей. В процессе дальнейшего нагревания при некоторой температуре, соответствующей точке 4, все электроны с примесных уровней оказываются переброшенными в зону проводимости. При этом вероятность ионизации собственных атомов полупроводника еще ничтожно мала. Поэтому в достаточно широком температурном диапазоне (участок (4...6)) концентрация носителей заряда остается постоянной и практически равной концентрации доноров. Этот участок темпера-

турной зависимости принято называть областью истощения примесей.

При относительно высоких температурах (участок кривой за точкой 6) доминирующую роль начинают играть перебросы электронов через запрещенную зону, то есть происходит переход в область собственной электропроводности, где концентрация электронов равна концентрации дырок, а крутизна кривой определяется запрещенной зоной полупроводника.

Для большинства примесных полупроводников температура T_i перехода к собственной электропроводности существенно превышает комнатную. Так, для германия n -типа с концентрацией доноров $N_D \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$ температура T_i приблизительно равна 450 K. Значение T_i зависит от концентрации примеси и ширины запрещенной зоны полупроводника.

С увеличением концентрации примеси участки кривых, соответствующие примесной электропроводности, смещаются вверх. Причину этого смещения легко понять если принять во внимание, что с увеличением концентрации примесных атомов уменьшается расстояние между ними. Это приводит к более сильному взаимодействию электронных оболочек примесных атомов и расщеплению дискретных энергетических уровней в примесные зоны. Соответственно уменьшается энергия ионизации примесей. Вследствие указанной причины $\Delta\mathcal{E}_{D1} > \Delta\mathcal{E}_{D2} > \Delta\mathcal{E}_{D3}$. Чем больше концентрация примесей, тем выше температура их истощения.

При достаточно большой концентрации доноров (N_{D3}) их энергия ионизации обращается в ноль, так как образовавшаяся примесная зона перекрывается зоной проводимости. Такой полупроводник является вырожденным. Температурная зависимость кон-

центрации носителей заряда в этом случае характеризуется ломаной линией с двумя прямолинейными отрезками (3...8) и (8...9). Концентрация электронов в вырожденном полупроводнике p -типа постоянна во всем диапазоне примесной электропроводности. Вырожденный полупроводник способен проводить электрический ток даже при очень низких температурах. Перечисленные свойства роднят вырожденные полупроводники с металлами. Поэтому их иногда называют полуметаллами.

13.3 Температурная зависимость удельной проводимости полупроводников

Температурная зависимость удельной проводимости похожа на температурную зависимость концентрации (см. рис. 13.4). В диапазоне температур, соответствующих истощению примесей, когда концентрация основных носителей заряда остается практически неизменной, температурные изменения удельной проводимости обусловлены температурной зависимостью подвижности. Снижение удельной проводимости в области низких температур связано, с одной стороны, с уменьшением концентрации носителей заряда, поставляемых примесными атомами (донорами или акцепторами), а с другой — уменьшением подвижности за счет усиливающегося рассеяния на ионизированных примесях. Резкое возрастание удельной проводимости при повышенных температурах соответствует области собственной электропроводности, которая характеризуется равенством концентраций электронов и дырок. Для этой области собственная проводимость определяется следующим выражением [5]

$$\gamma_i = en_i(\mu_n + \mu_p),$$

где μ_n , μ_p — соответственно подвижности электронов и дырок соответственно, n_i — собственная концентрация носителей заряда.

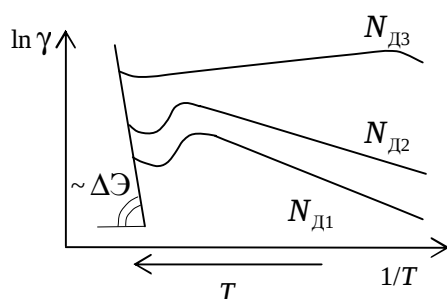


Рис. 13.5 — Температурная зависимость удельной проводимости полупроводника при различной концентрации примеси:
 $N_{д1} < N_{д2} < N_{д3}$

По наклону прямой на участке собственной электропроводности можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника.

На рис. 13.5 приведены кривые для различных значений концентрации примесей, вплоть до вырождения полупроводника. Чем больше концентрация доноров, тем больше электронов поставляется в зону проводимости при данной температуре, тем выше значение удельной проводимости. С изменением со-

держания примесей смещается и температура перехода к собственной электропроводности. Повышая степень чистоты материала, можно добиться наступления собственной электропроводности даже при комнатной температуре.

У вырожденного полупроводника ($N_{дз}$) концентрация носителей заряда не зависит от температуры, а температурная зависимость удельной проводимости в области примесной электропроводности качественно подобна температурному изменению удельной проводимости металлов.

У реальных полупроводников температурное изменение проводимости может значительно отклоняться от рассмотренных зависимостей вследствие ряда причин. Одна из них связана с тем, что на практике в материалах могут существовать не один, а несколько видов примесных дефектов, у которых энергии ионизации могут быть различными. Другая причина появления некоторых аномалий в температурной зависимости проводимости может быть обусловлена различием подвижностей электронов и дырок.

Если это различие велико, то значение собственной проводимости не отвечает минимуму проводимости проводникового материала при данной температуре. Меньшей проводимостью может обладать примесный полупроводник в области смешанной электропроводности. С повышением температуры концентрация дырок остается неизменной (участок истощения), а их подвижность несколько падает, что приводит к снижению дырочной проводимости. По мере приближения к собственной электропроводности резко возрастает концентрация электронов и, если их подвижность существенно превышает подвижность дырок, при некоторой температуре T_i будет выполняться условие

$$\mu_n n_0 = \mu_p p_0.$$

В антимониде индия $\mu_n/\mu_p \approx 100$. Этому отношению подвижностей соответствует отношение $\frac{\gamma_i}{\gamma_{\min}} = 5$. При комнатной температуре минимальной проводимости отвечает концентрация дырок $p_0 = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Таким образом, проводимость InSb p -типа при определенном уровне легирования может быть существенно меньше проводимости собственного полупроводника.

В кремнии и германии отношение подвижностей электронов и дырок намного меньше, чем в антимониде индия. Поэтому различие между γ_i и $\gamma_{\min}$ составляет единицы процентов.

13.4 Неравновесные носители заряда и механизмы рекомбинации

Помимо тепловой генерации возможны и другие механизмы появления носителей заряда: при облучении светом, при воздействии сильного электрического поля, при инжекции через контакт и др. Действие таких факторов приводит к появлению дополнительных, неравновесных носителей заряда. Их концентрация является избыточной по отношению к равновесной

$$\Delta n = n - n_0; \Delta p = p - p_0,$$

где n и p — полные (неравновесные) концентрации электронов и дырок, возникающих под действием теплоты и других факторов. После прекращения нетеплового возбуждения полупроводник возвращается в равновесное состояние, при этом избыточная концентрация носителей заряда за счет процесса рекомбинации спадает до нуля.

Процесс генерации носителей характеризуют **скоростью генерации g** , выражающей число носителей (или число пар носителей), ежесекундно возбуждаемых в единице объема полупроводника.

Процесс рекомбинации характеризуют **скоростью рекомбинации r** , равной числу носителей (пар носителей), ежесекундно рекомбинирующих в единице объема полупроводника

$$r_n = -dn/dt = -d(\Delta n)/dt. \quad (13.7)$$

Различают несколько механизмов рекомбинации.

Межзонная, или прямая, рекомбинация происходит при переходе свободного электрона из зоны проводимости в валентную зону на один из свободных энергетических уровней, что соответствует исчезновению пары носителей заряда — свободного электрона и дырки (рис. 13.6, а).

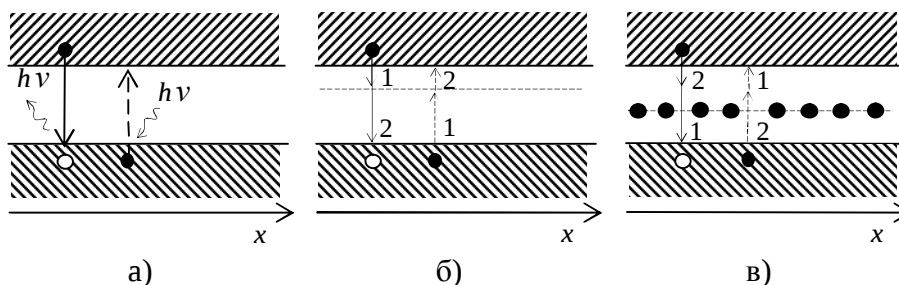


Рис. 13.6 — Возможные пути рекомбинации и генерации носителей: сплошными вертикальными стрелками показан путь рекомбинации, пунктирными — генерации

Однако такой процесс прямой рекомбинации маловероятен. Для его осуществления электрон и дырка должны оказаться одновременно в одном и том же месте кристалла. Кроме того, должен выполняться **закон сохранения импульса**, то есть рекомбинация электрона и дырки может произойти только в том случае, если и электрон и дырка имеют вначале одинаковые, но противоположно направленные импульсы. Последнее приводит к тому, что, например, в германии на 10 тыс. рекомбинаций лишь одна происходит в результате непосредственной аннигиляции заряженных частиц.

Рекомбинация с участием ловушек схематически показана на рис. 13.6, б, в. Этот процесс не прямой рекомбинации происходит через энергетические уровни, называемые ловушками. Рекомбинационными ловушками являются примеси и дефекты, создающие в запрещенной зоне энергетические уровни, достаточно удаленные от ее краев. Рекомбинация через ловушки протекает в два этапа. Если в исходном состоянии уровень ловушки оказывается свободным, то первым этапом рекомбинации является захват электрона из зоны проводимости (рис. 13.6, б).

В результате электрон выбывает из процесса электропроводности. В этом состоянии ловушка будет находиться до тех пор, пока к ней не подойдет дырка. Тогда произойдет второй этап рекомбинации — электрон перейдет на свободный уровень в валентной зоне.

Если в исходном состоянии уровень ловушки занят электроном, то первым этапом рекомбинации будет захват дырки из валентной зоны, что эквивалентно переходу электрона с уровня ловушки на свободное состояние валентной зоны (рис. 13.6, в). На втором этапе рекомбинации ловушка принимает носитель заряда противоположного знака, то есть электрон из зоны проводимости. В результате последовательных переходов 1 и 2 также исчезает пара носителей заряда. Двухступенчатый процесс рекомбинации более вероятен, так как он не требует одновременного наличия в данной точке электрона и дырки. Ловушка также воспринимает количество движения, необходимое для соблюдения закона сохранения импульса, и часть энергии, освобождаемой в процессе рекомбинации.

Рекомбинационными ловушками могут быть любые несовершенства в кристаллах: примесные атомы или ионы, различные включения, незаполненные узлы в решетке, трещины и другие дефекты объема или поверхности. В связи с тем, что на поверхности кристалла перечисленных дефектов значительно больше, чем в объеме, процесс рекомбинации на поверхности должен происходить значительно интенсивнее. Обычно его оценивают отдельно, считая поверхностную рекомбинацию разновидностью рекомбинации с участием ловушек.

Кроме рекомбинационных ловушек в запрещенной зоне полупроводника существуют уровни, которые могут захватывать носители только одного какого-либо типа. Такие уровни называют **ловушками захвата**. Носитель заряда, находящийся на таком уровне, через некоторое время освобождается и снова участвует в электропроводности. Этот процесс может повторяться. Таким образом, для ловушек захвата процесс теплового освобождения захваченных носителей заряда более вероятен, чем процесс рекомбинации. Ловушками захвата являются примеси или дефекты, создающие мелкие уровни в запрещенной зоне (рис. 13.7).

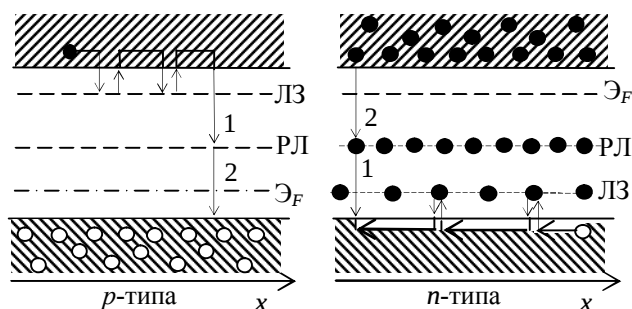


Рис. 13.7 — Схемы расположения ловушек захвата ЛЗ и рекомбинационных ловушек РЛ

Характерная особенность ловушек захвата состоит в том, что они взаимодействуют только с одной зоной — зоной проводимости или валентной зоной. Неравновесные носители заряда, переходящие на уровни мелких ловушек, на некоторое время выбывают из процесса рекомбинации. Поэтому при-

сутствие ловушек захвата затягивает скорость рекомбинации, так как уменьшается интенсивность переходов носителей заряда на уровни рекомбинационных ловушек.

Роль одних и тех же ловушек может изменяться в зависимости от внешних условий, в частности, от температуры и уровня нетеплового возбуждения полупроводника.

С ростом температуры возрастает вероятность теплового освобождения захваченных носителей заряда. Поэтому часть рекомбинационных ловушек может превратиться в ловушки захвата. Наоборот, при возрастании избыточной концентрации носителей заряда, например, за счет увеличения уровня инжекции, уменьшается вероятность ионизации мелких ловушек, и часть из них превращается в центры рекомбинации.

Избыточная энергия, которая освобождается при рекомбинации электронов и дырок, либо излучается в виде фотона, либо безизлучательным путем передается кристаллической решетке в виде теплоты (фононов). В первом случае рекомбинацию называют излучательной, во втором — безизлучательной (фононной). Как показывают расчет и опыт, межзонная излучательная рекомбинация может иметь существенное значение для полупроводников с узкой запрещенной зоной при относительно высоких температурах (от комнатной и выше). Для полупроводников с широкой запрещенной зоной характерной является рекомбинация через примесные уровни. Однако при определенных условиях и в таких полупроводниках можно достичь относительно высокой эффективности излучательной рекомбинации. Этому способствует, в частности, достижение высокого со-

вершенства структуры материала, снижение фона остаточных примесей, повышение избыточной концентрации носителей заряда. Наиболее интересным материалом в этом отношении является арсенид галлия (GaAs), в котором доля излучательных переходов при оптимальных условиях возбуждения может достигать 80% и более от общего числа актов рекомбинации. Благодаря таким свойствам, арсенид галлия является одним из основных материалов для изготовления полупроводниковых источников излучения (светодиодов, лазеров).

Основными характеристиками процесса рекомбинации являются время жизни и диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

Временем жизни неравновесных носителей заряда называют отношение избыточной концентрации (Δn или Δp) неравновесных носителей заряда к скорости изменения этой концентрации вследствие рекомбинации [5, 14]:

$$t_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)/dt|}; \quad t_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)/dt|}. \quad (13.8)$$

Время жизни определяется количеством и типом рекомбинационных ловушек. Поэтому оно является чувствительной характеристикой химической чистоты и структурного совершенства полупроводникового материала. Время жизни неравновесных носителей заряда максимально в собственном полупроводнике. Поскольку роль ловушек в процессе рекомбинации зависит от ряда внешних факторов, то эти же факторы влияют и на время жизни неравновесных носителей заряда. В частности, время жизни зависит от температуры. С повышением температуры затрудняется захват носителей заряда на уровни ловушек, поэтому время жизни растёт.

В реальных полупроводниках время жизни неравновесных носителей заряда может составлять ($10^{-2} \dots 10^{-10}$) с.

Диффузионная длина — это расстояние, на котором в однородном полупроводнике при одномерной диффузии в отсутствие электрического и магнитного полей избыточная концентрация носителей заряда уменьшается вследствие рекомбинации в e раз, то есть — это среднее расстояние, на которое носитель диффундирует за время жизни. Решая уравнение диффузии, можно получить выражение, связывающее диффузионную длину с временем жизни:

$$L_n = \sqrt{D_n t_n}; \quad L_p = \sqrt{D_p t_p},$$

где D — коэффициент диффузии носителей заряда соответствующего типа.

Для германия $\tau \approx 10 \dots 500$ мкс, $L \approx 0,2 \dots 3$ мм, для кремния они меньше. Чем меньше примесей и дефектов в полупроводнике, тем больше время жизни и, соответственно, диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

13.5 Фотоэлектрические явления в полупроводниках

Изменение электрической проводимости (удельного сопротивления) вещества под воздействием электромагнитного излучения называют фотопроводимостью (фоторезистивным эффектом).

При фотопроводимости первичным является процесс поглощения фотонов. Если нет поглощения, то нет и фотопроводимости. Однако обратное утверждение несправедливо, так как не любое, а только фотоактивное поглощение света вызывает изменение удельного сопротивления. Фотопроводимость $\Delta\gamma$ равна разности проводимостей полупроводника на свету и в темноте

$$\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_t = e\Delta n\mu_n - e\Delta p\mu_p,$$

где Δn и Δp — концентрации неравновесных носителей заряда, возникших вследствие оптической генерации.

Изменение электрических свойств полупроводников под влиянием электромагнитного излучения носит временный характер. После прекращения облучения проводимость более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников это длится микросекунды, у других измеряется минутами и даже часами. Знание инерционности фотопроводимости различных полупроводниковых веществ важно при разработке, например, фоторезисторов, к которым предъявляются высокие требования в отношении их быстродействия.

Чем больше время жизни неравновесных носителей заряда, тем меньше скорость рекомбинации и больше фотопроводимость. Отсюда следует, что чем больше фоточувствительность, тем ниже быстродействие и наоборот.

При слабых световых потоках время жизни τ можно считать величиной постоянной, не зависящей от уровня возбуждения (случай линейной рекомбинации), поэтому зависимость фотопроводимости от интенсивности облучения носит линейный характер. С увеличением интенсивности света часть ловушек захвата начнет превращаться в рекомбинационные центры, что должно привести к увеличению скорости рекомбинации и уменьшению τ . При этом нарушается линейная зависимость между фотопроводимостью и интенсивностью света (рис. 13.8).

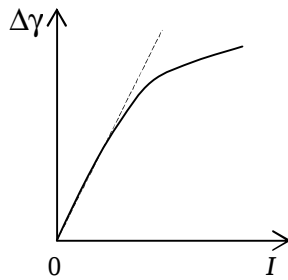


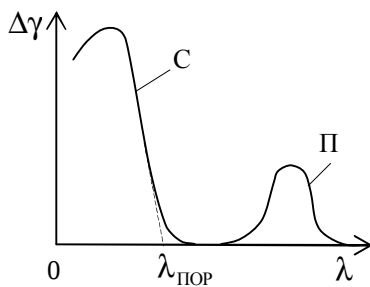
Рис. 13.8 — Зависимость фотопроводимости полупроводника от интенсивности облучения

В узком диапазоне интенсивностей световая характеристика может быть аппроксимирована зависимостью вида

$$\Delta\gamma = BI^x,$$

где B — постоянная, характеризующая полупроводник; x — коэффициент, удовлетворяющий условию $1 > x > 0,5$.

Спектральная зависимость фотопроводимости соответствует спектрам оптического поглощения полупроводника (рис. 13.9). Примесному поглощению в длинноволновой части спектра отвечает примесная фотопроводимость (максимум П). По обе стороны от максимума П фотопроводимость может быть равна нулю. Отсутствие фотопроводимости в области больших длин волн отражает тот факт, что энергии фотонов недостаточно для ионизации примесных атомов. Спад примесной фотопроводимости со стороны более коротких длин волн обусловлен резонансным характером оптического поглощения.



С — собственная; П — примесная фотопроводимость

Рис. 13.9 — Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводников

Люминесценцией называют электромагнитное нетепловое излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Это определение отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения нагретых тел, от процессов рассеяния и отражения света, тормозного излучения, излучения Вавилова-Черенкова и т. п. Поскольку люминесценция относится к разряду неравновесных явлений, то для ее наблюдения вещество необходимо вывести из состояния термодинамического равновесия, то есть возбудить. При люминесценции акты возбуждения и излучения света разделены во времени (а иногда и в пространстве) промежуточными процессами, что обуславливает относительно длительное время существования свечения вещества после прекращения возбуждения.

Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами. Кристаллические неорганические люминофоры иногда именуют кристаллофосфорами. Среди них наиболее многочисленную группу образуют полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолуминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

Фотолюминесценция подчиняется закону Стокса-Ломмеля, экспериментально установленному около 100 лет назад. Согласно этому закону, максимум спектра излучения всегда смещен по отношению к максимуму спектра поглощения люминофора в сторону более длинных волн. Отсюда следует, что часть энергии при возбуждении фотолюминесценции необратимо рассеивается в веществе, превращаясь в теплоту (так называемые стоксовские потери). Исследования последних лет показывают, что при высокой плотности оптического возбуждения, достигаемой, например, с помощью лазера, в некоторых материалах могут наблюдаться существенные отступления от закона Стокса-Ломмеля. Такие люминофоры получили название антистоксовых. С их помощью можно преобразовать инфракрасное излучение лазеров в видимый свет.

Различные виды люминесценции находят разнообразные практические применения. С помощью люминофоров можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет. Например, в так называемых лампах дневного света невидимое глазом ультрафиолетовое излучение электрического разряда в парах ртути преобразуется в видимый свет, спектральный состав которого можно изменять подбором люминофора, покрывающего стенки лампы (фотолюминесценция). Свечение люминофоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов используется в электронно-лучевых трубках и в электронных микроскопах (катодолуминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление электролюминесценции, что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники.

Различают два основных вида электролюминесценции: **инжекционную** и **предпробойную**. Инжекционная электролюминесценция наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении. Она лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров.

13.6 Вопросы для самоконтроля

1. Что такое собственный полупроводник?
2. Что такое примесный полупроводник?
3. Какой полупроводник является вырожденным?
4. Как определяется положение уровня Ферми?
5. Что такое подвижность носителей заряда?
6. Какие существуют причины рассеяния носителей заряда в полупроводниках, по-разному влияющие на температурную зависимость подвижности?

7. Где происходит рассеяние носителей заряда в полупроводниках с атомной решеткой?
8. Каким параметром характеризуется процесс рекомбинации?
9. Что такое межзонная, или прямая, рекомбинация?
10. Что такое рекомбинация с участием ловушек?
11. Что называют временем жизни неравновесных носителей заряда?
12. Что называют квантовым выходом внутреннего фотоэффекта?
13. Что называют люминесценцией?
14. В основе принципа действия каких приборов лежит инжекционная электролюминесценция?
15. В каких полях возникает предпробойная электролюминесценция?

14 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

14.1 Классификация полупроводниковых материалов

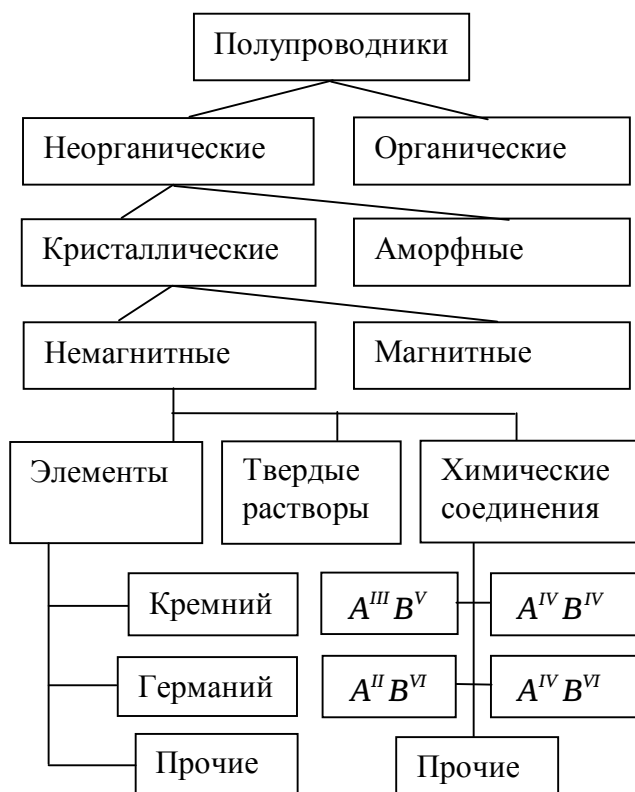


Рис. 14.1. — Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам

Одна из возможных схем классификации полупроводниковых материалов приведена на рис. 14.1.

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники. Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов, находящихся в средней части Периодической системы Д. И. Менделеева [5]. Значения ширины запрещенной зоны элементарных полупроводников указаны в табл. 14.1. Расположив элементы в порядке их следования в Периодической системе, можно выявить некоторые закономерности в изменении ширины запрещен-

ной зоны: она возрастает в каждом периоде при переходе от элемента к элементу слева направо, но уменьшается в каждой группе при движении сверху вниз.

Таблица 14.1 — Ширина запрещенной зоны (в эВ) элементарных полупроводников (при 300 К)

Элемент	$\Delta\mathcal{E}$	Элемент	$\Delta\mathcal{E}$
Бор	1,1	Мышьяк	1,2
Углерод (алмаз)	5,6	Сурьма	0,12
Кремний	1,12	Сера	2,5
Германий	0,665	Селен	1,8
Олово (α -Sn)	0,08	Теллур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

По удельному сопротивлению, которое составляет ($10^{-6} \dots 10^9$) Ом·м при комнатной температуре, полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками.

Весьма обширна группа полупроводниковых неорганических соединений, которые могут состоять из двух, трех и большего числа элементов. В качестве примеров таких

соединений можно привести InSb , Bi_2Te_3 , ZnSiAs_2 , CuAlS_2 , CuGe_2P_3 . Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название алмазоподобных полупроводников. Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники.

Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными свойствами образуют между собой твердые растворы. В твердых растворах путем изменения состава можно плавно и в достаточно широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен ряд общих особенностей. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Полупроводниковые материалы, подразделяются на:

- химические элементы;
- химические соединения.

В периодической системе Менделеева имеется 13 элементов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Распределяются они следующим образом:

- а) III группа — бор;
- б) IV группа — углерод, кремний, германий, олово;
- в) V группа — фосфор, мышьяк, сурьма, висмут;
- г) VI группа — сера, селен, теллур;

д) VII группа — йод.

14.2 Свойства некоторых полупроводниковых материалов

Удельное сопротивление бора с собственной электропроводностью при 25 °С примерно равно 2 Ом·см. В табл. 14.2 приведены основные характеристики бора.

Таблица 14.2 — Характеристика бора

Свойства	Бор
Постоянная Холла, см ³ /Кл	400
Ширина запрещенной зоны, эВ	0,72
Подвижность дырок, см ² /(В·с)	0,2...50
Подвижность электронов, см ² /(В·с)	0,7±0,3

В боре подвижность дырок больше, чем подвижность электронов.

Тонкие слои бора, полученные испарением в вакууме или пиролизом, применяют в настоящее время для изготовления стабильных резисторов с очень малым температурным коэффициентом.

К группе IV-B полупроводников относятся: алмаз, графит, кремний, германий, серое олово (α -Sn) и система твердых растворов германия и кремния. Все эти вещества кристаллизуются в структуры типа алмаза.

Из таблицы 14.1 видно, что полупроводниковыми свойствами обладают и некоторые модификации олова и углерода.

Последний существует в виде алмаза и графита. Графит по электрическим свойствам близок к проводникам ($AЭ < 0,1$ эВ), а чистые алмазы являются диэлектриками. Однако искусственные алмазы за счет вводимых примесей приобретают свойства полупроводников.

Олово в нормальных условиях является хорошим проводником, но при температуре ниже 13,2 °С оно переходит в α -модификацию (серое олово). Процесс твердофазного превращения протекает очень медленно, что затрудняет получение кристаллов, представляющих практический интерес.

По совокупности электрофизических свойств, отработанности технологических процессов, количеству и номенклатуре выпускаемых приборов кремний и германий занимают ведущее место среди полупроводниковых материалов.

В элементарной ячейке этих веществ содержатся 8 атомов. Весь кристалл можно рассматривать как огромную молекулу, в которой атомы связаны ковалентными химическими связями.

Структура кристаллической решетки **алмаза** кубическая. Число атомов в элементарной ячейке — 8, со средним расстоянием между атомами С — С, равным 1,542 А.

Существует три типа алмазов, отличающихся своими физическими данными — I, IIa, IIb. Чаще всего в природе встречаются алмазы типа I. Кристаллы этого типа правильной формы и изотропны, характеризуются голубой флюоресценцией, непрозрачны для ультрафиолетовых лучей, имеют определенную полосу поглощения в инфракрасном спектре, но обладают двупреломлением. Полупроводящие алмазы типа IIb имеют проводимость типа p , $\rho = 50 \dots 1200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Алмазы применяют в качестве кристаллических счетчиков α - и β -частиц и γ -квантов. Кристаллическим счетчиком называют кристалл, в котором образуется импульс тока от электронов, перешедших в зону проводимости при прохождении ионизирующей частицы или γ -кванта через кристалл под действием электрического поля.

Алмазы имеют преимущества перед газовыми счетчиками (малый объем, большая задерживающая способность, большая скорость счета, лучшее отношение сигнала к шуму), но обладают и недостатками, такими как различный счет в разных областях кристалла, поляризационные явления и явления старения. Хорошими счетчиками являются алмазы типа IIa, прозрачные в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

14.3 Кремний

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5% (по массе). Он существует как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния SiO_2 . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое лишь во второй половине прошлого столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Полупроводниковыми свойствами обладает кристаллический кремний высокой степени очистки. Этот кремний имеет тетраэдрическую структуру расположения атомов и имеет кубическую форму решетки, как у алмаза. Каждый атом кремния соединен четырьмя валентными связями с расположенными в вершинах тетраэдра другими атомами. Собственная проводимость кремния зависит от концентрации носителей. Она находится в прямой зависимости от температуры.

Дырочная проводимость достигается введением акцепторов, т. е. элементов III группы — алюминия или бора. Электронная проводимость — введением доноров — элементов V группы, т. е. мышьяка или сурьмы. Собственная проводимость при концентрации носителей порядка $7 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^3$ составляет $\gamma = 2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/(Ом} \cdot \text{см)}$.

Ширина запрещенной зоны $W_0 = 1,12 \text{ эВ}$. Свойства кремния приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3 — Некоторые электрофизические свойства германия и кремния

Свойства	Германий	Кремний
Плотность при 20 °C, г/см ³	5,3	2,3
Температура плавления, °C	936	1414
Собственное удельное сопротивление при 20 °C	68	200000
Собственная концентрация основных носителей, см ⁻³	$2,5 \cdot 10^9$	$\sim 10^{10}$
Ширина запрещенной зоны, эВ	0,72	1,12
Подвижность электронов, см ² /(В·с)	3900	1400
Подвижность дырок, см ² /(В·с)	1900	500
Диэлектрическая проницаемость	16	12,5

Исходным сырьем при получении кремния является природная двуокись (кремнезем), из которой кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллическую систему, содержащую около 1% примесей. Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем. Освоение планарной технологии кремниевых приборов вызвало качественный скачок в полупроводниковом производстве. Полупроводниковые интегральные микросхемы, отличающиеся очень малыми размерами и сложной конфигурацией активных областей, нашли особенно широкое применение в приемно-усилительной аппаратуре и вычислительной технике.

Несмотря на интенсивное развитие интегральной микроэлектроники, в общем объеме выпуска полупроводниковых изделий значительную долю составляют кремниевые дискретные приборы. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, стабилитроны, тиристоры низкочастотные и высокочастотные, мощные и мало-мощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью. Рабочие частоты планарных транзисторов достигают (15...20) ГГц.

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0,3...1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах энергоснабжения космических аппа-

ратов. Их коэффициент полезного действия в большинстве случаев составляет (10%...12%).

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. В последних используется сильная зависимость удельного сопротивления от механических деформаций.

Так как кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает (180...200) °C.

14.4 Германий

Германий, так же как и кремний, четырехвалентный элемент, имеющий структурный тип решетки алмаза. Этот элемент дефицитнее кремния, так как его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ %. Однако, это наиболее изученный элемент с полупроводниковыми свойствами (см. таблицу 14.3).

Минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства полупроводников. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медноцинковоцинковых руд.

Поликристаллические слитки в дальнейшем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Чистый германий обладает металлическим блеском, характеризуется относительно высокими твердостью и хрупкостью. Подобно кремнию он кристаллизуется аналогично структуре алмаза, элементарная ячейка которого содержит восемь атомов. Каждый атом решетки находится в окружении четырех ближайших соседей, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании в воздухе до температур выше 650 °C он окисляется с образованием двуоксида германия GeO_2 . Из-за нестабильности свойств собственный окисел на поверхности германия, в отличие от собственного оксида кремния, не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотолитографии и локальной диффузии).

При комнатной температуре германий не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях является смесь азотной и плавиковой кислот, раствор перекиси водорода и травители,

содержащие в своем составе окисляющие реагенты. При нагревании германий интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Германий обладает относительно невысокой температурой плавления (936 °С) и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре. Отмеченное обстоятельство существенно упрощает технику кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов германия. Даже в расплавленном состоянии германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве тиглей и лодочек при проведении металлургических процессов.

Степень очистки германия от примесей определяется коэффициентом распределения или коэффициентом концентрации примесей.

Для получения кристаллов германия с минимальным количеством остаточных примесей используют различные методы кристаллизационной очистки. Среди них наиболее эффективным является метод зонной плавки.

Кристаллизационная очистка основана на явлении сегрегации примесей, т. е. их неодинаковой растворимости в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии. Отношение концентраций примеси в контактирующих твердой и жидкой фазах называют коэффициентом распределения

$$k_0 = N_{\text{ТВ}} / N_{\text{Ж}} .$$

Численное значение k_0 определяется диаграммой состояния полупроводник-примесь. В этом случае если введение примесного компонента понижает температуру плавления чистого вещества, то коэффициент распределения примеси меньше единицы. На практике подобный случай наиболее распространен. В частности в германии и кремнии подавляющее большинство примесей имеют коэффициенты распределения намного меньше единицы. Поэтому в процессе направленной кристаллизации они эффективно оттесняются межфазной границей в объем расплава.

Процесс зонной очистки германия проводится в атмосфере водорода, инертных газов или смеси водорода и инертных газов. Расплавленная зона может быть получена также при разогреве слитка с помощью электронной бомбардировки, подводом теплоты от нагревательных элементов и др.

В ходе зонной плавки все примеси, имеющие коэффициент распределения меньше единицы, преимущественно захватываются жидкой зоной и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Контроль качества слитков после зонной плавки осуществляется измерением удельного сопротивления

материала. Наиболее совершенные монокристаллы германия выращивают методом вытягивания из расплава.

На основе германия выпускается широкая номенклатура диодов и транзисторов. Особенно широкое распространение получили выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы.

Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие допустимые обратные напряжения. Германиевые транзисторы могут быть низкочастотными и высокочастотными, мощными и маломощными. Нанесение пленочной изоляции из SiO_2 позволяет изготавливать германиевые транзисторы по планарной технологии.

Германий используется также для создания лавинно-пролетных и туннельных диодов, варикапов, точечных высокочастотных, импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения требуется материал с малым временем жизни неравновесных носителей заряда. Этому требованию удовлетворяет германий, легированный золотом. Примеси золота создают в германии эффективные центры рекомбинации.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда, германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочий диапазон температур германиевых приборов — (60...+70) °С. Невысокий верхний предел рабочей температуры является существенным недостатком германия.

14.5 Полупроводниковые элементы V группы периодической системы элементов

К элементам V группы, обладающим полупроводниковыми свойствами, относятся: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

Электронное состояние этих элементов — s^2p^3 .

Фосфор бывает в нескольких модификациях: белый, красный и черный. Белый фосфор с молекулярной структурой является самой неустойчивой формой фосфора. Красный фосфор с моноклинной решеткой является полимером белого. Черный фосфор с орторомбической ячейкой с 8 атомами в ячейке получается при нагревании белого фосфора до 200 °С или красного фосфора до 350 °С под давлением.

Ширина запрещенной зоны, эВ:

- а) белого фосфора — 2,6;
- б) красного фосфора — 1,56;
- в) черного фосфора — 0,33.

В отличие от большинства полупроводников ширина запрещенной зоны у черного фосфора возрастает с ростом температуры по следующему закону

$$\Delta E = (0,33 \pm 2,3 \cdot 10^{-4} T) \text{ эВ.}$$

У фосфора под давлением ширина запрещенной зоны уменьшается.

Подвижность дырок

$$u_p = 1,9 \cdot 10^6 T^{-\frac{3}{2}} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}),$$

а электронов

$$u_n = 1,2 \cdot 10^6 T^{-\frac{3}{2}} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

При комнатной температуре для наиболее чистого образца:

$$\rho = 1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}; u_p = 350 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}); u_n = 220 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

Структура черного фосфора анизотропна и его электрические свойства сильно зависят от направления.

Все модификации фосфора обнаруживают фотопроводимость. Коэффициент преломления белого фосфора $n_0 = 2,093$; $\varepsilon = 4,1$. Для красного соответственно $n_0 = 2,6$ и $\varepsilon = 6,7$. Фосфор входит в качестве компонента в полупроводниковые химические соединения.

Мышьяк существует в трех твердых модификациях:

- а) красный, состоящий подобно белому фосфору из тетраэдрических молекул;
- б) черный — стеклообразный мышьяк — полимер, подобный черному фосфору;
- в) серый мышьяк — устойчивая модификация, получаемая при нагреве черного мышьяка.

Полупроводниковыми свойствами обладает только серый кристаллический мышьяк, кристаллизующийся в ромбоэдрические ячейки послойно.

Свойства серого мышьяка приведены в табл. 14.4

Таблица 14.4 — Свойства серого мышьяка

№ п/п	Параметр	Значение
1	Коэффициент преломления, n_0	3,35
2	Плотность, г/см ³	5,72
3	Ширина запрещенной зоны, эВ	$1,2 \dots 5 \cdot 10^{-4}$
4	Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$4 \cdot 10^6$
5	Подвижность носителей заряда, см ² /(\text{В} \cdot \text{с})	60

Серый мышьяк в чистом виде не применяется. Его употребляют только в качестве компонента в соединениях с кристаллической и аморфной структурой.

14.6 Полупроводниковые элементы VI группы периодической системы элементов

В эту группу входят: кислород, сера, хром, селен, молибден, теллур, вольфрам и полоний. Выраженными полупроводниковыми свойствами обладают селен и теллур, имеющие большое сходство. Их атомы характеризуются шестью электронами на внешних оболочках в состоянии s^2p^4 . Ковалентная химическая связь в этих веществах осуществляется только двумя неспаренными p -электронами соседних атомов. Благодаря этим связям, образуются либо двухатомные молекулы с двойной связью, либо многоатомные кольцевые молекулы, содержащие большей частью 8 атомов.

Наибольшее применение находят гексагональные **селен и теллур**. Атомы их расположены в спиральных цепочках и связаны ковалентными связями.

Селен и теллур образуют ряд твердых растворов, которые отличаются от обычных твердых растворов металлов и полупроводников тем, что имеют длинные цепи молекул, а сплавы их представляют собой смесь полимерных молекул.

Селен обладает высоким электрическим сопротивлением $\rho = 10^{13}$ Ом·см.

Проводимость гексагонального селена значительна, так как $\rho = 10^5$ Ом·см. Температурная зависимость сопротивления гексагонального селена указана на рис. 14.2.

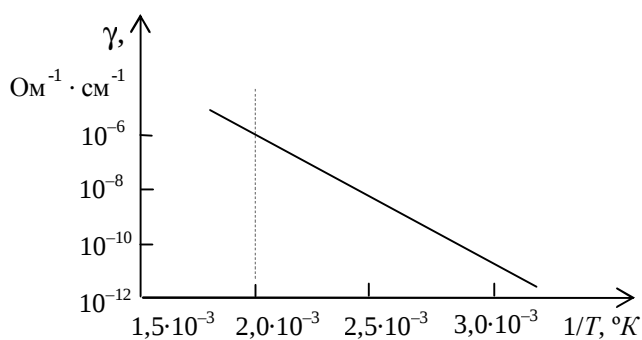


Рис. 14.2 — Зависимость проводимости гексагонального селена p -типа от температуры

Измерения эффекта Холла и термоэлектродвижущей силы показывают, что концентрация носителей заряда, в данном случае дырок, при повышении температуры остается почти постоянной или убывает. Экспоненциальная зависимость проводимости от температуры, следовательно, обусловлена увеличением подвижности дырок. В жидком со-

стоянии электропроводность у селена остается дырочной.

Зависимость удельного сопротивления селена от частоты показана на рис. 14.3.

Сопротивление селена уменьшается при увеличении давления на сотни атмосфер.

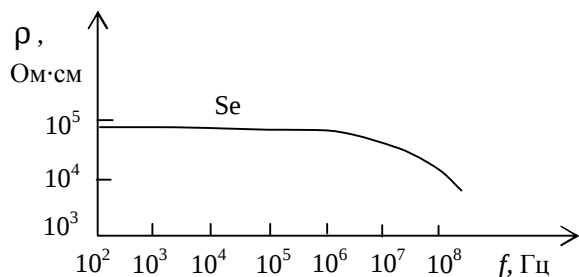


Рис. 14.3 — Зависимость удельного сопротивления селена от частоты

Эффективная подвижность дырок в гексагональном селене очень мала и экспоненциально возрастает с температурой:

Электропроводность поликристаллического гексагонального селена при введении примесей изменяется. Это используют при производстве селеновых выпрямителей путем введения

примесей галоидов.

Ширина запрещенной зоны для гексагонального селена равна (1,7...1,9) эВ.

Селен используют в полупроводниковой технике как в элементарном виде, так и в композициях (Pb Se, CdSe, Bi₂Se₃ и др.) для изготовления выпрямителей переменного тока разнообразного назначения, элементов фото-э. д. с, фоторезисторов.

Теллур — это полупроводник с ниже описанными физическими свойствами. При температуре менее 200 K проводимость теллура с примесями всегда дырочная. При повышении температуры знак эффекта Холла в теллуре меняется с положительного на отрицательный, указывая на то, что подвижность электронов теллура большая, чем подвижность дырок, а при температуре выше 230 °C знак эффекта Холла опять меняется на обратный. В теллуре имеются две группы электронов с различной подвижностью. Свойства теллура приведены в табл. 14.5.

Таблица 14.5 — Физические свойства теллура

№ п/п	Параметр	Значение
1	Плотность, г/см ³	6,25
2	Температура плавления, °C	445
3	Ширина запрещенной зоны, эВ	$0,33...9 \cdot 10^{-4} T$
4	Подвижность носителей заряда, см ² /(В·с):	
	u_n	1700
	u_p	1200
5	Концентрация носителей, 1/см ³	10^{16}
6	Удельное сопротивление, Ом·см	0,26

В жидком состоянии теллур сохраняет полупроводниковые свойства; при повышении температуры электропроводность постепенно переходит в металлическую.

Теллур используется для изготовления полупроводниковых сплавов со свинцом, висмутом и сурьмой, обладающих большой термо- э. д. с. и являющихся основой для термоэлектрических генераторов.

Из соединений селена известны: селенид кадмия (CdSe), селенид свинца (PbSe), селенид ртути (HgSe). Селенид ртути — кристаллическое вещество, получаемое сплавлением компонентов в вакууме при 960 °C, характеризуется высокой подвижностью электронов $\mu = 5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Обладает электронной электропроводностью. Ширина запрещенной зоны $W_0 = 0,3 \text{ эВ}$. Применяется в датчиках э. д. с. Холла.

Из полупроводниковых соединений теллура используют в инфракрасной технике: теллурид свинца (PbTe), теллурид кадмия (CdTe). Они обладают высокой чувствительностью и используются в качестве приемников и фоторезисторов ИК-излучения. Физические свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$ указаны в табл. 14.6.

Таблица 14.6 — Физические свойства соединений типа $A^{II}B^{IV}$

Свойства	Вещества				
	CdS	CdSe	CdTe	S	PbTe
Молекулярная масса, а.е.м.	72	95	120,5	120	168
Температура плавления, °C	1475	1250	1040	1110	904
Теплопроводность, кал/(см·град·с)	-	-	-	0,007	0,005
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,4	1,8	1,5	0,6	0,5
Подвижность заряда электронов, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	200	200	600	600	300
Подвижность заряда дырок, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	20	-	50	400	300

14.7 Полупроводниковые химические соединения типа $A^{III}B^V$

Полупроводниковые кристаллические соединения типа $A^{III}B^V$ представляют собой химические соединения, образующиеся при взаимодействии элементов III группы A^{III} и V группы B^V подгрупп периодической системы элементов Менделеева. Эти соединения характеризуются наличием у A^{III} на внешних оболочках по 3 валентных электрона в состоянии s^2p^1 , а у B^V по 5 электронов в состоянии s^2p^3 и, вследствие этого, в химических соединениях $A^{III}B^V$ на каждый атом приходится такое же, как и в элементах IV группы, количество электронов, а отсюда идентичность в кристаллической структуре и электронных свойствах этих соединений с алмазом, кремнием, германием и другими элементами IV группы. Однако в отличие от элементов IV группы, имеющих в кристаллической структуре только гомеополярные связи, соединения типа $A^{III}B^V$ имеют как гомеополярные, так и ионные связи, так как в узлах решетки располагаются положительные и отрицательные ионы.

Кристаллическая решетка соединений типа $A^{III}B^V$ менее симметрична, чем решетка алмаза, германия, кремния. Примерами соединений этого типа могут быть: антимонид индия (InSb), арсенид индия (InAs), фосфид индия (InP), антимонид галлия (GaSb), арсе-

нид галлия (GaAs), фосфид галлия (GaP), антимонид алюминия (AlSb). Кроме того, широко применяются и тройные соединения типа GaAlAs. Такие полупроводники являются варизонными.

Соединения $A^{III}B^V$ имеют большую, чем у германия и кремния, подвижность электронов, например, у InSb подвижность электрона $\mu = 7,8 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а у Ge $\mu = 1,8 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Ширина запрещенной зоны у InSb $u = 0,265 \text{ эВ}$, т. е. почти в три раза меньше, чем у Ge, но у других соединений она значительно больше (например, $u = 2,4 \text{ эВ}$).

Электропроводность полупроводниковых соединений зависит от примесей, входящих в межузлия атомной решетки или в узлы в виде атомов замещения. Примеси элементов II, IV, VI групп обычно оказываются примесями замещения.

14.8 Карбид кремния, оксиды и сульфиды

Карбид кремния SiC имеет химическую структуру и тип связи такие же, как у элементов IV-B подгруппы.

Имеется ряд модификаций SiC. Ширина запрещенной зоны SiC при нормальной температуре равна 2,86 эВ. Примесь элементов V группы (P, As, Sb, Bi) и железа в SiC дает зеленую окраску и проводимость n -типа. Примесь элементов II (Ca, Mg) и III групп (B, Al, Ga, In) дает голубую окраску и проводимость n -типа. Избыток Si в SiC дает проводимость n -типа, а избыток C — p -проводимость.

Карбид кремния применяют для нелинейных резисторов, силовых резисторов для электропечей, термокомпенсаторов, волноводных поглотительных резисторов, для силовых выпрямителей с p -, n -переходом, работающих при высоких (до 650 °C) температурах.

Из оксидов наибольшее применение находит закись меди Cu_2O , ширина запретной зоны которой $W_0 = 0,22 \dots 0,39 \text{ эВ}$ и которая является основой купроксных (медно-закисных) выпрямителей.

Меднозакисные выпрямители широко применяют в технике (измерительных приборах, в схемах автоматических устройств и др.). Зависимость удельного сопротивления закиси меди от температуры показана на рис. 14.4.

Закись марганца (Mn_3O_4) представляет собой поликристаллический полупроводник с шириной запрещенной зоны $W_0 = 1,25 \text{ эВ}$, который применяется главным образом в термосопротивлениях (термисторах) объемного типа. Медномарганцевые (тип ММТ), имеют удельное сопротивление в пределах $(10^2 \dots 10^5) \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в зависимости от соотношения окислов Cu_2O и Mn_3O_4 . Кобальт-марганцевые термосопротивления, отличаются меньшим диапазоном номинальных сопротивлений и несколько большим значением TK_p .

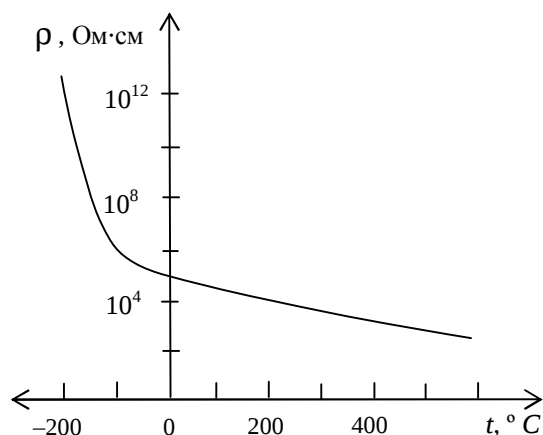


Рис. 14.4 — Зависимость удельного сопротивления окиси меди от температуры

К оксидным полупроводникам с электронной электропроводностью относятся широко используемые в радиоэлектронике ферриты и сегнетоэлектрики.

Полупроводниковые свойства проявляют те окислы, у которых один или более ионов металла относится к элементу переходного ряда (Ti, Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V).

Физические свойства некоторых оксидных полупроводников приведены в табл. 14.7. Из сульфидов применяют: сульфид свинца PbS, сульфид цинка ZnS, сульфид кадмия CdS, сульфид висмута Bi_2S_3 .

Сульфид свинца имеет кристаллическую структуру, кубическую решетку. Плотность его 7,5. Молекулярная масса — 239,28. Температура плавления 1114 °C. Ширина запрещенной зоны $W_0 = 0,4$ эВ.

Таблица 14.7 — Физические свойства оксидных полупроводников

Свойства	Вещества				
	Cu_2O	ZnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NiO
Молекулярная масса, а.е.м.	143	41	160	102	75
Температура плавления, °C	1231	1975	1500	2050	-
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,55	3,2	2,2	2,5	1,0
Подвижность заряда электронов, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	-	1000	-	-	-
Подвижность заряда дырок, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	100	-	-	-	-

В зависимости от соотношения серы и свинца получается проводимость: дырочная — если больше серы; или электронная — если больше свинца. Подвижность электронов сульфида свинца равна $800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Сульфид цинка ZnS имеет кристаллическую структуру с кубической или гексагональной решеткой природного или синтетического происхождения. Плотность его — $4,1 \text{ г/см}^3$. Молекулярная масса — 97,45.

Сульфид кадмия CdS — полупроводниковый кристаллический материал гексагональной структуры, молекулярная масса — 144,48. Плотность — $4,82 \text{ г/см}^3$. Ширина запрещенной зоны $W_0 = 2,1$ эВ. Применяют для фоторезисторов.

Сульфид висмута Bi_2S_3 — кристаллическое вещество ромбической структуры, получают сплавлением висмута с серой в нейтральной среде или в вакууме. Плотность — $7,4 \text{ г/см}^3$. Молекулярная масса — 514,198. Ширина запрещенной зоны $W_0 = 1,25 \text{ эВ}$.

Применяется для термоэлементов и фоторезисторов. Фоторезисторы из сернистого свинца имеют высокую чувствительность особенно в инфракрасной области спектра.

14.9 Вопросы для самоконтроля

1. Что собой представляют полупроводники?
2. Какие преимущества имеют межсоединения из поликристаллического кремния в сравнении с металлизацией поверхности подложки микросхемы алюминием?
3. Почему кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые?
4. Какие основные источники промышленного получения германия существуют в настоящее время?
5. Какими основными физико-химическими свойствами обладает чистый германий?
6. Какой метод очистки полупроводниковых материалов наиболее эффективен?
7. Как получают карбид кремния?
8. Какие окислы проявляют полупроводниковые свойства?
9. Как получают арсениды, антимониды и фосфиды индия и галлия?

15 НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

15.1 Нанотехнологии

Нанотехнология — это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем контролируемого манипулирования атомами и молекулами [4].

Наноматериалами называют материалы, обладающие структурой нанометрового размера [15].

По мнению большинства экспертов нанотехнология является основой экономики XXI века, базирующейся на знаниях, а не только на использовании природных ресурсов или их переработке. Проблема получения наноматериалов с заданными свойствами привлекает все большее внимание специалистов в области медицины, электроники, химической и нефтехимической промышленности, материаловедения, экологии, новых методов химической и биологической защиты растений и др. Во многих областях промышленного производства (электроника, оптика, косметическая промышленность, фармакология, материаловедение) уже сегодня нанотехнологии занимают ведущие позиции. В ближайшее время нанотехнологии и наноматериалы станут составными частями нашей повседневной жизни.

Под **структурой наноматериалов** понимают особенности строения, формы и размеры материала. В природе встречаются материалы, имеющие структуру шара, иглы, диска, снежинки, дерева, нити, ракушки и т. д.

При переходе веществ от макроразмеров к наноразмерам происходит резкое изменение их свойств. Изменения связаны с двумя основными причинами: увеличением доли поверхности и изменением электронной структуры в силу размерных эффектов.

15.2 Размерные эффекты

Размерные эффекты в твердых телах — это явление, наблюдающееся в условиях, когда геометрические размеры объекта сравнимы с той или иной из длин, определяющих протекание физических процессов (например, длиной свободного пробега носителя заряда, длиной волны де Бройля и т. д.). В зависимости от размеров исследуемого образца различают классические и квантовые размерные эффекты, которые могут влиять практически на любые свойства вещества. Понятно, что для нанометровых объектов, у которых размеры частиц сравнимы с де Бройлевской длиной волны электрона, характерны именно квантовые размерные эффекты, определяющие такие свойства вещества, как теплоемкость, электропроводность, оптические свойства и т. п.

Свойства атомов, находящихся вблизи поверхности, отличаются от свойств атомов, находящихся в объеме материала, поэтому поверхность материала можно рассматривать как особое состояние вещества. Чем больше доля атомов, находящихся на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с поверхностью. **Корпускулярно-волновой дуализм** позволяет приписать каждой частице определенную длину волны. В частности это относится к волнам, характеризующим электрон в кристалле, к волнам, связанным с движением элементарных атомных магнитиков и пр. Необычные свойства наноструктур затрудняют их тривиальное техническое использование и одновременно открывают совершенно неожиданные технические перспективы.

Наносистемы как составные части наномира представляют собой взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде (водной, газообразной, твердой). На рис. 15.1 показана структура наносистемы.

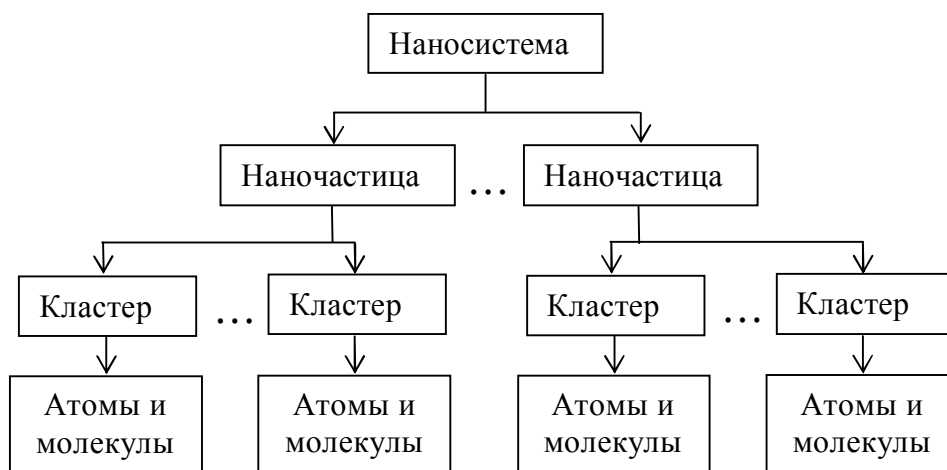


Рис. 15.1 — Структура наносистемы

Наночастицы — частицы, размер которых меньше 100 нм, состоящие из еще более мелких частиц — нанокластеров. Они состоят из 10^6 или меньшего количества атомов, и их свойства отличаются от свойств объемного вещества, состоящего из таких же атомов.

Нанокластеры — минимальные строительные «кирпичики» материала, размер которых меньше 10 нм. Слово кластер произошло от английского «*cluster*» — скопление, гроздь. Обычно в нанокластере содержится до 1000 атомов.

15.3 Фуллерены, нанотрубки и нановолокна

В нанохимии очень велико значение углерода, что во многом связано с открытием фуллеренов и нанотрубок [15].

Фуллерены — кластеры из более чем 40 атомов углерода, по форме представляющие сфероподобные каркасные структуры, напоминающие по форме футбольный мяч (рис. 15.2). Наиболее устойчив фуллерен C_{60} . По мере исследования фуллеренов были получены кластеры, содержащие различное число атомов углерода — от 36 до 540.

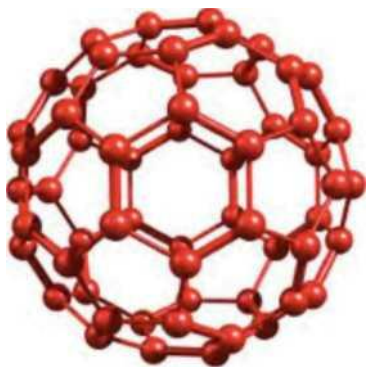


Рис. 15.2 — Модель фуллерена

Нанотрубки — длинные углеродные структуры, содержащие различное число атомов углерода (от 36 до 540).

15.4 Нанопористые вещества

Пористые материалы характеризуются наличием большого количества пустоты в своем объеме. Эту пустоту называют порами [15].

Численной характеристикой пористых веществ является пористость p

$$p = \frac{V_{por}}{V} \cdot 100\%,$$

где V_{por} — объем пор, V — объем материала.

Для некоторых пористых материалов пористость может достигать (80%...90%). Пористые материалы могут заполнять свои пустоты в объеме водой, другой жидкостью или газом. Поэтому пористые материалы применяют в качестве фильтров, сит, сорбентов.

Сорбенты — вещества, которые используются для поглощения различных химических элементов. Примером сорбента является активированный уголь.

Нанопористые вещества представляют собой пористые вещества с нанометровым размером пор. Размеры нанопор находятся в пределах (1...100) нм. Выделяют также микро- и макропористые материалы, размер пор которых лежит в микрометровом диапазоне.

При уменьшении размеров пор у наноматериалов появляются новые способности к фильтрации и сорбции различных химических элементов.

Пористый кремний считается перспективным во многих областях электроники, в том числе для создания источников видимого излучения на кремнии, которые в чистом кремнии создать нельзя. В результате анодного травления образуются вертикальные поры, проникающие вглубь кремния. Соседние поры могут соединяться, оставляя столбики кремния диаметром в несколько нанометров.

15.5 Нанодисперсии

Нанодисперсии — системы, состоящие из жидкой фазы с равномерно растворенными в ней наночастицами. Сегодня нанодисперсии в основном применяются в медицине и косметике. Наночастицы, растворенные в жидкой фазе, можно использовать для транспорта лекарств. Лекарство «прицепляется» к поверхности наночастиц или располагается в их объеме. Наночастицы выполняют функцию «трамвая» для лекарств, доставляя и высаживая их на остановке «больной орган».

Нанодисперсии активно применяются в косметике. Оказывается, косметические омолаживающие и восстанавливающие препараты легче проникают в клетки биологических тканей, если их поместить в специальный наноконтейнер.

15.6 Наноструктурированные поверхности и пленки

Толщина пленок бензина, равномерно «растекшегося» по поверхности воды, может составлять несколько атомных слоев. Такие пленки являются одним из объектов нанотехнологий. Самая тонкая пленка состоит из одного атомного слоя вещества, нанесенного на твердую или жидкую поверхность. Такие пленки называют пленками Ленгмюра-Блоджетт. Пленки или слои, собранные из полупроводниковых материалов, называют **гетероструктурами** (рис. 15.3).

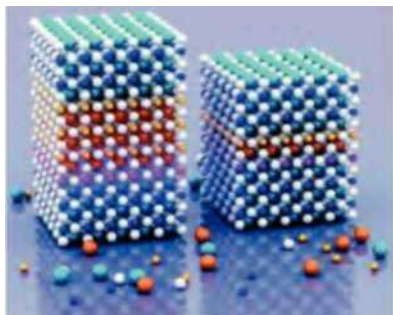


Рис. 15.3 — Модель гетероструктуры

Гетероструктура может состоять из последовательности десятков полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров. Полупроводниковые гетероструктуры используются для создания ярких светодиодов, лазеров и других полупроводниковых приборов современной микроэлектроники [15].

В 2000 году российский ученый Ж.И. Алферов получил Нобелевскую премию по физике за разработку технологий создания гетероструктур.

Гетероструктуры создают методом молекулярно-лучевой, газофазной, жидкостной эпитаксии, а также методом самосборки.

15.7 Нанокристаллические материалы

Под понятиями «атом» и «молекула» мы представляли минимальные строительные «кирпичики», из которых строится вещество. Оказывается, вещество можно строить не только из кирпичей, но и из целых блоков. В качестве блоков могут выступать нанокла-

стеры и наночастицы. Кристаллические материалы, состоящие из наноразмерных блоков, называются объемными **нанокристаллическими материалами**.

Нанокристаллические материалы обладают рядом уникальных характеристик. Обычно считается, что если материал является прочным, то он обладает таким свойством, как хрупкость. Примером очень прочного, но хрупкого материала является стекло. Оказывается, ряд нанокристаллических материалов обладает хорошей прочностью и пластичностью одновременно. Уникальные механические свойства нанокристаллических материалов связаны с наличием границы раздела наночастиц, из которых собрано вещество. Граница раздела ведет себя как особое вещество, отличающееся от объемного вещества.

В последние годы достигнут значительный прогресс в получении нанокристаллов. Используя методы коллоидной химии, удалось получить в нанокристаллической форме многие известные вещества, в том числе металлы, полупроводники и магнитные мате-

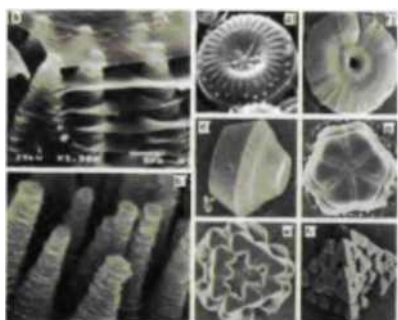


Рис.15.4 — Примеры выращенных нанокристаллов различных веществ

риалы. Прогресс в этой области в значительной степени облегчен тем, что в полупроводниках некоторые легко регистрируемые характеристики (например, интенсивность светового излучения) сильно зависят от размеров частиц. Это позволило найти некоторые неожиданные применения нанокристаллов, например, для биологической маркировки. Примеры некоторых нанокристаллов приведены на рис. 15.4.

К нанокристаллическим материалам относятся сплавы, содержащие кристаллы нанометрического диапазона, и одиночные нанокристаллы [15].

15.8 Технологии получения наноматериалов

15.8.1 Литография

В настоящее время литография является одним из основных инструментов получения наноструктур в электронике (рис. 15.5). Название «литография» происходит от греческих слов «литое» — камень и «графо» — пишу, что дословно означает «пишу на камне».

Литография позволяет создавать наноструктуры на поверхности твердых тел.

В простейшем случае литография состоит из нескольких этапов.

На первом этапе на поверхность твердого тела наносится слой фоторезиста.

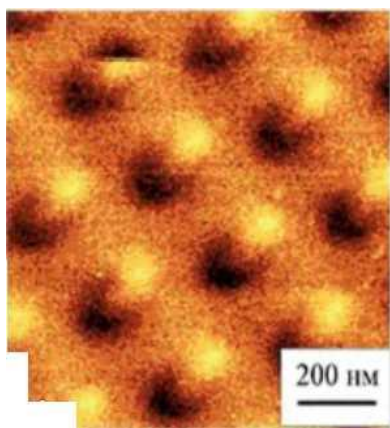


Рис. 15.5 — Структура, полученная при помощи литографии

Фоторезист — это светочувствительное вещество, которое под действием излучения изменяет структуру поверхности, на которую нанесено. Далее на поверхность наносится фотошаблон, представляющий собой маску из прозрачных и непрозрачных для излучения участков, иными словами, трафарет для «резьбы» по поверхности твердого тела.

Следующий этап процесса литографии называется экспонированием. Поверхность твердого тела с нанесенным на нее фоторезистом и наложенным сверху фотошаблоном подвергается облучению оптическим источником излучения (лампа или лазер). В результате под

прозрачными для излучения участками фотошаблона происходит изменение структуры поверхности, вызванное действием фоторезиста. Измененная фоторезистом часть поверхности может быть удалена вместе с фоторезистом с помощью процедуры травления. Химическое травление основано на растворении специальными химическими веществами (травителями) поверхности, изменившей свою структуру под действием облученного фоторезиста. Таким образом, можно «вырезать» на поверхности твердого тела достаточно сложные структуры.

Литография является одним из основных этапов создания микросхем — устройств, управляющих электронной техникой. Уменьшение размеров микросхем может быть достигнуто при уменьшении размеров «рисунков», формируемых при литографии.

Характеристикой источника оптического излучения, используемого для «засветки» фоторезиста через фотошаблон является длина волны излучения. Из-за явления дифракции данная величина не может быть больше размера деталей, которые необходимо вырезать с помощью литографии. Если мы используем в литографии источник излучения с длиной волны в 1 микрон, то и минимальный размер деталей, которые нам удастся нарисовать, будет таким же. Для того чтобы нарисовать с помощью литографии объект нанометрового размера, необходимо использовать источники дальнего ультрафиолетового излучения с длиной волны в несколько десятков нанометров.

15.8.2 Эпитаксия

Технология «снизу-вверх» сводится к получению наноразмерного объекта путем сборки из отдельных атомов и молекул. В большинстве технологий сборки наноматериалов из отдельных атомов лежит явление конденсации.

Конденсация (от лат. *condense* — уплотняю, сгущаю) — переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твёрдое вследствие его охлаждения или сжатия.

Процесс фазового превращения из газа в жидкость или из жидкости в твердое вещество протекает за определенное время. На начальной стадии процесса превращения образуются наночастицы, которые затем перерастают в макроскопические объекты. Наночастицы можно получить, если «заморозить» фазовый переход на начальной стадии.

При конденсационном методе получения наночастиц необходимо испарить из макроскопического тела атомы, из которых и будет проходить «сборка». Испарение можно произвести за счет термического или лазерного разогрева макроскопического тела. Испаренные атомы необходимо перенести в область пониженных температур, где и происходит их конденсация в наночастицы. Сложность технологического процесса заключается в создании условий, при которых наночастицы не перерастут в макроскопические тела.

На основе явления конденсации получают фуллерены, углеродные трубки, нанокластеры и наночастицы различного размера.

Управляемая конденсация атомов на поверхности кристалла (подложки) лежит в основе технологии эпитаксии.

Эпитаксия (от греч. *epi* — на, над и греч. *taxis* — расположение, порядок) — ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

Эпитаксию необходимых атомов на поверхность кристалла можно производить как из жидкой, так и газовой фазы. Процесс эпитаксии обычно начинается с возникновения на подложке отдельных кристалликов, которые, срастаясь друг с другом, образуют сплошную плёнку. Современные методы эпитаксии позволяют наращивать слои толщиной в несколько (даже один!) атомных слоев, а также последовательно наращивать слои с различными физико-химическими свойствами.

Эпитаксия широко используется в микроэлектронике (транзисторы, интегральные схемы, светодиоды и т. д.), в квантовой электронике (многослойные полупроводниковые гетероструктуры, инжекционные лазеры), в устройствах интегральной оптики; в вычислительной технике (магнитные элементы памяти) и т. п.

Самым современным методом осуществления процесса эпитаксии является молекулярно-лучевая эпитаксия. При этом методе на подготовленную и очищенную подложку направляются потоки отдельных атомов (рис. 15.6). Скорость потока каждого сорта атомов регулируется независимо. Достигая поверхности подложки, атомы тем или иным способом упорядочиваются (рис. 15.7), образуя необходимые нам структуры

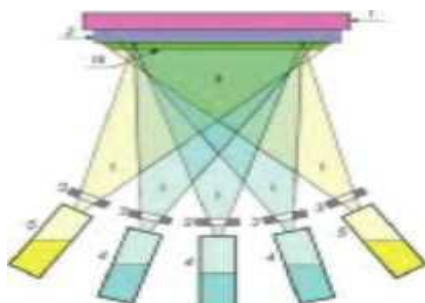


Рис. 15.6 — Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии для получения легированных тройных соединений

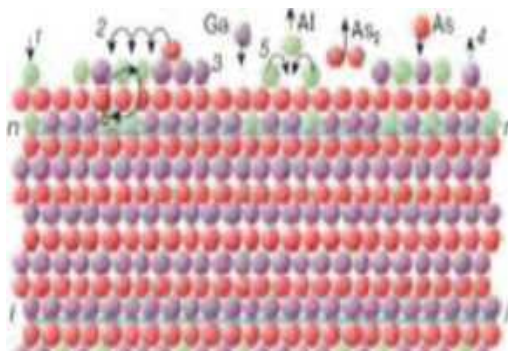


Рис. 15.7 — Процесс роста пленки

15.8.3 Самоорганизация и самосборка в нанотехнологиях

Самоорганизация — это процесс возникновения сложных упорядоченных структур из более простых. Среди различных перспективных подходов формирования наноструктур все большее значение приобретают нанотехнологии, использующие самоорганизацию. Предполагается, что самоорганизация позволит создавать наноструктуры из отдельных атомов как вышеупомянутая технология «снизу-вверх» [4, 15].

Одна из важнейших проблем, стоящих перед нанотехнологией — заставить молекулы группироваться определенным способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить новые материалы или устройства.

При определенных условиях микро- или нанообъекты сами начинают выстраиваться в виде упорядоченных структур. Противоречия с фундаментальными законами природы здесь нет — система в данном случае неизолированная, и на нанообъекты оказывается какое-то внешнее воздействие. Однако, в отличие от упомянутых методов, данное воздействие направлено не на конкретную частицу, а на все сразу. Вам не нужно выстраивать требуемую структуру вручную, помещая нанообъекты в требуемые точки пространства один за другим. Создаваемые условия таковы, что нанообъекты делают это сами и одновременно. Процессы, использующие создание таких особых условий, называются **процессами самосборки**, и уже сейчас они играют важнейшую роль во многих областях науки и техники.

Наночастицы способны самопроизвольно укладываться на поверхности твердых тел. Основными причинами такого «слипания» наночастиц являются различные силы, которые стремятся уменьшить общую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их поверхностную энергию.

Впервые упорядоченные массивы наночастиц золота диаметром ~ 4 нм были получены в 1995 году, а двумя месяцами позже удалось «уложить» монодисперсные пятина-

нометровые частицы селенида кадмия. Чем однороднее были исходные наночастицы, тем «правильнее» становилась их упаковка в массиве.

На сегодняшний день синтезированы двумерные и трехмерные организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, сплавов Fe-Pt, Au-Ag, наноструктур CdS/CdSe, CdSe/CdTe, Pt/Fe, Pd/Ni и т. д.

Кроме того, для анизотропных наночастиц удалось добиться формирования ориентационно-упорядоченных массивов. Однородные по размеру наночастицы можно «собрать» в пространственно-упорядоченные структуры, представляющие собой одномерные «нити», двумерные плотно упакованные слои, трехмерные массивы или «малые» кластеры. Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы внешнего воздействия на структуру.

Сегодня известны различные методы самосборки, позволяющие получать полезные упорядоченные структуры из микрочастиц. Для создания особых условий, при которых в конкретной системе происходит самосборка, могут быть использованы гравитационное, электрическое или магнитное поле, капиллярные силы, «игра» на смачиваемости-несмачиваемости компонентов системы и другие приемы. В настоящее время процессы самосборки начинают активно использоваться и в производстве. В частности, известная компания *Intel* внедряет процессы самосборки для создания компьютерных чипов нового поколения.

15.9 Вопросы для самоконтроля

1. Что такое нанокластеры?
2. Что такое фуллерены?
3. В каких условиях наблюдаются размерные эффекты в твердых телах?
4. Что представляют собой нанопористые вещества?
5. Какова структура самой тонкой пленки?
6. Что такое пленки Ленгмюра-Блоджетт?
7. С чем связаны уникальные механические свойства нанокристаллических материалов?
8. Какие группы известных веществ удалось получить в нанокристаллической форме при использовании методов коллоидной химии?
9. В чем сущность технологии литографии?
10. Что представляет собой фоторезист?
11. В чем сущность конденсационного метода получения наночастиц?
12. Какое явление лежит в основе технологии получения фуллеренов, углеродных трубок, нанокластеров и наночастиц различного размера?

13. В чем сущность эпитаксии?
14. Что изучает синергетика?
15. Какие существуют подходы в технологии при получении нанометровых объектов и изделий?
16. Какие примеры самоорганизующихся систем существуют в природе?

ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН, ПРИНЯТЫЕ В КНИГЕ

a	— ускорение
a_0 □	
— пе-	
риод	
кри-	
стал-	
liche-	
ской	
решет-	
ки	
B	— магнитная индукция
B_r	— остаточная магнитная индукция
$B_{\text{МАКС}}$	— максимальное значение магнитной индукции
C	— электрическая емкость, молярная теплоемкость
C_v	— молярная теплоемкость
c	— скорость электромагнитной волны в вакууме, удельная теплоемкость
D	— коэффициент диффузии носителей заряда, плотность
$\vec{D}$	— вектор электрического смещения
d	— плотность, пьезомодуль, ширина, диаметр
ДК ϵ	— барический коэффициент диэлектрической проницаемости
E	— напряженность электрического поля
$E_{\text{Ю}}$	— модуль Юнга
G	— модуль сдвига
Z_0	— волновое сопротивление диэлектрика
$E_{\text{ПР}}$	— электрическая прочность
e	— заряд электрона, мгновенное значение э. д. с.
e_L	— э. д. с. самоиндукции
F	— сила, функция распределения
$F(\mathcal{E})$	— функция распределения электронов по энергетическим состояниям, функция Ферми
F_0	— параметр зеркальности, характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности
$F_n(\mathcal{E})$	— вероятность заполнения энергетического уровня электроном
$F_p(\mathcal{E})$	— вероятность заполнения энергетического уровня дыркой
f	— частота
$f_{\text{кр}}$	— критическая частота
G_v	— проводимость объемная
G_s	— проводимость поверхностная
g_0	— скорость оптической генерации носителей заряда
H	— напряженность магнитного поля
H_c	— коэрцитивная сила
$H_{\text{СВ}}(0)$	— напряженность критического поля при температуре абсолютного нуля
$H_{\text{СВ}}$	— критическое значение напряженности магнитного поля
h	— постоянная Планка, толщина
I	— постоянное, эффективное значение тока
$I_{\text{СВ}}$	— критическое значение тока сверхпроводника
I_v	— объемный сквозной ток

I_S	— поверхностный сквозной ток
i	— мгновенное значение тока, круговой ток
J	— плотность тока
J_M	— намагниченность
$J_x(z)$	— функция распределения тока по сечению проводника
J_0	— плотность тока на поверхности проводника
$J_{\text{ПП}}$	— ток проводимости
$I_{\text{СМ}}$	— ток смещения
K	— константа магнитной анизотропии
K_f	— коэффициент перестройки частоты
K_μ	— коэффициент перестройки по магнитной проницаемости
K_Φ	— клирфактор
k	— постоянная Больцмана, волновое число
k_0	— коэффициент распределения
k_M	— магнитная восприимчивость
$k_{\text{УПП}}$	— коэффициент упругой связи
k_R	— коэффициент увеличения сопротивления цилиндрического провода
k_T	— коэффициент Томсона, зависящий от природы материала
L	— индуктивность, диффузионная длина
L_0	— число Лоренца
l	— орбитальное квантовое число, длина, расстояние
$\bar{l}_T$	— длина свободного пробега электронов, ограниченная тепловыми колебаниями кристаллической решетки
$\bar{l}_\Pi$	— длина свободного пробега, ограниченная рассеянием только на примесях
M	— магнитный момент, намагниченность (интенсивность намагничивания)
m	— масса (электрона), магнитное квантовое число
m_s	— спиновое квантовое число
N	— концентрация электронов в проводнике, число частиц, концентрация примесей, эффективная плотность состояний
$N_{\text{И}}$	— концентрация ионизированных примесей
N_Π	— число примесных атомов в единице объема
N_0	— число Авогадро
$N(\mathcal{E})$	— число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема
n	— главное квантовое число, концентрация электронов, показатель преломления, степень полимеризации
N_i	— равновесная концентрация электронов собственного полупроводника
P	— поляризованность, импульс, полные диэлектрические потери в участке изоляции
P_a	— диэлектрические потери (активная мощность)
P_d	— поляризованность дипольной поляризации
$\tilde{P}_d$	— комплексная амплитуда дипольной поляризованности
$\dot{P}_{\text{и}}$	— индуцированный электрический момент частицы линейных диэлектриков
p	— концентрация дырок, удельные потери, электрический (дипольный) момент,

	давление, пирозлектрический коэффициент
p_{Γ}	— удельные потери на гистерезис
p'_{Γ}	— мощность потерь на гистерезис на единицу массы при перемангничивании материала с частотой f
$p_{\text{в}}$	— удельные потери на вихревые токи
$p_{\text{д}}$	— дополнительные потери
$\dot{p}$	— поляризованность
p_l	— орбитальный механический момент количества движения
p_0	— равновесная концентрация дырок
p_i	— равновесной концентрации дырок собственного полупроводника
Q	— заряд, добротность
q	— элементарный заряд
R	— постоянная Ридберга, активное сопротивление, коэффициент отражения, универсальная газовая постоянная
R_s	сопротивление квадрата поверхности
R_v	— объемное сопротивление участка изоляции
R_s	— поверхностное сопротивление участка изоляции
R_H	— коэффициент Холла
$R_{\square}$	— сопротивление квадрата поверхности
r	— скорость рекомбинации, активное сопротивление, радиус
r_n	— радиус стационарных орбит электрона
S	— площадь (орбиты), сечение рассеяния носителей заряда
$S_{\text{э}}$	— эквивалентная площадь сечения проводника
S_n	— постоянная экранирования
T	— период обращения по орбите, температура,
$T_{\text{св}}$	— критическая температура перехода проводника в сверхпроводящее состояние
$\text{ТК}\epsilon$	температурный коэффициент диэлектрической проницаемости
t	— время
$\text{tg}\delta$	— тангенс угла потерь
$\text{tg}\delta_{\text{СКВ}}$	— тангенс угла потерь, обусловленных сквозным током
U	— разность потенциалов, электрическое напряжение
$U_{\text{пр}}$	— пробивное напряжение
u	— скорость теплового движения
u_F	— тепловая скорость быстрых электронов, обладающих энергией, близкой к энергии $\mathcal{E}_F$
V	— объем
v	— линейная скорость, скорость дрейфа, скорость движения свободных электронов в металле, скорость распространения электромагнитной волны в веществе, коэффициент Пуассона
$v_{\text{ср}}$	— средняя скорость упорядоченного движения электрона
x	— мольная (атомная) доля компонента, реактивное сопротивление, электроотрицательность, мера электроотрицательности атома
$\tilde{x}$	— комплексная амплитуда смещения частицы
Z	— относительный заряд ядра, номер элемента, добротность системы
α	— показатель поглощения, температурный коэффициент (индекс определяет величину), постоянная магнитодиэлектрика, коэффициент прямоугольности

$\alpha_p^{\text{спл}}$	— температурный коэффициент удельного электросопротивления сплава
α_μ	— относительный температурный коэффициент магнитной проницаемости
β	— коэффициент импульса
γ	— удельная проводимость
γ_l	— гиромагнитное отношение
Δ	— глубина проникновения поля в проводник
2Δ	— энергетическая щель у сверхпроводников
ΔE	— ширина запрещенной зоны полупроводников
$\Delta\mathcal{E}$	— ширина запрещенной зоны
$\Delta\mathcal{E}_a$	— энергия ионизации акцепторов
$\Delta\mathcal{E}_d$	— энергия ионизации доноров
$\Delta\gamma$	— фотопроводимость
ΔH	— ширина линии ферромагнитного резонанса
δ	— угол диэлектрических потерь
δ_m	— угол магнитных потерь
δ_B	— коэффициент потерь на вихревые токи, отнесенных к единице частоты
δ_Γ	— коэффициент потерь на гистерезис, отнесенных к единице напряженности поля
δ_d	— коэффициент дополнительных потерь
ε	— относительная диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon_{\text{н.ч}}$	— относительная диэлектрическая проницаемость на низких частотах
e_0	— электрическая постоянная
$\tilde{\varepsilon}$	— комплексная диэлектрическая проницаемость
ε''	— коэффициент диэлектрических потерь
η	— квантовый выход, коэффициент выпуклости кривой размагничивания, динамическая вязкость
θ	— объемная концентрация, характеристическая температура
λ	— длина волны
λ_s	— константа магнитострикции
λ_T	— электронная теплопроводность, удельная теплопроводность,
μ	— относительная магнитная проницаемость, подвижность носителей заряда
μ_l	— орбитальный магнитный момент
μ_B	— магнетон Бора
μ_0	— магнитная постоянная
μ_n	— начальная магнитная проницаемость
$\mu_{\text{макс}}$	— максимальная магнитная проницаемость
$\mu_{\text{диф}}$	— дифференциальная магнитная проницаемость
$\mu_{\text{и}}$	— импульсная магнитная проницаемость
$\mu_{\approx}$	— динамическая магнитная проницаемость
$\mu_{\text{обр}}$	— обратимая магнитная проницаемость
$\mu_{\text{п}}$	— амплитудная (полная) магнитная проницаемость
$\mu_{\text{мд}}$	— магнитная проницаемость магнитодиэлектрика
$\mu_{\text{мд, нач.}}$	— относительная начальная магнитная проницаемость магнитодиэлектрика
μ_T	— подвижность, ограниченная рассеянием носителей заряда только на тепловых колебаниях узлов решетки

$\mu_{\text{и}}$	— подвижность, ограниченная рассеянием носителей заряда только на ионизированных примесях
n	— частота
ρ	— удельное сопротивление
ρ_s	— удельное поверхностное сопротивление
$\rho_{\text{СПЛ}}$	— полное удельное электросопротивление сплава
$\rho_{\text{ОСТ}}$	— остаточное удельное электросопротивление сплава
ρ_{δ}	— удельное сопротивление с учетом размерных эффектов
$\rho_{\text{М}}$	— составляющая удельного электросопротивления за счет магнитного вклада, обусловленного беспорядком в системе спинов
σ	— механическое напряжение, предел прочности (индекс ставят в соответствии с видом деформации), коэффициент теплопередачи
τ	— время жизни носителей заряда
τ_0	— время свободного пробега носителей заряда, время релаксации (постоянная времени)
τ_F	— время свободного пробега быстрых электронов
φ	— угол сдвига фаз, коэффициент сопротивления по давлению, потенциал
φ_F	— электрохимический потенциал
χ	— работа выхода электрона, диэлектрическая восприимчивость
ω	— угловая частота
ω_p	— угловая частота релаксации диэлектрика
Π	— периметр, коэффициент влагопроницаемости
Φ	— магнитный поток
$\mathcal{E}$	— энергия
$\mathcal{E}_F$	— энергия (уровень) Ферми
$\mathcal{E}_{\text{УПР}}$	— потенциальная энергия атома, отклоненного на расстояние Δa от узла кристаллической решетки
$\mathcal{E}_n$	— энергетические уровни электронов
$\mathcal{E}_{\text{и}}$	— энергия ионизация
$\mathcal{E}_{\text{с}}$	— энергия сродства к электрону

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ**А**

Активированные флюсы 78

Алюмель 65

Антикоррозийные флюсы 78

Антиферромагнетики 82

Арсенид галлия 162

Б

Бескислотные флюсы 78

В

Вектор электрического смещения 110

Вещества нанопористые 184

Время жизни 162

Г

Гальваническая пара 62

Гетероструктура 185

Гиромагнитное отношение 16

Главное квантовое число 16

Д

Дефекты

— в строении кристаллических тел 29

— динамические 29

— решетки 119

— статические 29

— структуры 29

Дипольная поляризация 112

Дисперсия

— диэлектрическая 114

— резонансная 114

— релаксационная 114

Диффузионная длина 162, 163

Диэлектрическая восприимчивость 109

Домены полосовые цилиндрические магнитные 106

Домены 83, 141

З

Закон

— Видемана-Франца 35

— Нордгейма 43

— сохранения импульса 160

И

Индексы Миллера 27

Индукция насыщения 84

Остаточная индукция 84

Интенсивность поляризации 109

Ионная

— поляризация 112

— проводимость 120

К

Керметы 80

Ковалентная связь 23

Контактолы 79

Копель 66

Коэрцитивная сила H_c 84, 142

Критическая частота 94

Л

Литография 186, 187

Ловушки захвата 119

М

Магнитодиэлектрики 97

Магнитная проницаемость

— абсолютная 85

— импульсная 85

— максимальная 85

— начальная 85

— нормальная 85

— относительная 85

Магнитные домены 83

Магнитное квантовое число 18

Межмолекулярная связь 26

Металлическая связь 25

Миграционная поляризация 113

Н

Намагниченность 82

Нанодисперсия 185

Нанокластеры 183

Нанокристаллические материалы 185

Наноматериалы 182

Кристаллы нанометрического диапазона 186

Нанопористые вещества 184

Наносистемы 183

Наноструктурированные

— пленки 185

— поверхности 185

Нанотела 20

Нанотехнологии 182

Нанотрубки 183, 184

Нанохимия 20

Нихром 64

Наночастицы 183

О

Орбитальное квантовое число 17

Орбитальный магнитный момент 15

Орбитальный механический момент количества движения 16

Относительная диэлектрическая проницаемость 110

Относительный температурный коэффициент магнитной проницаемости 96

П

Парамагнетики 82

Пиролитический углерод 79

Платинородий 55, 66

Поляризованность 109

Потери

— на электропроводность 123

— релаксационные 124

— дополнительные 87

— удельные 86, 91, 122

Правило

— Маттиссена 38, 48

— Хунда 19

Примесный полупроводник 153

Принцип Паули 18

Пробой

— газов 128

— диэлектриков 130

— жидкостей 129

— ионизационный 132

— поверхностный 132

— тепловой 131

— электрический 130

Р

Размерный эффект 47

С

Самоорганизация 189

Сверхчувствительные спектральные методы 20

Связанные заряды 109

Сегнетоэлектрики 141

Скин-эффект 44

Скорость

— генерации 159

— рекомбинации 159

Собственный полупроводник 150

Сопротивление квадрата поверхности 46

Специальные манипуляторы 20

Спиновое квантовое число 18

Средняя длина свободного пробега 33

Средняя скорость теплового движения электрона 33

Статистика Максвелла-Больцмана 151

Стеклоуглерод 79

Стекло 138

Т

Тангенс угла потерь 95

Температура Курнакова 44

Температурный коэффициент

— диэлектрической проницаемости 114

— магнитной проницаемости 96

— удельного сопротивления 41

Термопара 54

Ток

— абсорбции 119

— объемный сквозной 118

— поверхностный сквозной 118

— смещения 119

— утечки 118

Точка

— Кюри 83

— Кюри-Вейсса 82

У

Углеродистые материалы 78

Угол диэлектрических потерь 121

Удельная активная проводимость диэлектрика 121

Удельная электрическая проводимость материала 34

Удельные потери 122

Узел кристаллической решетки 33

Уровень Ферми 36, 152

Ф

Фазовращатель 103

Ферромагнетики 82

Ферритовый вкладыш 103

Ферромагнетики 82

Фононы 30, 161

Формула

— К. Лихтенеккера 116

— Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшица 115

Фотопроводимость 133, 163

Фоторезист 187

Фоторезистор 180

Фоточувствительность 163

Фуллерены 184

Функция

— вероятности для дырок 151

— вероятности для электронов 151

— Ферми 35, 36

Х

Химические связи 22

Хромель 65

Ц

Циркулятор 103

Ч

Число Авогадро 34

Э

Электрический диполь 111

Электрон-вольт 51

Электронная

— микроскопия 20

— поляризация 111

Энергия

— ионизации 25, 155

— ионизации акцептора 154

— ионизации донора 154

— сродства к электрону 25

— Ферми 36

Эпитаксия 187, 188

Эффект

— Зеебека 54

— Пельтье 55

— Томсона 56

— Фарадея 104, 106

Эффективная

— плотность состояний в валентной зоне 152

— плотность состояний в зоне проводимости 152

Я

Явление поляризации 109

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии / Б.В. Некрасов. — М.: Госхимиздат, Высш. шк., 1961. — 973 с.
2. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский. — М.: Высш. шк., 1986. — 367 с.
3. Яворский Б.М. Курс физики / Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. — М.: Высш. шк., 1972. — 536 с.
4. Хартманн У. Очарование нанотехнологии: [пер. с нем.] / У. Хартманн. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2008. — 173 с.
5. Пасынков В.В. Материалы электронной техники: учеб. для студ. вузов по спец. «Полупроводники и диэлектрики», «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы»/ В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. — Учеб. для студ. вузов по сп. «Полупроводники и диэлектрики», Полупроводниковые и микроэлектронные приборы». — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1986. — 367 с.
6. Электрорадиоматериалы: учеб. пособие / Б.М. Тареев, Н.В. Коротков, В.М. Петров, А.А. Преображенский; под ред. Б.М. Тареева: учеб. пособие студентов втузов. — М.: Высш. шк., 1978. — 336 с.
7. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. / под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. — М.: Энергия, 1974. — Т. 1 и Т 2; 1976. — Т 3.
8. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. — Л.: Энергия, 1977. — 352 с.
9. Яманов С.А. Химия и электрорадиоматериалы / С.А. Яманов. — М.: Высш. шк., 1970. — 400 с.
10. Грабовский Р.И. Курс физики / Р.И. Грабовский. — М.: Высш. шк., 1966. — 527 с.
11. Шубин А.С. Курс общей физики / А.С. Шубин. — М.: Высш. шк., 1969. — 574 с.
12. Рейнбот Г. Магнитные материалы и их применение / Г. Рейнбот; под. ред. А.А. Преображенского. — Л.: «Энергия», 1974. — 383 с.
13. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский. — М.: Высш. шк., 1976. — 336 с.
14. Фистуль Б.И. Введение в физику полупроводников / Б.И. Фистуль. — М.: Высш. шк., 1975. — 298 с.
15. Рыбалкина М.Н. Нанотехнологии для всех / М.Н. Рыбалкина. — М.: *Nanotech-*

Учебное пособие

Трушкин Александр Николаевич

ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОРАДИОМАТЕРИАЛЫ

Навчальний посібник

Трушкін Олександр Миколайович

ХІМІЯ І ЕЛЕКТРОРАДІОМАТЕРІАЛИ

(російською мовою)

Коректор Л.П. Светлих
Нормоконтролер І.О.Черевкова
Комп'ютерне складання та верстання О.М. Трушкін

Підп. до друку 28.05.2013. Формат 89 × 124/16. Ум. друк. арк. 25,63. Тираж 300 пр. Зам. №
Видавець та виготовлювач — Севастопольський національний технічний університет
Адреса: вул. Університетська, 33, м. Севастополь, 99053
тел. (0692) 435-210; 435-019. E-mail: root@sevgtu.sebastopol.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1272 від 17.03.2003 р.

