

МОСКОВСКИЙ
АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Л.Г.ПЕТРОВА, М.А.ПОТАПОВ,
О.В.ЧУДИНА

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Утверждено
в качестве учебного пособия
редсоветом МАДИ (ГТУ)

МОСКВА 2008

УДК 621.3 - 03
ББК 31.2 - 3*3,1

Петрова Л.Г., Потапов М.А., Чудина О.В. Электротехнические материалы: Учебное пособие / МАДИ (ГТУ). – М., 2008. - 198 с.

Рецензенты: зав. кафедрой автоматизации производственных процессов МАДИ(ГТУ), д-р техн. наук, проф.
В.А.Воробьев;

профессор кафедры металловедения и термообработки МАДИ(ГТУ), д-р хим. наук
Д.П.Шашков

Учебное пособие содержит основные сведения об электротехнических материалах, применяемых в современном машиностроении, электротехнике и радиоэлектронике. Дана общая характеристика основных групп электротехнических материалов: проводников, диэлектриков, полупроводников, магнитных материалов, материалов с особыми свойствами теплового расширения и особыми упругими свойствами. По каждой группе материалов рассмотрена физическая сущность явлений, происходящих в материалах при их взаимодействии с электромагнитным полем, даны основные электрофизические характеристики материалов и определено влияние на них различных факторов, технологии получения материалов и их применение в электротехнических и радиоэлектронных устройствах, элементах автоматики и приборах.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров по специальностям «Электрооборудование автомобилей и тракторов» и «Автоматизация технологических процессов и производств».

© Московский автомобильно-дорожный институт
(государственный технический университет), 2008

ВЕДЕНИЕ

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и использованием новых материалов. Совершенствование применяемых материалов является необходимым условием успешного развития любой отрасли техники. В полной мере это относится к таким техническим отраслям, как электротехника и радиоэлектроника, для которых именно качество материалов становится ключом к разработке сложных инженерных решений и созданию новейшей электронной аппаратуры. Применяемые в этих областях металлические и неметаллические материалы обладают особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, свойствами теплового расширения и т.д. Знание свойств материалов и объективных закономерностей зависимости этих свойств от физической природы, структуры, состава, технологических и эксплуатационных факторов позволяет специалисту не только грамотно выбирать материал при проектировании электротехнических устройств, но и грамотно эксплуатировать их.

История целенаправленного применения специализированных материалов для электротехники началась в 1802 г. при создании академиком В.В.Петровым в качестве источника электрической энергии большой гальванической батареи. В 1832 г. русский ученый П.Л.Шиллинг в опытах по созданию электромагнитного телеграфа использовал в качестве изоляции пленку, пропитанную воском, каучук и шелковую пряжу. В 1872 г. изобретатель А.Н.Лодыгин создал первую угольную лампу накаливания, а инженер П.Н.Яблочков в 1876 г. изобрел электрическую «свечу». В этих изобретениях были использованы проводники, электрическая изоляция и магнитные материалы, которые были объединены в большую группу электротехнических материалов.

Наука об электротехнических материалах приобретала все большее значение по мере развития радиотехники, в частности, с изобретением радио великим русским ученым А.С.Поповым.

Электротехническое материаловедение базируется на основах классического материаловедения, для которого исключительным вкладом явилось открытие Д.И.Менделеевым (1834-1907) периоди-

ческой системы элементов, ставшей теоретическим фундаментом для развития физики и химии материалов.

Значительное место среди электротехнических материалов занимают металлы и сплавы. Большой вклад в развитие отечественного металловедения внесли русские и советские ученые Д.К.Чернов, В.С.Курнаков, С.С.Штейнберг, Н.А.Минкевич, Г.В.Курдюмов, А.М.Бочвар, А.А.Бочвар, В.Д.Садовский, И.И.Сидорин, Ю.М.Лахтин.

С разработкой пластмасс, синтетических смол и других полимерных материалов группа электротехнических материалов значительно расширилась. Создание этих материалов связано с развитием химии высокомолекулярных соединений, основы которой были заложены выдающимся русским ученым А.М.Бутлеровым. В разработку таких неорганических материалов, как стекла и керамика, внесли вклад советские ученые В.А.Каргин, К.А.Андрианов, Н.П.Богородицкий. Благодаря фундаментальным исследованиям в области ферромагнетизма Н.С.Акулова, С.В.Вонсовского, существенно увеличился спектр магнитных материалов различного назначения. Работы академика А.Ф.Иоффе позволили разработать новый класс полупроводниковых материалов.

Существенный скачок в разработке материалов был связан с увеличивающимися потребностями радиоэлектроники в послевоенные 40-50-е годы прошлого века. Собираемая из множества деталей электронная аппаратура была громоздкой и тяжелой. Плотность монтажа среднего телевизора составляла 0,05 деталей на 1 см^2 , а надежность электронной аппаратуры была невысока. Техническая задача сокращения размеров и массы аппаратуры, увеличения ее надежности и долговечности логически привела к интенсивному развитию микроэлектроники, которая основана на минимизации энергетических процессов в электронных схемах, что потребовало разработки новой элементной базы и технологий.

В настоящее время с использованием планарной технологии формирования интегральных схем на подложке в 1 см^2 удается разместить до 600 тысяч функциональных элементов.

Достижения последних лет в области разработки новых электротехнических материалов весьма значительны. Для их изготовления применяют разнообразные методы химического синтеза, искус-

ственного выращивания монокристаллов, нанесения тонких пленок (высокопроводящих, резистивных и магнитных) на подложку, способы глубокой очистки от примесей, ионно-плазменную обработку, воздействие на материалы электромагнитным полем, ионизирующими излучениями и т.д.

На основе современных электротехнических материалов изготавливаются принципиально новые электротехнические и радиоэлектронные устройства: многочисленные полупроводниковые приборы, твердые схемы, нелинейные конденсаторы и резисторы с параметрами, регулируемые бесконтактными способами, выпрямители, усилители, стабилизаторы тока и напряжения, преобразователи энергии, устройства для хранения и считывания информации; квантовые генераторы, усилители-лазеры, жидкие кристаллы, ферритные устройства для управления электромагнитной энергией СВЧ, датчики ЭДС Холла, термоэлектрические генераторы с высоким КПД, аппаратура голографии и многие другие аппараты и приборы новой техники.

В учебном пособии рассмотрены основные группы электротехнических материалов: проводники, диэлектрики, полупроводники и магнитные материалы, а также материалы с особыми свойствами теплового расширения и особыми упругими свойствами. По каждой группе материалов рассмотрены: физическая сущность явлений, происходящих в материалах при взаимодействии с электромагнитным полем, основные электрофизические характеристики материалов и влияние на них различных факторов, особенности технологии получения материалов и их применение в электротехнических и радиоэлектронных устройствах, элементах автоматики и приборах.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

1.1. Классификация материалов по применению

Материалы, применяемые в электронной технике, принято классифицировать на электротехнические, конструкционные и материалы специального назначения. **Электротехническими** называют материалы, обладающие особыми свойствами по отношению к электромагнитному полю. К ним относятся: проводники, диэлектрики, полупроводники и магнитные материалы.

Проводники - это материалы с сильно выраженной электропроводностью. По применению их делят на материалы высокой проводимости (для проводов различного назначения, токопроводящих деталей, электрических контактов) и материалы высокого сопротивления (для резисторов и нагревательных элементов).

Диэлектрики - это материалы, способные поляризоваться и сохранять электростатическое поле. По применению различают пассивные диэлектрики (электроизоляционные) и активные диэлектрики (сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и др.), свойствами которых можно управлять внешним энергетическим воздействием.

Полупроводники - это материалы с сильной зависимостью электропроводности от концентрации и вида примесей, дефектов структуры и внешних энергетических воздействий (температуры, электромагнитных полей, освещенности и т.д.).

По отношению к магнитному полю большинство электротехнических материалов - немагнитные либо слабомагнитные вещества. Существует особая группа материалов, проявляющих сильные магнитные свойства.

Магнитные материалы способны сильно намагничиваться во внешнем магнитном поле. По особенностям процесса намагничивания, связанным с их строением, они делятся на ферромагнетики и ферримагнетики (ферриты). Различают магнитомягкие и магнитотвердые материалы. **Магнитомягкие** материалы легко перемагничиваются. Их применяют в электромагнитах и переменных магнитных полях в качестве сердечников трансформаторов, магнитопро-

водов электрических машин, реле и т.д. **Магнитотвердые** материалы трудно размагничиваются, обладают большим запасом магнитной энергии; их используют для изготовления постоянных магнитов и устройств для записи и хранения информации.

Основной характеристикой электротехнических материалов является **удельная электропроводность** - γ , Сименс/м, как коэффициент пропорциональности между плотностью тока j (А/м²) и напряженностью электрического поля E (В/м) в законе Ома

$$j = \gamma \cdot E. \quad (1.1)$$

Удельная электропроводность зависит только от свойств материала. Этой характеристикой обычно пользуются в теории. На практике, для оценки электропроводности материалов и систем более широко используется обратная величина - **удельное электрическое сопротивление** - ρ , Ом·м,

$$\rho = \frac{1}{\gamma}. \quad (1.2)$$

Для основных групп электротехнических материалов значение ρ составляет:

- проводники - $\rho < 10^{-5}$ Ом·м;
- диэлектрики - $\rho > 10^8$ (до 10^{16}) Ом·м;
- полупроводники - $\rho = 10^{-5} \dots 10^8$ Ом·м.

Что касается магнитных материалов, по величине удельной проводимости (удельному сопротивлению) они могут быть проводниками, полупроводниками или диэлектриками.

Среди материалов, применяемых в электротехнических устройствах и приборах, особое место занимают **сплавы с высокими упругими свойствами**, которые применяются для упругих элементов (токопроводящие пружины, подвески, растяжки, мембраны и т.д.), и **сплавы с особыми свойствами теплового расширения** (сплавы инварного типа). Различают сплавы с минимальным коэффициентом линейного расширения, предназначенные для деталей приборов с повышенными требованиями постоянства линейных размеров при изменении температуры, и сплавы с заданным коэффици-

ентом линейного расширения - для создания вакуумплотных спаев с другими материалами (стеклом, керамикой и т.д.).

1.2. Основы зонной теории твердого тела

Зонная теория является основой современных представлений о процессах, происходящих в твердом кристаллическом веществе при воздействии на него электромагнитного поля. Она рассматривает движение валентных электронов в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки с учетом корпускулярно-волновых свойств элементарных частиц.

В квантовой теории движение электронов описывается волновой функцией, и разрешенными орбитами для электронов изолированного атома являются только те, на длине волны которых ($2\pi r$) укладывается целое число волн де Бройля λ : $2\pi r = n \cdot \lambda$, $n = 1, 2, 3 \dots$. Длина волны де Бройля составляет

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot u} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot \mathcal{E}}}, \text{ [м]}, \quad (1.3)$$

где m_e - масса электрона; h - постоянная Планка; u - тепловая скорость движения свободных электронов, м/с; $\mathcal{E} = \frac{m_e \cdot u^2}{2}$ - кинетическая энергия электронов.

Исходя из этого постулата, можно определить радиус разрешенных орбит и соответствующие им энергетические уровни электронов. Таким образом, изолированный атом имеет **дискретный энергетический спектр**: электроны занимают определенные энергетические уровни. Некоторые из них электроны занимают в нормальном невозбужденном состоянии атома, на более высоких энергетических уровнях электроны могут находиться в возбужденном состоянии при внешнем энергетическом воздействии. После прекращения энергетического воздействия электроны возвращаются на более низкие энергетические уровни. Переход электронов с одних энергетических уровней на другие происходит дискретно и

сопровождается поглощением, либо выделением квантов энергии (рис. 1).

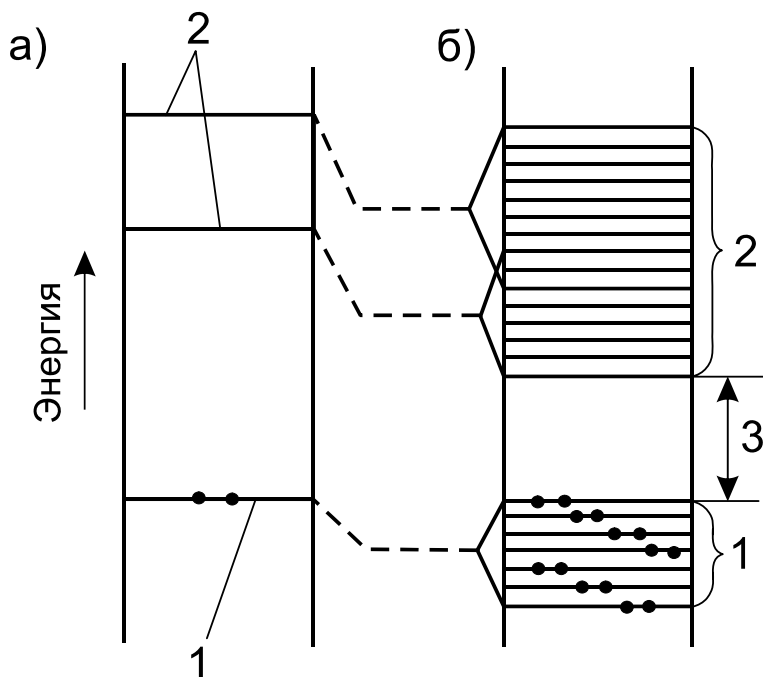


Рис. 1. Схема энергетических уровней: а - атома: 1 - уровень невозбужденного атома, 2 - уровни возбужденного атома; б - твердого тела: 1 - валентная зона (заполнена электронами), 2 - зона проводимости (зона свободных энергетических уровней), 3 - запрещенная зона

В кристалле между соседними атомами возникают силы **обменного взаимодействия**, что приводит к перекрытию электронных оболочек и обобществлению электронов. Обобществленные валентные электроны любого вещества могут свободно перемещаться без затраты энергии от атома к атому по всему кристаллу путем обмена (туннельный переход). Вследствие обменного взаимодействия дискретные энергетические уровни изолированных атомов в кристалле расщепляются, образуя **энергетические зоны**. Разрешенные энергетические зоны разделены запрещенными интервалами энергии.

Количество энергетических уровней, составляющих энергетическую зону, определяется числом атомов в твердом теле. Если в 1см^3 кристалла содержится $10^{22} \dots 10^{23}$ атомов, а ширина зоны в среднем составляет 1 эВ (электронвольт), то уровни в зоне отстоят друг от друга на $10^{-22} \dots 10^{-23}$ эВ. Это означает, что энергетическая зона характеризуется квазинепрерывным спектром, и достаточно

малейшего энергетического воздействия, чтобы вызвать переход электронов с одного уровня на другой при наличии там свободных состояний. Внутренние электронные оболочки изолированных атомов, как правило, заполнены электронами, соответствующие им энергетические зоны также оказываются заполненными. Самую внешнюю из заполненных электронами зон называют **валентной зоной**. Ближайшую к валентной разрешенную зону свободных энергетических уровней называют **зоной проводимости**. Валентная зона и зона проводимости отделены друг от друга **запрещенной зоной** - энергетическим барьером, $\Delta\mathcal{E}$ (рис. 1).

Принципиальное отличие проводниковых материалов от диэлектриков и полупроводников заключается в различной реакции на внешнее электрическое поле, что иллюстрируют энергетические диаграммы (рис. 2).

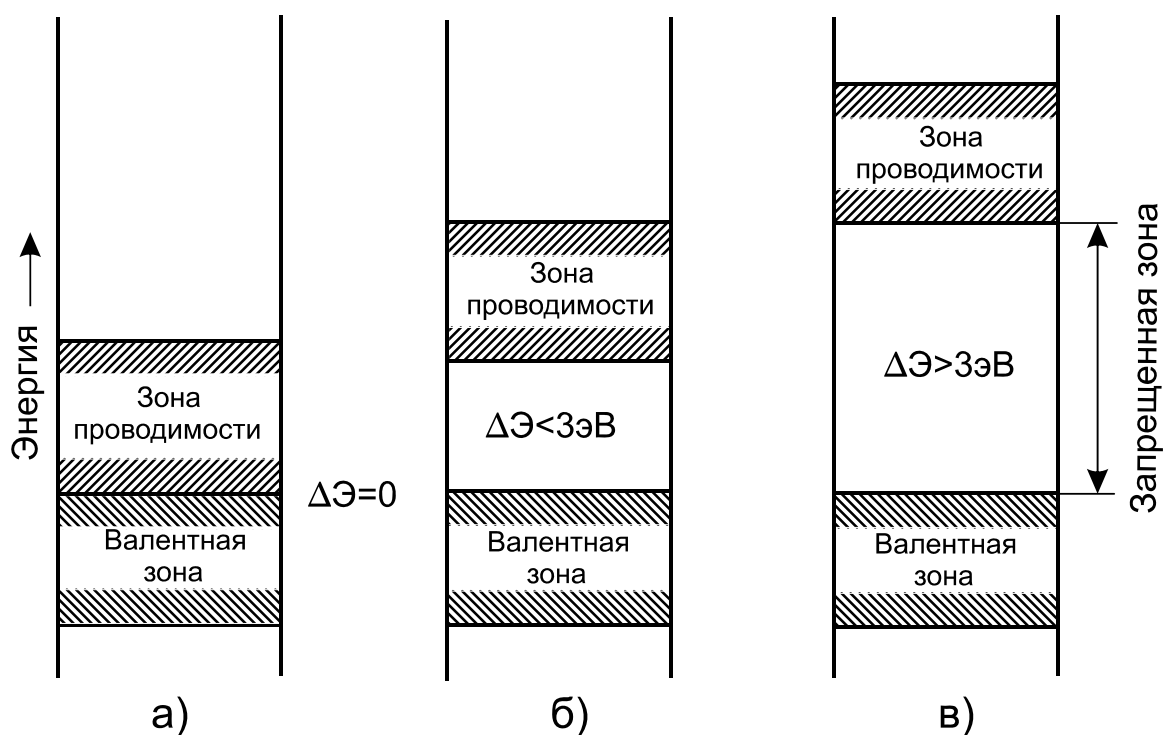


Рис. 2. Схема энергетических зон: а - проводника, б - полупроводника, в - диэлектрика

В проводниках (металлах) зона проводимости вплотную примыкает к валентной зоне ($\Delta\mathcal{E} = 0$). Валентная зона не полностью заполнена электронами, имеются свободные энергетические подуровни, которые с зоной проводимости образуют энергетический спектр свободных уровней (рис. 2,а). В электрическом поле добавочная

энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега ($10^{-8} \dots 10^{-4}$ эВ), намного превосходит энергетический интервал между уровнями в зоне ($10^{-22} \dots 10^{-23}$ эВ), и электроны переходят на ближайшие свободные уровни, создавая упорядоченное движение (электрический ток). Этим объясняется высокая проводимость металлических материалов.

В полупроводниках и диэлектриках валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной $\Delta\mathcal{E}$ (рис. 2,б,в). При температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, свободных энергетических уровней нет. Электроны полностью заполненной валентной зоны не могут принимать участие в создании электрического тока - зона проводимости абсолютно свободна. Для создания электрического тока необходимо часть валентных электронов перебросить из валентной зоны в зону проводимости, но энергии электрического поля недостаточно для преодоления энергетического барьера $\Delta\mathcal{E}$. Нужны дополнительные энергетические воздействия, например, нагрев, так как при комнатной температуре энергия валентных электронов за счет теплового движения составляет порядка 0,04 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны.

Различие между полупроводниками и диэлектриками заключается в ширине запрещенной зоны. Условно к полупроводникам относят вещества с запрещенной зоной $\Delta\mathcal{E} < 3$ эВ. В полупроводниках переход электронов в зону проводимости может быть осуществлен путем тепловых, электромагнитных и иных воздействий, либо обеспечить проводимость с помощью атомов примеси.

В диэлектриках ширина запрещенной зоны настолько велика ($\Delta\mathcal{E}$ от 3 до 10 эВ), что энергии внешних возбуждающих воздействий недостаточно для перехода электронов в зону проводимости. Это означает, что электронная проводимость в них не играет определяющей роли.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите классификацию электротехнических материалов по применению.

2. Какова основная характеристика электропроводности материалов?
3. Охарактеризуйте области применения материалов с особыми физическими свойствами.
4. Опишите зонное строение твердых тел.
5. В чем различие энергетических диаграмм для проводников, полупроводников и диэлектриков?
6. Объясните на основе зонной теории возникновение высокой электропроводности в проводниках.

2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Свойства проводниковых материалов

Проводниковые свойства проявляют металлы, металлические сплавы, графит (модификация углерода) и электролиты. Металлы относятся к проводникам с электронной проводимостью. В электролитах (растворы кислот, солей, щелочей) перенос электрических зарядов осуществляют ионы.

2.1.1. Физическая природа электропроводности металлов

Металлы имеют кристаллическое строение: в узлах кристаллической решетки находятся положительно заряженные ионы, окруженные коллективизированными электронами (электронным газом).

Современные представления об электронном строении металлов, распределении электронов по энергетическим состояниям, их взаимодействии с другими элементарными частицами и кристаллической решеткой дает квантовая теория, основы которой были разработаны советским ученым Я.И.Френкелем и немецким физиком А.Зоммерфельдом.

Свободные электроны хаотически перемещаются по кристаллу со средней тепловой скоростью $u = 10^5$ м/с. В электрическом поле напряженностью E электроны получают добавочную скорость упорядоченного движения v - скорость дрейфа, благодаря чему и возникает электрический ток. Плотность тока зависит от скорости дрейфа, заряда электрона e и концентрации свободных электронов n .

$$j = e \cdot n \cdot v. \quad (2.1)$$

Скорость дрейфа в реальных условиях существенно меньше скорости теплового движения электронов $v \ll u$. Так, в медном проводнике при плотности тока $j = 1$ А/мм² скорость дрейфа составляет $v = 1 \cdot 10^{-4}$ м/с.

За время τ между столкновениями с узлами кристаллической решетки на длине свободного пробега l , электроны, двигаясь с уско-

рением $a = \frac{e \cdot E}{m_e}$, приобретают скорость дрейфа:

$$v = a \cdot \tau = \frac{e \cdot E}{m_e} \cdot \frac{l}{u}. \quad (2.2)$$

Приравнивая аналитическое выражение закона Ома (1.1) к выражению (2.1) с учетом (2.2), получим формулу для удельной проводимости

$$\gamma = \frac{e^2 \cdot n \cdot l}{m_e \cdot u}. \quad (2.3)$$

Выразим произведение $m_e \cdot u$ через концентрацию свободных электронов, используя квантовую статистику, базирующуюся на принципе Паули, согласно которому в каждом энергетическом состоянии может находиться только один электрон, а на каждом энергетическом уровне - не более двух (с антипараллельными спинами). Тогда при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) половина из общего числа свободных электронов в кристалле ($n/2$) займет наиболее низкие энергетические уровни.

В квантовой теории вероятность заполнения электронами энергетических состояний с энергией уровня \mathcal{E} определяется функцией Ферми

$$F(\mathcal{E}) = \left[1 + \exp \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT} \right]^{-1}, \quad (2.4)$$

где \mathcal{E}_F - энергия Ферми, т.е. максимальная энергия, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля.

Из формулы (2.4) следует, что при $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$, вероятность заполнения электронами уровня Ферми равна 0,5. Энергия Ферми для большинства металлов составляет от 3 до 15 эВ. Уровни, расположенные ниже уровня Ферми ($\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$), с вероятностью $>0,5$ заполнены электронами, а уровни, лежащие выше уровня Ферми ($\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$), с такой же вероятностью свободны от электронов.

В соответствии с квантовой статистикой Ферми-Дирака концентрация свободных электронов в металле определяется путем интег-

рирования по всем заполненным энергетическим состояниям, что дает следующее выражение

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e}{h^2} \mathcal{E}_F \right)^{3/2}. \quad (2.5)$$

Выразив из этого соотношения значение энергии Ферми через концентрацию электронов и, учитывая, что $\mathcal{E}_F = m_e \cdot u^2 / 2$, получим

$$m_e u = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \cdot n^{1/3} \cdot h.$$

Подставляя $m_e u$ в формулу (2.3), найдем выражение для удельной проводимости металлов

$$\gamma = \frac{e^2 n^{2/3} l}{h} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3}. \quad (2.6)$$

Концентрация свободных электронов в чистых металлах, характер их распределения по энергиям и энергия Ферми с повышением температуры почти не изменяются. Например, при нагреве серебра от 0 до 1000 К энергия Ферми уменьшается лишь на 0,2%. Такие малые изменения в широком температурном диапазоне можно не учитывать. Следовательно, формула (2.6) справедлива при любой температуре. Поэтому электропроводность металла определяется, в основном, средней длиной свободного пробега электронов, которая зависит от электронного строения атомов и типа кристаллической решетки. Длина свободного пробега для некоторых металлов дана в табл. 1.

Таблица 1

*Длина свободного пробега электронов
в некоторых металлах при 0°С*

Металл	Ag	Cu	Au	K	Na	Li	Fe	Ni
Тип КР	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ГЦК
l , нм	57	42	41	37	35	11	22	13,3

Наибольшая длина свободного пробега наблюдается в металлах с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой (Ag, Cu, Au), которые и являются лучшими проводниками.

Переходные металлы (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, V, Zr, Nb, Mo, W, Hf, Ta, Re, Pt и др.) имеют меньшую электропроводность, что связано с их специфическим электронным строением. В этих элементах внутренние d - или f -оболочки неполностью заполнены электронами. В электрическом поле часть валентных электронов из внешней s -оболочки переходят на свободные уровни внутренних оболочек, что приводит к уменьшению числа свободных электронов, участвующих в проводимости.

Особенности электронного строения переходных металлов являются причиной многих их специфических свойств: тепловых, магнитных, склонности к полиморфизму, переменной валентности и др.

И в заключение, у чистых металлов при нагреве средняя энергия электронов практически остается без изменения, что свидетельствует о малой теплоемкости электронного газа.

2.1.2. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов

Рассмотрим движение свободных электронов в виде плоских электронных волн, длина которых λ определяется соотношением де Бройля (1.3). Такая электронная волна распространяется в строго периодическом потенциальном поле без рассеяния энергии. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю.

Причинами рассеяния электронов в реальных металлах, создающего электрическое сопротивление, являются:

- тепловые колебания узлов кристаллической решетки (ρ_T - тепловая составляющая электрического сопротивления);
- примеси и дефекты структуры ($\rho_{ост}$ - составляющая ρ , обусловленная нетепловыми факторами).

Известно, что эффективное рассеяние энергии электронов происходит в том случае, если размер рассеивающих центров (дефектов) превышает $1/4$ длины волны. В металлах энергия электронов

проводимости составляет 3...15 эВ, этой энергии соответствует длина электронной волны $\lambda = 0,3...0,7\text{нм}$. Поэтому любые микронеоднородности и несовершенства кристаллического строения вызывают снижение проводимости.

Итак, удельное сопротивление реальных металлов представляет собой сумму двух составляющих:

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}} \quad (2.7)$$

Относительное изменение удельного сопротивления металлов при изменении температуры характеризует **температурный коэффициент удельного сопротивления**:

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (2.8)$$

Металлы имеют положительное значение α_ρ , т.е. с ростом температуры ρ увеличивается, что связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний узлов кристаллической решетки. Причем удельное сопротивление растет пропорционально температуре. Однако линейная зависимость $\rho(T)$ нарушается при низких температурах из-за снижения амплитуды и частоты тепловых колебаний атомов. Максимальная частота тепловых колебаний определяет характеристическую температуру - температуру Дебая ($\theta_D \approx 400 \text{ K}$)

$$\theta_D = \frac{h \cdot \nu_{\text{max}}}{k} \quad (2.9)$$

где h - постоянная Планка; k - постоянная Больцмана.

Температурная зависимость удельного сопротивления металлов приведена на рис. 3. В области сверхнизких температур, близких к абсолютному нулю, значение ρ практически не зависит от температуры (участок I) и определяется остаточным сопротивлением $\rho_{\text{ост}}$. В этой области у некоторых металлов наблюдается состояние **сверхпроводимости** ($T_{\text{св}}$ - критическая температура сверхпроводимости). В узкой переходной области II (до температуры θ_D) удельное сопротивление растет по степенной зависимо-

сти $\rho \sim T^n$. Экспериментально установлено, что линейная зависимость $\rho(T)$ справедлива от $T = 2/3 \theta_D$ и сохраняется у большинства металлов вплоть до температуры плавления. В области линейной зависимости (III) удельное электрическое сопротивление определяется по формуле

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_\rho (T - T_0)], \quad (2.10)$$

где ρ_0 - удельное сопротивление при начальной температуре (например, при комнатной $T_0 = 293$ К).

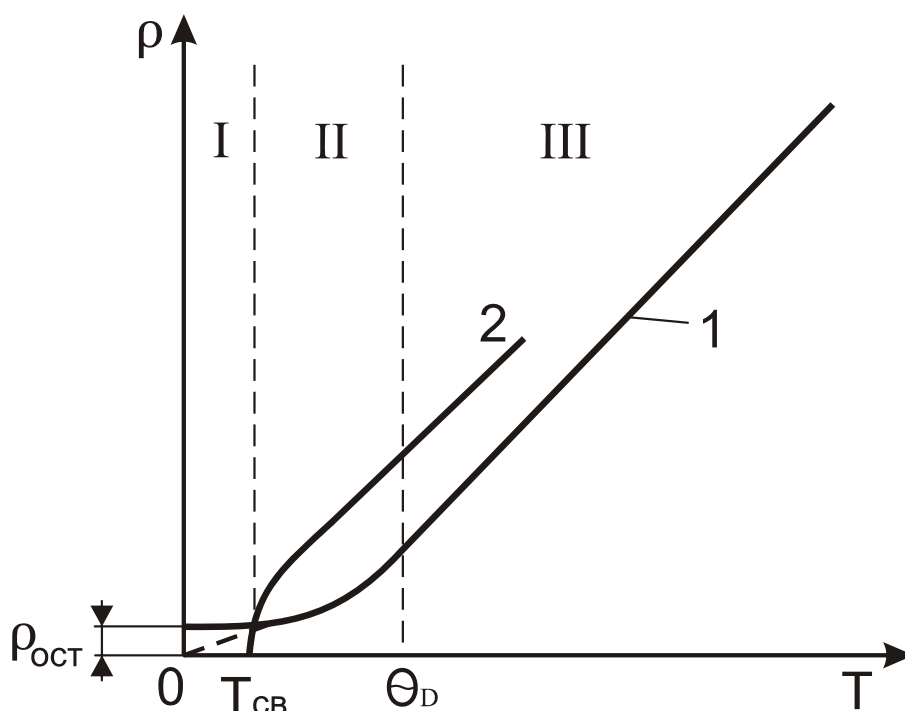


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления металла (1) и сверхпроводника (2)

При переходе из твердого состояния в жидкое у большинства металлов наблюдается резкое увеличение удельного сопротивления (в 1,5...2 раза), связанное с нарушением ближнего порядка в расположении атомов. Исключение составляют висмут, сурьма, галлий, объем которых при плавлении уменьшается, что сопровождается уменьшением удельного сопротивления.

В табл. 2 приведены основные характеристики некоторых металлов.

Таблица 2

Значения характеристик некоторых металлов при 20°С

Металл	Хим. символ	Тип КР	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	ρ , мкОм·м	$\alpha_p \cdot 10^2$, К ⁻¹
Алюминий	Al	ГЦК	2,7	658	0,028	0,41
Барий	Ba	ОЦК	3,75	710	0,5	0,36
Бериллий	Be	ГПУ	1,84	1284	0,041	0,66
Ванадий	V	ОЦК	6,11	1900	0,241	0,36
Висмут	Bi	Ромбоэдр.	9,8	271	1,16	0,42
Вольфрам	W	ОЦК	19,3	3380	0,055	0,5
Галлий	Ga	Ромбич.	5,92	30	0,560	0,39
Железо	Fe	ОЦК/ ГЦК	7,87	1539	0,098	0,62
Золото	Au	ГЦК	19,3	1063	0,0225	0,4
Индий	In	Тетрагон.	7,3	156	0,090	0,47
Иридий	Ir	ГЦК	22,4	2410	0,054	0,41
Кадмий	Cd	ГПУ	8,65	321	0,076	0,42
Калий	K	ОЦК		64	0,069	0,58
Кобальт	Co	ГПУ/ГЦК	8,85	1500	0,064	0,6
Литий	Li	ОЦК		180	0,087	0,45
Магний	Mg	ГПУ	1,74	651	0,045	0,4
Марганец	Mn	Сложн. куб.	7,44	1244	1,85	0,1
Медь	Cu	ГЦК	8,92	1083	0,017	0,43
Молибден	Mo	ОЦК	10,2	2620	0,05	0,43
Натрий	Na	ОЦК		98	0,046	0,5
Никель	Ni	ГЦК	8,96	1453	0,068	0,67
Ниобий	Nb	ОЦК	8,57	2500	0,15	0,4
Олово	Sn	Сл.куб/Тетр	7,29	232	0,113	0,45
Осмий	Os	ГПУ	22,5	3000	0,095	0,42
Палладий	Pd	ГЦК	12,02	1550	0,108	0,36
Платина	Pt	ГЦК	21,45	1770	0,098	0,39
Рений	Re	ГПУ	21,02	3180	0,214	0,32
Родий	Rh	ГЦК	12,48	1970	0,043	0,43
Ртуть	Hg	Ромбич.	13,5	-39	0,958	0,1
Рутений	Ru	ГПУ	12,4	2250	0,075	0,45
Свинец	Pb	ГЦК	11,34	327	0,19	0,42
Серебро	Ag	ГЦК	10,49	961	0,015	0,4
Стронций	Sr	ГЦК	2,63	770	0,227	0,4
Тантал	Ta	ОЦК	16,6	3000	0,124	0,38
Титан	Ti	ГПУ/ОЦК	4,52	1670	0,47	0,55
Торий	Th	ГЦК/ОЦК		1850	0,186	0,23
Хром	Cr	ОЦК	7,19	1900	0,13	0,24
Цинк	Zn	ГПУ	7,14	419	0,059	0,41
Цирконий	Zr	ГПУ/ОЦК	6,5	1855	0,41	0,44

2.1.3. Влияние примесей и дефектов структуры на удельное сопротивление металлов

Примеси вносят наиболее существенный вклад в величину остаточного сопротивления. Атомы любого примесного элемента повышают ρ , даже если сама примесь обладает большей электропроводностью.

Рассеяние электронов проводимости на атомах примеси тем сильнее, чем больше разница в валентности примесного элемента и металла - растворителя ΔZ : $\rho_{\text{ост}} \sim \Delta Z^2$. Так что металлоидные примеси на снижение проводимости оказывают более сильное влияние, чем металлические элементы.

Дефекты структуры - вакансии, атомы в междоузлии, дислокации, границы зерен и субзерен, прочие несовершенства кристаллического строения вносят определенный вклад в $\rho_{\text{ост}}$. Например, увеличение точечных дефектов в меди на 1 ат.% увеличивает $\rho_{\text{ост}}$ в среднем на 0,01 мкОм·м. Чем выше плотность дефектов, тем больше удельное сопротивление.

На удельное сопротивление металлических материалов влияет **термообработка**. Так, при **закалке** стали образуется неравновесная структура с большими искажениями кристаллической решетки и внутренними напряжениями. Плотность дефектов по всему объему кристалла резко возрастает, что приводит к значительному росту удельного сопротивления. При **отжиге** металлов и сплавов создается термодинамически устойчивая равновесная структура, внутренние напряжения исчезают, плотность дефектов уменьшается до минимума (в 2 раза и более), поэтому $\rho_{\text{ост}}$ резко снижается.

Пластическая деформация вызывает увеличение плотности дефектов и снижение проводимости. Для чистых металлов это снижение составляет несколько процентов, для них пластическую деформацию можно использовать как способ упрочнения без существенных потерь в электропроводности. Для металлических сплавов снижение электропроводности в результате наклепа может составлять до 25%. Для восстановления электропроводности после пластической деформации проводят рекристаллизационный отжиг.

2.1.4. Удельное сопротивление металлических сплавов

Электрическое сопротивление сплава всегда выше, чем сопротивление любого его компонента. Характер изменения электропроводности сплава зависит от фаз и структур в сплаве, что определяется диаграммой состояния.

В **сплавах со структурой твердых растворов** $\rho_{\text{ост}}$ может значительно превосходить тепловую составляющую $\rho_{\text{т}}$. Для большинства твердых растворов с неограниченной растворимостью (Au-Ag, Ag-Cu, Cu-Au и др.) изменение остаточного сопротивления в зависимости от состава сплава хорошо описывается параболической функцией в соответствии с законом Нордгейма (рис. 4):

$$\rho_{\text{ост}} = c \cdot x_A \cdot x_B = c \cdot x_A(1 - x_A), \quad (2.11)$$

где x_A , x_B - атомные доли компонентов в сплаве; c - постоянная, зависящая от природы сплава.

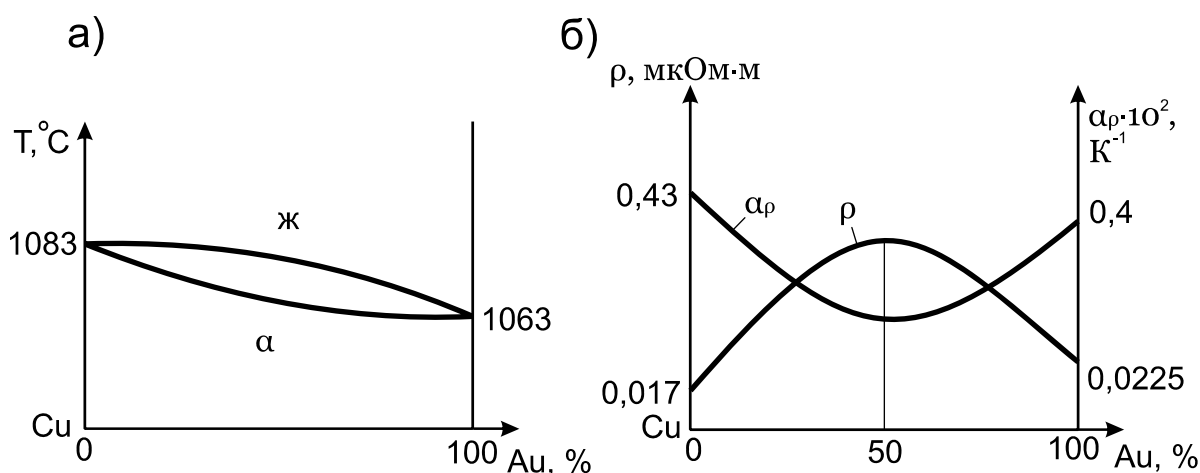


Рис. 4. Диаграмма состояния Cu-Au (а) и зависимости ρ и α_r от состава сплава (б)

Если ни один из компонентов не является переходным металлом, то ρ_{max} и $\alpha_{r\text{min}}$ соответствует 50%-ному соотношению компонентов $x_A = x_B = 0,5$ (рис. 4). Если один из компонентов относится к металлам переходных групп, как, например, в сплавах Cu-Ni, то характер изменения ρ и α_r имеет некоторые особенности (рис. 5):

- ρ_{max} существенно выше, чем в системе с непереходными металлами, что связано с переходом части валентных электронов на незаполненные уровни внутренней d -оболочки переходного

металла и уменьшением концентрации электронов проводимости;

- ρ_{\max} и $\alpha_{\rho\min}$ не соответствуют 50%-ному соотношению компонентов;
- α_{ρ} достигает в некоторых сплавах нулевых и даже отрицательных значений.

Сплавы со структурой твердых растворов используют как проводниковые материалы высокого удельного сопротивления для изготовления резисторов и нагревательных элементов.

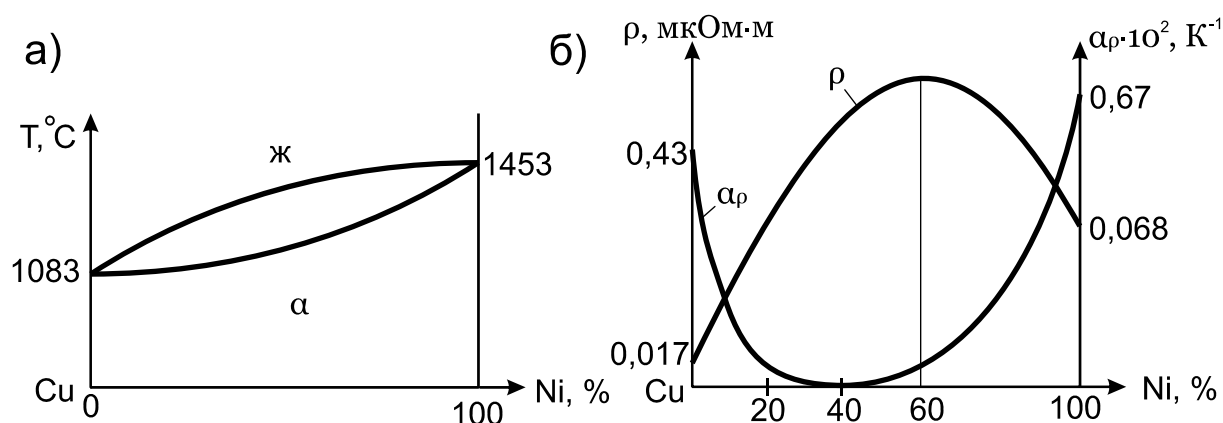


Рис. 5. Диаграмма состояния Cu-Ni (а) и зависимости ρ и α_{ρ} от состава сплава (б)

В **сплавах с гетерофазной структурой** - при образовании эвтектик, эвтектоидов, включений вторичных фаз удельное сопротивление, согласно правилу Н.С.Курнакова, в первом приближении линейно изменяется с изменением состава сплава. Такие сплавы сохраняют высокую электрическую проводимость, близкую к проводимости чистых металлов, но по сравнению с чистыми металлами могут обладать более высокими механическими и технологическими свойствами. Так, сплавы с выделениями дисперсных фаз имеют повышенную твердость, а эвтектические сплавы - высокую жидкотекучесть и литейные свойства. У многих сплавов часто наблюдаются отклонения от линейной зависимости ρ из-за структурной неоднородности.

При образовании в сплаве **промежуточных фаз** или **химических соединений** удельное сопротивление резко изменяется. Химические соединения с металлическим типом связи (интерметаллидные электронные соединения, фазы внедрения) достаточно

электропроводны. При упорядоченном расположении атомов проводимость резко возрастает, так как восстанавливается периодичность кристаллической решетки и увеличивается длина свободного пробега электронов. В химических соединениях с ионной и ковалентной связью удельное сопротивление возрастает из-за дефектности структуры.

2.1.5. Электросопротивление тонких металлических пленок

Металлические пленки, наносимые на диэлектрическую или полупроводниковую подложку, широко используются в микроэлектронике. По выполняемым функциям различают резистивные пленки (тонкопленочные резисторы) и высокопроводящие пленки (контактные площадки, межэлементные соединения, обкладки конденсаторов).

Методы получения тонких пленок:

- термическое испарение металла с последующей конденсацией на подложку;
- испарение электронным лучом;
- катодное или ионно-плазменное осаждение;
- эпитаксиальное наращивание.

Современные технологии позволяют получать пленки толщиной от десятых долей микрометра до нескольких десятков нанометров. В зависимости от условий осаждения (конденсации) может формироваться различная структура пленки от аморфного состояния до монокристаллического строения. Размерный и структурный факторы обуславливают существенные отличия электрических свойств тонких пленок от свойств объемных металлов. Особенно сильно проявляется размерный эффект в том случае, когда толщина пленки соизмерима с длиной свободного пробега электронов.

На рис. 6 показаны зависимости электрических характеристик от толщины пленки, где можно выделить три области:

I - Малой толщине пленки ($\delta = 10^{-3} \dots 10^{-2}$ мкм) соответствует высокое значение ρ и отрицательное значение α_p . Это объясняется тем, что на ранних стадиях конденсации пленка имеет островковую структуру, т.е. она не сплошная. Сопротивление такой пленки во многом определяется поверхностным сопротивлением участков ди-

электрической подложки. Для таких пленок характерно понижение ρ с увеличением температуры ($\alpha_\rho < 0$), как у диэлектриков.

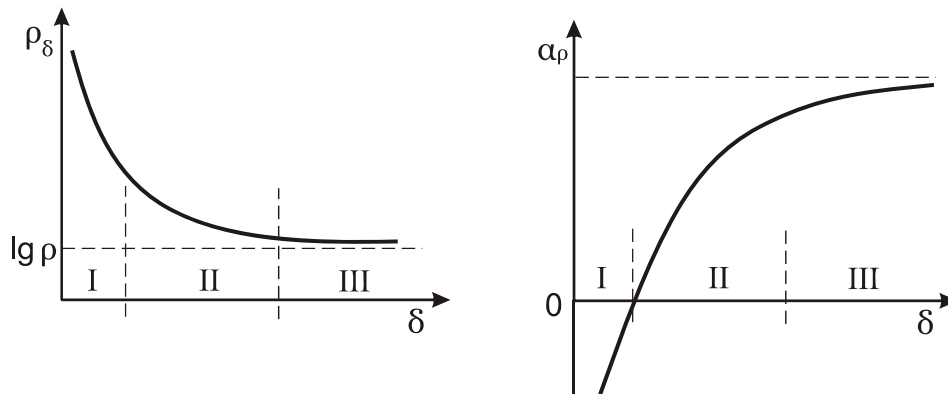


Рис. 6. Зависимости ρ и α_ρ от толщины тонкой металлической пленки

II - При толщине пленки $\delta = 10^{-2} \dots 10^{-1}$ мкм диэлектрические промежутки между островками осажденного металла исчезают, пленка становится сплошной, а α_ρ уже выше нуля. Однако удельное электросопротивление пленки еще велико из-за высокой концентрации дефектов, образующихся в процессе роста пленки (вакансии, дислокации, границы зерен и примесные атомы), поглощаемых из газовой среды при конденсации металла.

III - При $\delta > 0,1$ мкм сопротивление пленки близко к сопротивлению массивного образца, структура пленки и размерный эффект уже не оказывают значительного влияния на электрические свойства.

Для оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром удельного поверхностного сопротивления или **сопротивления квадрата** R_\square , Ом.

$$R_\square = \frac{\rho_\delta}{\delta}, \quad (2.12)$$

где ρ_δ - удельное сопротивление пленки толщиной δ .

Сопротивление квадрата часто используют для определения сопротивления тонкопленочного резистора

$$R = R_{\square} \frac{l}{d}, \quad (2.13)$$

где l - длина резистора в направлении прохождения тока; d - ширина пленки.

2.2. Материалы высокой проводимости

К проводниковым материалам высокой проводимости относят материалы с величиной удельного сопротивления $\rho < 0,1$ мкОм·м. Они применяются для изготовления электрических проводов различного назначения, токоведущих деталей приборов, аппаратуры и электрических контактов.

Основные требования, предъявляемые к этим материалам:

- малое удельное сопротивление;
- достаточная прочность и пластичность;
- коррозионная стойкость в атмосферных условиях;
- способность подвергаться сварке и пайке.

Наиболее широко используются медь и ее сплавы, алюминий, используют также благородные и тугоплавкие металлы.

2.2.1. Проводниковая медь и ее сплавы

Медь (Cu) является основным материалом высокой проводимости. Медь вполне удовлетворяет вышеперечисленным требованиям, а по удельному сопротивлению (у чистой меди $\rho = 0,017$ мкОм·м) уступает только серебру.

Электротехническую медь получают путем переработки сульфидных руд с последующей электролитической очисткой. Полученные катодные пластины протягивают в полуфабрикаты требуемого сечения (шины, полосы, прутки). Методом холодной протяжки получают твердую медь (МТ), после отжига - мягкую медь (ММ) (табл. 3).

Любая примесь уменьшает электропроводность меди (рис. 7). Бериллий, мышьяк, железо, кремний и фосфор, присутствующие в меди в долях процента, снижают ее удельную проводимость до 50% и более. Висмут и свинец в тысячных долях процента вызывают растрескивание при горячей обработке давлением (красноломкость)

из-за образования легкоплавких эвтектик. Кислород с медью образует оксиды, что затрудняет пайку, лужение и повышает ρ . Водород вызывает хрупкость, образуя микротрещины.

Таблица 3

Свойства меди

Марка меди	σ_B , МПа	НВ	δ , %	ρ , мкОм·м
ММ	250...280	< 35	18...35	0,01754
МТ	340...450	65...120	0,5...2,5	0,0182

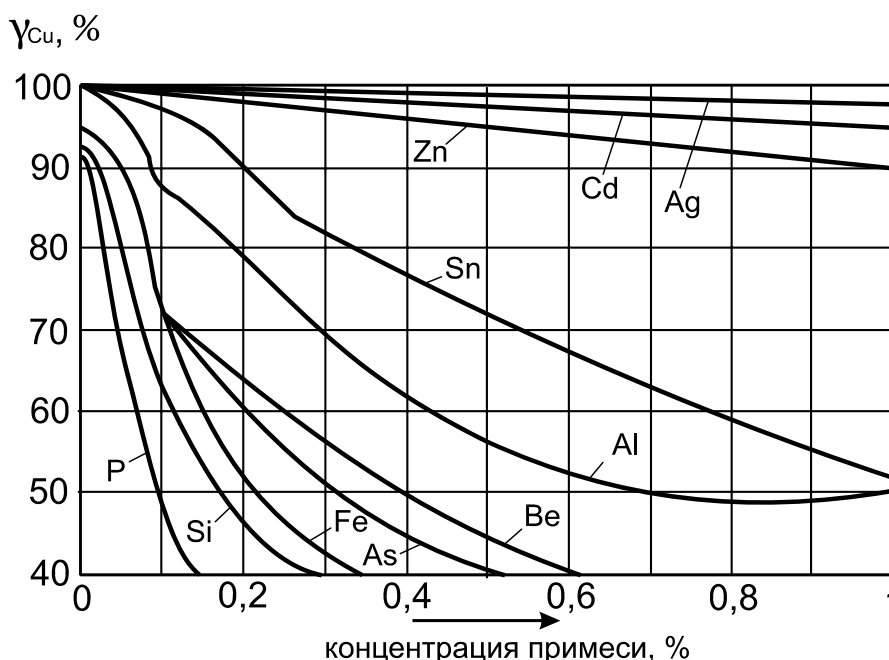


Рис. 7. Влияние примесей на удельную электропроводность меди

Для электротехнических целей используют бескислородную медь марки М00 (не более 0,01% примесей), которую получают из электролитической меди переплавом в вакууме, а также медь марок М0 (до 0,05% примесей) и М1 (0,1% примесей).

Мягкую отожженную медь применяют для проводов различного назначения, жил кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, токоведущих деталей приборов, анодов в гальванопластике. Твердую медь используют, если необходимо обеспечить высокую прочность, твердость и износостойкость (неизолированные провода, коллекторные пластины электрических машин и др.). Из специальных электровакуумных сортов бескислородной меди изготавливают детали магнетронов, волноводов, резона-

торов, приборов СВЧ. Медь применяют в микроэлектронике в виде тонких проводящих пленок.

Медь является дефицитным металлом, мало распространенным в природе ($4,7 \cdot 10^{-3} \%$). По возможности ее заменяют другими материалами.

Сплавы на основе меди. Наиболее распространенными медными сплавами являются латуни и бронзы, для которых характерно благоприятное сочетание механических свойств, коррозионной стойкости с достаточной электропроводностью (табл. 4).

Таблица 4

Свойства медных сплавов

Марка сплава	Хим. состав	σ_B , МПа*	δ , %*	ρ , мкОм·м
Л96	Cu + 4%Zn	270/400	35/6	0,040
Л62	Cu + 38%Zn	300/600	50/0,5	0,072
ЛС59-1	Cu + 40%Zn + 1%Pb	350/440	25/5	0,080
ЛМц58-2	Cu + 40%Zn + 2%Mn	380/600	30/3	0,108
БрОФ7-0,2	Cu + 7%Sn + 0,2%P	250/400	30/15	0,140
БрКд1	Cu + 1%Cd	400/700	20/2	0,020
БрБ2	Cu + 2%Be	1350**	2**	0,065

* в числителе - значение параметра в отожженном состоянии, в знаменателе - в твердотяннутом;

** значения параметров после термообработки (закалка + старение).

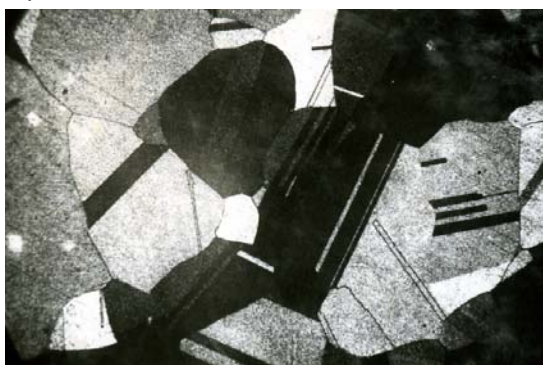
Латуни - это сплавы меди с цинком. Латуни прочнее и дешевле чистой меди, более устойчивы к атмосферной коррозии, высокотехнологичны.

Латуни применяют либо после холодной обработки давлением, в этом случае они обладают высокой твердостью и прочностью, либо в отожженном состоянии, которому свойственна высокая пластичность.

Структура и свойства латуней зависят от содержания цинка. Сплавы с концентрацией цинка менее 39% имеют однофазную структуру твердого раствора - α -латуни (рис. 8,а), они отличаются наиболее хорошей обрабатываемостью давлением в холодном со-

стоянии. Латунь с содержанием цинка до 12% называют **томпаками**, например, Л90 (10%Zn), Л96 (4%Zn). Для них характерна повышенная электро- и теплопроводность по сравнению с другими латунями, их применяют для изготовления радиаторных трубок, α -латуни с содержанием 32-38% цинка наиболее пластичны, например, Л62 и Л68. Из них изготавливают изделия глубокой вытяжкой или штамповкой: манометрические трубки, гильзы, волноводы, платы приборов, крепежные изделия, детали штепсельных разъемов, выключателей.

а)



б)



в)



Рис. 8. Структуры сплавов меди: а – однофазная латунь, б – двухфазная латунь, в - бронза

Сплавы с концентрацией цинка от 39% до 45% являются двухфазными - $\alpha+\beta$ -латуни. Их структура состоит из α -твердого раствора и интерметаллидной β -фазы CuZn (рис. 8,б). Двухфазные латуни более прочны по сравнению с однофазными и лучше обрабатываются резанием, а давлением обрабатываются только в горячем состоянии.

Двухфазные латуни, содержащие дополнительные легирующие элементы, называют специальными. Так, латунь ЛС59-1 (автоматная латунь), содержащая кроме цинка 1% свинца, обладает антифрикционными свойствами, повышенной обрабатываемостью резанием благодаря ломкости стружки и высоким качеством поверхности. Ее применяют для изготовления точёных деталей приборов: шестеренок, втулок, подшипников.

Добавление в латуни 1-2% марганца способствует повышению стойкости сплава к дуговому разряду. Поэтому латуни ЛМц58-2, ЛЖМц59-1-1 применяют для штепсельных разъемов, зажимов, пружинящих контактов.

Бронзы - это сплавы меди с различными химическими элементами (оловом, алюминием, кремнием, кадмием, бериллием и т.д.).

Основные свойства бронз:

- высокие литейные свойства, жидкотекучесть;
- повышенная твердость и упругость;
- высокое сопротивление истиранию;
- антикоррозионные свойства: не требуют защитных мер от атмосферной коррозии;
- антифрикционные свойства.

Наиболее распространены **оловянные бронзы**, которые применяются, главным образом, в машиностроении. В качестве электротехнического материала для изготовления пружинных контактов, мембран применяют холоднодеформированную бронзу БрОФ7-0,2, содержащую 7% олова и 0,2% фосфора (рис. 8,в). Недостатком этого сплава является низкая электропроводность ($\gamma = 10 \dots 15\% \gamma_{Cu}$).

Наиболее высокой электропроводностью среди всех бронз обладает **кадмиевая бронза** БрКд1 ($\gamma = 95\% \gamma_{Cu}$). Она прочнее отожженной меди в 3 раза. Кадмий повышает температуру рекристаллизации меди, поэтому провода из твердотянутой бронзы не теряют своей прочности до 250°C. Кадмиевую бронзу применяют для коллекторных пластин быстроходных машин, пружинных контактов, проводов повышенной прочности.

Высокую электропроводность имеет **хромистая бронза** БрХ0,5 ($\gamma = 85\% \gamma_{Cu}$). Она обладает высокой износостойкостью и применяется для скользящих контактов.

Ценными свойствами обладает **бериллиевая бронза** БрБ2: высоким пределом упругости, твердостью, сопротивлением усталости и износу, высокой электропроводностью ($\gamma = 65\% \sigma_{Cu}$). Её применяют после термообработки, состоящей из закалки с температур 770...780°C и старения при 350...370°C. При старении происходит распад пересыщенного α -твердого раствора с выделением метастабильной γ' -фазы - интерметаллида CuBe, что обеспечивает дисперсионное упрочнение и повышение предела прочности до 1300...1350 МПа. С помощью холодной прокатки прочность сплава может быть увеличена до 1750 МПа. Бериллиевую бронзу применяют для изделий ответственного назначения: упругих элементов точных приборов, в том числе токоведущих (пружинных контактов, мембран), деталей, работающих в сложных условиях - при больших давлениях и температурах.

2.2.2. Проводниковый алюминий

Алюминий (Al) - второй по значимости металл высокой проводимости после меди. Его широкое применение в электротехнике обусловлено следующими особенностями:

- высокой электропроводностью ($\rho = 0,028$ мкОм·м);
- доступностью сырья (содержание Al в земной коре 7,5%), низкой стоимостью (примерно в 3 раза дешевле меди);
- малым удельным весом: плотность алюминия составляет 2,7 г/см³, что почти в 3,5 раза ниже, чем у меди;
- высокой коррозионной стойкостью в водяном паре, пресной и морской воде;
- высокой пластичностью, позволяющей изготавливать проволоку различного сечения и фольгу толщиной до 6...7 мкм.

Технический алюминий получают путем электролиза глинозема, а алюминий высокой чистоты - дополнительной электролитической рафинировкой. Примеси, образующие с алюминием твердые растворы (Cu, Ag, Mg, Mn, V, Ti), снижают его удельную проводимость (на 5-10% при содержании примеси 0,5% по массе). Менее заметно влияют на электропроводность Ni, Si, Fe, Zn.

Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты марки АЕ (0,5% примесей), алюминий высокой чистоты

А97 (0,03% примесей) и алюминий особой чистоты А999 (0,001% примесей).

Проводниковый алюминий наиболее широко используется для обмоточных, монтажных, установочных проводов, линий электропередач, кабельных жил. Низкая плотность алюминия является его основным преимуществом: при одинаковом сопротивлении алюминиевый провод в два раза легче медного, хотя его сечение примерно в 1,6 раза больше. Алюминиевые провода можно применять неизолированными, благодаря наличию на поверхности металла тонкой и прочной оксидной пленки Al_2O_3 , защищающей от коррозии и обладающей значительным электрическим сопротивлением.

Алюминиевая оксидная изоляция получила применение в электролитических конденсаторах, а также в различных катушках без дополнительной межвитковой и межслойной изоляции (до 100...250 В).

Пленки алюминия особой чистоты широко используют в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений и контактов. Преимущество алюминия как контактного материала заключается в том, что он легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и пленочной изоляции из двуокиси кремния SiO_2 .

Благодаря легкости, коррозионной стойкости и немагнитности технический алюминий идет на изготовление деталей радиоаппаратуры и приборов, корпусов, стрелок, циферблатов и т.д.

Основной недостаток алюминия - низкая механическая прочность. Алюминиевая проволока, применяемая в отожженном состоянии, имеет предел прочности 80...90 МПа и относительное удлинение 25...33%.

Для деталей приборов и электротехнических изделий, испытывающих существенные механические нагрузки, применяют алюминиевые сплавы повышенной прочности. Например, для изготовления корпусов радиоаппаратуры и приборов широко используются **дуралюмины** - сплавы Al-Cu-Mg (Al+4,3%Cu+1,8%Mg+1%Mn). После упрочняющей термообработки (заковки с 500°C в воде и старения при 175°C) его механические характеристики составляют: σ_B до 480 МПа, $\delta = 15\%$. Для проводов воздушных линий электропередач применяют сплав Al-Mg-Si (Al+1%Mg+1%Si), который отличается повышенной

пластичностью, прочностью до 350 МПа при хорошей электропроводности ($\rho = 0,032$ мкОм·м).

К числу недостатков алюминия относится его склонность к электрохимической коррозии в месте контакта алюминиевого провода с медью. Для защиты алюминий покрывают лаком.

Из-за оксидной пленки возникают трудности при пайке алюминия. Поэтому алюминиевые провода соединяют между собой холодной сваркой, либо пайкой с использованием особых припоев или ультразвука.

2.2.3. Благородные металлы

К благородным металлам относят серебро, золото, платину и металлы платиновой группы (платиноиды) - палладий, иридий, родий, осмий, рутений. Основное свойство благородных металлов - высокая коррозионная стойкость, обусловленная высоким значением электрохимического потенциала. Они практически не окисляются в атмосферных условиях при комнатной и повышенной температуре. Отличаются высокой пластичностью, но невысокой твердостью и прочностью (что можно повысить холодной пластической деформацией).

Благородные металлы встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах, из которых путем переработки удается получить чистые металлы с содержанием примесей до тысячных долей процента. Большинство благородных металлов образуют между собой твердые растворы.

Обладая высокой коррозионной стойкостью и низким переходным сопротивлением, благородные металлы широко используются в качестве материалов для электрических контактов. Некоторые свойства благородных металлов приведены в табл. 2.

Серебро (Ag) - металл с наиболее высокой тепло- и электропроводностью из всех проводниковых материалов ($\rho = 0,015$ мкОм·м). Он является самым дешевым из благородных металлов, но дороже меди в 25 раз, его содержание в земной коре - $7 \cdot 10^{-6}\%$. Прочность и твердость отожженного серебра невысокие, $\sigma_B = 200$ МПа, $\delta = 50\%$. Химическая стойкость серебра ниже, чем у других благородных металлов, коррозионная стойкость сохраняется до 200°C. Его высокая

пластичность позволяет получать тонкую фольгу и проволоку диаметром до 0,01 мм. Благодаря высокой электро- и теплопроводности серебро входит в состав многих контактных сплавов, от слабых до высоконагруженных контактов. Но чистому серебру свойственны низкая дугостойкость, значительная эрозия и свариваемость. Недостатком серебра является взаимодействие с сероводородом во влажном воздухе с образованием непроводящих пленок сульфида серебра Ag_2S . Поэтому серебро не следует применять рядом с материалами, содержащими серу: резиной, эбонитом и др.

Серебро используют в качестве электродов при изготовлении керамических и слюдяных конденсаторов, для покрытия изделий из меди и латуни (серебрение) с целью защиты от окисления и повышения проводимости.

Золото (Au) обладает высокими тепло-, электропроводностью ($\rho=0,0225$ мкОм·м) и существенно более высокой коррозионной стойкостью, чем серебро, не окисляется и не образует сернистых пленок. Золото отличается высокой пластичностью ($\delta \approx 40\%$), что позволяет проводить многократную обработку давлением, но имеет очень низкую твердость и прочность ($\sigma_{\text{в}} \approx 150$ МПа).

Золото применяют для прецизионных контактов, работающих при малых нажатиях и низком напряжении, без дугового режима, резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. Металл наносится на подложку вакуумным напылением на промежуточный адгезионный подслои хрома, меди.

Значительно повышаются механические свойства золота при образовании сплавов. Чаще всего используют сплавы золота с никелем, платиной, упрочняемые закалкой со старением и сохраняющие высокие антикоррозионные свойства.

Платина (Pt) обладает наибольшим удельным сопротивлением среди всех благородных металлов ($\rho = 0,098$ мкОм·м) и низкой теплопроводностью. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкую проволоку и ленты. Тонкие

нити диаметром до 1 мкм используются для подвесов и струн в точных электроизмерительных приборах.

Для платины характерна очень высокая химическая стойкость: она не растворяется во многих кислотах, не образует сернистых пленок, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Окисление платины на воздухе начинается при температурах выше 540°C.

Платина часто используется в виде сплавов. Наиболее распространены сплавы платины с иридием (Pt+3...6%Ir) и родием (Pt+5...12%Rh), обладающие более высокой твердостью и стойкостью к окислению до температуры 1000°C. Им свойственна высокая дугостойкость (в 2 раза выше, чем у других благородных металлов), они менее подвержены электроэрозии и свариванию. Эти сплавы применяют для терморпар и особо ответственных прецизионных контактов в электроизмерительных приборах и радиоаппаратуре.

Из других металлов платиновой группы наиболее широко применяется **палладий (Pd)**, который по свойствам близок к платине, но в 4-5 раз дешевле ее и в два раза легче. Стойкость к окислению по сравнению с платиной ниже (металл тускнеет при температурах выше 350°C), обладает хорошими механическими свойствами: $\sigma_{\text{в}} = 200 \text{ МПа}$, $\delta = 40\%$.

Особенностью палладия является способность интенсивно поглощать водород (в более чем 850-кратном объеме по отношению к собственному объему). При последующем нагреве в вакууме поглощенный водород вновь выделяется. Это свойство используется для заполнения водородом газоразрядных приборов.

Палладий и его сплавы с серебром, золотом, иридием, медью, никелем применяют для прецизионных разрывных и скользящих контактов.

Остальные металлы платиновой группы: **родий (Rh)**, **иридий (Ir)**, **рутений (Ru)** и **осмий (Os)** используют в качестве легирующих элементов в контактных сплавах для повышения твердости. Из-за высокой стоимости контакты на основе металлов платиновой группы применяют в виде тонких покрытий на серебряном подслое.

2.2.4. Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления выше 1700°C : вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, цирконий, рений. Чаще всего их получают методами порошковой металлургии с использованием электровакуумных технологий выплавки и очистки.

Применение тугоплавких металлов:

- изделия электровакуумной техники;
- нагревательные элементы;
- испарители в установках термического осаждения для получения тонких высокопроводящих и резистивных пленок;
- тонкопленочные резисторы;
- термопары для измерения высоких температур.

Все тугоплавкие металлы при нагревании на воздухе до температур выше 600°C интенсивно окисляются с образованием летучих оксидов. Поэтому в качестве нагревательных элементов они работают в вакууме или в защитной инертной среде, например в аргоне. Тугоплавкие металлы имеют ничтожно малое давление насыщенных паров - важное качество для материала испарителя при получении тонких пленок.

Вольфрам (W) - наиболее тугоплавкий из всех металлов ($T_{\text{пл}} = 3400^{\circ}\text{C}$), имеет высокую твердость, хорошую проводимость ($\rho = 0,055 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$).

Вольфрам - один из важнейших материалов электровакуумной техники. Благодаря волокнистой структуре, приобретаемой в результате обработки ковкой и волочением, тонкая вольфрамовая проволока диаметром до $0,01 \text{ мм}$ обладает высокой гибкостью. Вольфрам - основной материал для изготовления нитей ламп накаливания. Однако проволока и спирали из чистого вольфрама при высоких температурах становятся хрупкими вследствие процессов рекристаллизации, сопровождающихся интенсивным ростом зерна до размеров поперечного сечения проволоки. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Оксид тория Th_2O_3 замедляет процесс рекристаллизации и препятствует росту зерна, добавки оксидов кремния SiO_2 и алюминия Al_2O_3 улучшают формоустойчивость вольфрамовой проволоки. В элек-

тровоакуумном производстве применяют вольфрам марок ВА (с кремне-алюминиевой присадкой) и ВТ (с присадкой оксида тория).

Из вольфрама изготовляют катоды высокого напряжения мощных генераторных ламп, рентгеновских трубок с рабочей температурой 2200...2800 К. Вольфрамовые катоды обладают стабильной эмиссией электронов и способностью работать в высоком вакууме. Катоды из торированного вольфрама ВТ имеют более высокие эмиссионные свойства.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов ($\alpha_l = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Это свойство используется для изготовления термически стойких спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами.

Вольфрам и его сплавы с молибденом, иридием, рением используют также для нагревательных элементов, работающих при температурах выше 1200°C, и для высокотемпературных термопар. Благодаря высокой твердости, дугостойкости, электроэрозионной стойкости и низкой свариваемости вольфрам широко используется в высоконагруженных разрывных контактах.

Молибден (Mo) - аналог вольфрама, но несколько менее тугоплавкий ($T_{\text{пл}} = 2620^\circ\text{C}$) и менее твердый. Отожженный молибден с мелкозернистой структурой значительно пластичнее вольфрама, он широко используется для различных деталей сложной конфигурации. Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением ($\rho = 0,05 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$).

Молибден используется для нагревательных элементов в высокотемпературных (до 1700°C) электрических печах, работающих в защитной атмосфере. Из молибдена изготовляют сетки и электроды электронных ламп и другие вспомогательные детали электровакуумных приборов (крючки, нити, подвески), работающие в напряженном тепловом режиме.

Большое практическое значение имеют **сплавы вольфрама с молибденом**, которые образуют структуру твердого раствора во всем диапазоне концентраций. Сплавы, содержащие 45%Mo, обладают максимальным удельным сопротивлением и твердостью, высокой эрозионной стойкостью. Их применяют для высоконагруженных контактов в защитной среде. W-Mo-сплавы используют также

для нитей накаливания электроламп и катодов подогрева, так как они имеют более высокие механические свойства, чем чистый вольфрам, хотя и более низкие допустимые рабочие температуры.

Рений (Re) - редкий и тяжелый металл с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама ($T_{пл} = 3180^{\circ}\text{C}$). Рений твердый и прочный, как вольфрам, и пластичный, как молибден, имеет высокое удельное сопротивление ($\rho = 0,214 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$), стоек к дуге постоянного тока. Рений часто применяют в сплавах для высоконагруженных разрывных контактов, например, сплавы W+15...20%Re отличаются повышенной износостойкостью.

Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электровакуумных приборов взамен вольфрама, так как он меньше испаряется в атмосфере водорода, отличается более длительным сроком службы. Re- и W-Re-сплавы используются для термодпар до $2500...2800^{\circ}\text{C}$ в защитной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, вольфрама и молибдена. Тонкие пленки рения используются для прецизионных резисторов в интегральных схемах.

Тантал (Ta) по тугоплавкости несколько уступает вольфраму ($T_{пл} = 3000^{\circ}\text{C}$), но значительно превосходит его по пластичности, что позволяет изготавливать фасонные детали, проволоку и фольгу толщиной до 10 мкм. Тантал образует на поверхности плотную оксидную пленку Ta_2O_5 , устойчивую до температуры 1500°C . Это свойство используется при производстве электролитических и тонкопленочных конденсаторов высокой удельной емкости, получаемых путем анодного оксидирования.

Тантал широко используется в электровакуумной технике для ответственных деталей: анодов и сеток генераторных ламп, катодов накаливания. Благодаря своей способности поглощать газы в диапазоне температур $600...1200^{\circ}\text{C}$, тантал применяют в вакуумной аппаратуре в качестве стабилизатора высокого вакуума (геттера). Тантал используется также в тонкопленочных технологиях при производстве резисторов. На воздухе происходит активное растворение азота в танталовой пленке с образованием нитридной пленки Ta_2N , обладающей высокой стабильностью свойств.

Ниобий (Nb) - металл, близкий по свойствам к танталу, но более легкоплавкий ($T_{пл} = 2500^{\circ}\text{C}$), обладает высокой газопоглощающей способностью в температурном интервале $400\dots 900^{\circ}\text{C}$. Поэтому в электровакуумных приборах детали из ниобия одновременно выполняют функции геттера. У ниобия среди всех тугоплавких металлов наименьшая работа выхода электронов, его применяют в качестве катодов накаливания в мощных генераторных лампах. Среди всех химических элементов ниобий обладает самой высокой критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{св} = 9,2 \text{ K}$). Поэтому ниобий, как и тантал ($T_{св} = 4,5 \text{ K}$), применяют в криогенной технике.

Хром (Cr) обладает сравнительно невысокой температурой плавления ($T_{пл} = 1900^{\circ}\text{C}$) по сравнению с другими тугоплавкими металлами, но в противоположность остальным металлам этой группы является весьма распространенным в земной коре. Его отличительная особенность - высокая стойкость к окислению, поэтому хром используется для защитных покрытий изделий (хромирование), в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах.

Хром обладает хорошей адгезионной способностью к стеклу, керамике, ситаллам и хорошо совместим с другими проводящими материалами. Поэтому технология осаждения тонких пленок хрома на подложку широко используется в микроэлектронике при изготовлении резисторов, адгезионных подслоев для контактных площадок и токопроводящих соединений.

2.2.5. Сверхпроводящие металлы и сплавы

Сверхпроводимость - это состояние вещества, характеризующееся отсутствием электрического сопротивления. Сверхпроводимость наблюдается у ряда металлов и сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю. Температура перехода в сверхпроводящее состояние называется **критической температурой сверхпроводимости** - $T_{св}$.

При температуре ниже $T_{св}$ электрический ток, наведенный в сверхпроводящем контуре, будет циркулировать бесконечно долго, не убывая, при условии поддержания низкой температуры. Удель-

ное сопротивление материала в сверхпроводящем состоянии составляет порядка 10^{-25} Ом·м, что в 10^{17} раз меньше, чем у меди.

Физическая природа сверхпроводимости. Впервые явление сверхпроводимости было обнаружено у ртути ($T_{св} = 4,2$ К) голландским физиком Камерлинком-Онессом в 1911 г. Современная теория сверхпроводимости, основанная на квантовых представлениях, была предложена в 1957 г. американскими учеными Бардиным, Купером и Шриффером. Значительный вклад в развитие теории сверхпроводимости внесли работы советского академика Н.Н.Боголюбова.

В металле свободные электроны, движущиеся в среде положительно заряженных ионов, взаимодействуют с тепловыми колебаниями решетки, обмениваясь с ней квантами тепловой энергии - фононами, при этом электроны могут поглощать или отдавать энергию, т.е. изменять свой импульс. Обмен фононами между электронами при участии решетки происходит непрерывно. В результате обменного фононного взаимодействия пара электронов с разными импульсами и антипараллельными спинами испытывают взаимное притяжение и образуют так называемую **куперовскую пару**.

Рассмотрим упрощенную схему (рис. 9). Электрон 1, движущийся между ионами, притягивает ближайшие ионы, создавая по траектории движения локальную зону повышенной плотности положительного заряда. Электрон 2, движущийся вслед за первым, притягивается этой зоной. В результате, косвенным образом, через решетку, между электронами возникают силы притяжения. Силы притяжения невелики, парные образования слабо локализованы в пространстве, они постоянно распадаются и создаются, образуя электронный конденсат.

При низких температурах ($<T_{св}$) энергия тепловых колебаний решетки чрезвычайно мала и спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры. Особенность куперовских пар - их импульсная упорядоченность. Электронные волны, описывающие движение пар, имеют одинаковую длину и фазу. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, «обтекает» дефекты структуры.

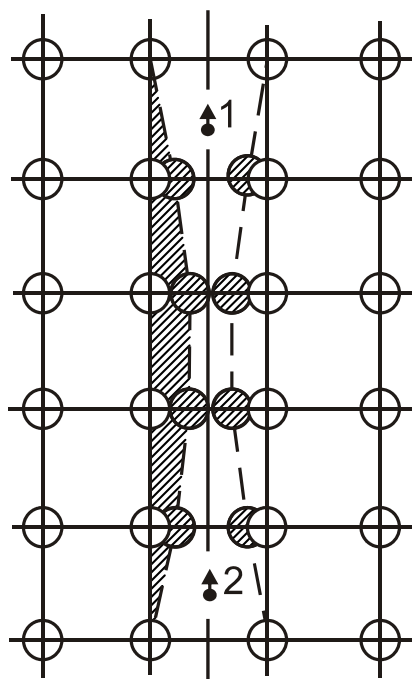


Рис. 9. Схема образования электронных пар в сверхпроводнике

При температуре абсолютного нуля все электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, связаны в пары. При повышении температуры часть электронных пар распадается. Неспаренные электроны переходят с основных уровней на возбужденные, и их движение затрудняется рассеянием на дефектах структуры. При температуре $T_{св}$ происходит полный разрыв всех куперовских пар, и состояние сверхпроводимости исчезает.

Сверхпроводники обладают специфическими магнитными свойствами. Поскольку электроны с противоположно направленными спинами связаны в пары, результирующий спиновый момент пары равен нулю, и сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком. Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. Внешнее магнитное поле совершенно не проникает в толщину образца, затухая в тончайшем поверхностном слое ($10^{-7} \dots 10^{-8}$ м). Эффект выталкивания выражен столь сильно, что с помощью магнитного поля можно удерживать постоянный магнит над кольцом из сверхпроводящего материала. Однако состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряженность магнитного поля превысит некоторое критическое значение $H_{св}$.

В настоящее время известно более 30 металлов, обладающих сверхпроводимостью при криогенных температурах, и более 1000

сверхпроводниковых сплавов и химических соединений различных элементов. Параметры некоторых сверхпроводниковых материалов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства сверхпроводниковых материалов

Сверхпроводники	Критическая температура $T_{св}$, К	Сверхпроводники	Критическая температура $T_{св}$, К
Элементарные:		Сплавы:	
Ir	0,14	35БТ	8,7
Al	1,2	65БТ	9,7
In	3,4	Химические соединения:	
Sn	3,7		
Hg	4,2	V_3Ga	14,8
Ta	4,5	V_3Si	17
V	5,3	Nb_3Sn	18,3
Pb	7,2	Nb_3Ga	20,3
Nb	9,4	Nb_3Ge	24,3

По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводимости под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода. У **сверхпроводников I рода** этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. **Сверхпроводники II рода** переходят из одного состояния в другое постепенно. Большинство чистых металлов являются сверхпроводниками I рода с критическими температурами перехода ниже 4,2 К.

К сверхпроводникам II рода из чистых металлов можно отнести ниобий и ванадий. Из всех элементов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, самую высокую критическую температуру перехода имеет ниобий - 9,4 К. К сверхпроводникам II рода относятся все интерметаллидные соединения и сплавы. Наиболее высокими критическими параметрами (значениями температуры перехода, критической напряженности магнитного поля и допустимых токов) обладают сплавы и соединения ниобия. Например, по проволоке из станнида ниобия Nb_3Sn в полях с индукцией примерно 10 Тл можно пропускать ток с плотностью выше 10^9 А/м² (10^3 А/мм²). Практическое использование нашли сверхпроводящие сплавы с высоким содержанием ниобия: 65БТ (63...68%Nb + 22...26%Ti +

8,5...11,5%Zr) и 35БТ (60...64%Ti + 33,5...36,5%Nb + 1,7...4,3%Zr). Например, сплав 65БТ имеет критическое значение плотности тока $2,8 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$.

В 1986 г. было обнаружено явление высокотемпературной сверхпроводимости, которой обладают некоторые виды керамики на основе редкоземельных металлов с характерным расположением атомов. Например, соединения лантана $\text{La}_{2-x}\text{MxCuO}_4$ (где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) переходят в сверхпроводящее состояние при температуре, близкой к температуре жидкого азота. В сплавах иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ переход в сверхпроводящее состояние происходит при температуре -173°C и выше.

Разрабатываются новые материалы, обладающие большей плотностью тока и более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Перспективными в этом отношении являются так называемые висмутовые системы с химической формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$, температура перехода которых достигает -158°C .

Сверхпроводящие элементы и устройства находят все более широкое применение в самых различных областях науки и техники. Для достижения сверхпроводящего состояния в этих устройствах используется среда жидкого гелия или более дешевый хладагент - жидкий водород.

Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей напряженностью свыше 10^7 A/m . Это позволяет изготавливать обмотки мощных генераторов, электрических машин и трансформаторов с малой массой, размерами и очень высоким КПД. В сверхпроводящих системах не требуется внешний источник питания. Они применяются также для кабелей мощных линий электропередач, волноводов с малым затуханием, устройств памяти и управления. Сверхпроводники используют для изготовления мощных магнитов (например, поезда на магнитной подушке), криогенных гироскопов, якорь которых «плавает» в магнитном поле (опоры без трения).

2.3. Неметаллические проводники

2.3.1. Материалы на основе графита

Из неметаллических проводников наибольшее применение находят материалы на основе графита. **Графит** представляет собой одну из полиморфных модификаций углерода с гексагональной слоистой кристаллической решеткой, что определяет сильную анизотропию физико-механических свойств и его невысокую прочность. **Основными свойствами** графита, определяющими его применение как электротехнического материала, являются:

- малое удельное сопротивление ($\rho = 0,05 \dots 1,2$ мкОм·м);
- высокая теплопроводность;
- химическая стойкость во многих агрессивных средах;
- высокая нагревостойкость, обусловленная высокой температурой разложения ($T_{пл} = 3900^\circ\text{C}$);
- легкость механической обработки.

Для электротехнического применения используется как природный графит, так и синтезированные углеграфитные материалы.

Пиролитический графит получают путем термического разложения паров углеводородов (например, метана) в вакууме или в среде инертного газа при температуре 900°C . Пленки пиролитического углерода широко используются для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Электротехнический уголь - сырьем для его производства является графит, антрацит или сажа - мелкодисперсная разновидность углерода, получаемая как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродосодержащих веществ. Для получения монолитного изделия измельченное в порошок углеродистое сырье смешивают со связующим (каменноугольной смолой или жидким стеклом), подвергают формованию и последующему обжигу при температурах $900 \dots 2500^\circ\text{C}$. При высоких температурах обжига (выше 2000°C) происходит графитизация - образование плотного поликристаллического графита. Изделия из электротехнического угля обладают достаточной прочностью, твердостью и допускают механическую обработку. Они могут эксплуатироваться в вакууме или в защитных средах при температурах до 2500°C . В зависимости от состава

ва и технологии получения материалов их удельное сопротивление может изменяться в широких пределах (ρ от 0,05 до 60 мкОм·м).

Пиролитический графит и электротехнический уголь широко используются для изготовления электродов дуговых электрических печей и электролитических ванн, анодов гальванических элементов, нагревателей, экранов, лодочек, тиглей, кассет в полупроводниковой технологии и щеток электрических машин.

2.3.2. Контактолы

Контактолы - это маловязкие или пастообразные полимерные композиции, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей. Токопроводящими наполнителями являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия, меди). В качестве связующего вещества используются синтетические смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические и др.). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетона, спирта).

Контактолы используют в электротехнике и электронике для создания контактов между металлами, металлами и полупроводниками, металлами и диэлектриками:

- при формировании электродов (обкладок) в керамических конденсаторах;
- в качестве экранирующих покрытий на поверхности пластмасс;
- при приклеивании выводов к щеткам электрических машин;
- при создании токопроводящих коммуникаций на диэлектрической подложке и т.д.

Контактол вязкой консистенции наносится на склеиваемую поверхность, растворитель улетучивается и происходит процесс полимеризации связующего (отверждение). В зависимости от типа контактола температура отверждения составляет от 20 до 200°С. В результате на поверхности образуется тонкая и плотная токопроводящая пленка, прочно связанная с материалом детали.

Серебросодержащие контактолы (К-8, К-12, К-13, К-17, К-20, К-21, К-22) обладают наиболее высокой электропроводностью (минимальное значение $\rho = 0,05$ мкОм·м), стабильностью свойств, вы-

сокой термостойкостью (до 250°C) и адгезионной прочностью (прочностью на отрыв) до $\sigma_{\text{вотр}} = 18...25$ МПа. Их применяют в микроэлектронике для склеивания поверхностей меди, серебра со стеклами и керамикой при создании коммутационных слоев и монтаже элементов гибридных схем.

Палладиевые контактолы (КП-1, КП-2) уступают серебросодержащим по проводимости (ρ от 10 до 100 мкОм·м), но имеют преимущество по спектру склеиваемых материалов - металлов (Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Al) со многими диэлектриками и некоторыми полупроводниками.

Никелевые контактолы (КН-1, КН-6) отличаются высокой адгезионной прочностью ($\sigma_{\text{вотр}}$ до 50 МПа) и длительным сроком службы. Они применяются при монтаже микросхем, креплении кварцевых элементов в пьезодатчиках, создании экранирующих покрытий на пенопластах и т.д.

Медные контактолы (КМ-1, КМ-2) применяются как заменители дорогостоящих серебросодержащих контактолов.

2.4. Материалы для электрических контактов

Электрические контакты по условиям работы делятся на три типа: неподвижные, разрывные, скользящие.

2.4.1. Неподвижные контакты

Неподвижные контакты могут быть зажимными и цельнометаллическими.

Зажимные контакты представляют собой различного рода зажимы, клеммы, болтовые и винтовые соединения проводников, а также различные штепсельные разъемы типа вилка - розетка.

При соприкосновении контактов возникает переходное сопротивление, которое зависит от состояния контактирующих поверхностей, контактного давления и твердости материала.

Требования к зажимным контактам:

- малое и стабильное переходное сопротивление, что обеспечивается малым удельным сопротивлением материала и невысокой твердостью;

- коррозионная стойкость материала, не образующего на контактной поверхности оксидных пленок.

Основными материалами для зажимных контактов являются медь, латуни, цинк, стали. Контактные поверхности подвергают шлифованию и покрывают мягкими коррозионностойкими металлами: оловом, цинком, кадмием, серебром.

Цельнометаллические контакты - соединения проводников путем пайки или сварки. **Припои** - специальные сплавы, используемые при пайке, для создания прочного, герметичного шва и электрического контакта с малым переходным сопротивлением.

Различают мягкие и твердые припои. В качестве мягких припоев с температурой плавления ниже 300°C используют сплавы на основе легкоплавких металлов - олова, свинца, цинка. Сплавы этих металлов образуют эвтектики, электросопротивление которых мало отличается от удельного сопротивления чистых металлов.

Оловянно-свинцовые припои (ПОС) имеют температуры плавления в диапазоне 183...250°C, удельное сопротивление $\rho = 0,14...0,21$ мкОм·м, они применяются для пайки тонких проводов из меди и медных сплавов. Эвтектический сплав состава 39%Pb + 61%Sn (ПОС-61) имеет наименьшую температуру плавления (183°C) и наилучшую жидкотекучесть, что обеспечивает высокую прочность и качество соединения.

Среди оловянно-цинковых припоев наилучшие свойства у эвтектического сплава, содержащего 90%Sn + 10%Zn (ПОЦ-90). Он имеет температуру плавления (199°C) и применяется для пайки алюминия.

При очень низких температурах пайки (<100°C) используют сплавы на основе висмута, например, сплав 50%Bi + 25%Pb + 12,5%Sn + 12,5%Cd с температурой плавления 68°C. Такая низкая температура плавления объясняется образованием тройных легкоплавких эвтектик.

Твердые или тугоплавкие припои предназначены для высокотемпературной пайки. Они обеспечивают большую прочность соединения за счет взаимной диффузии элементов основного металла и припоя, их удельное сопротивление ниже, чем у мягких припо-

ев. Твердые припои применяются для пайки меди, сталей, латуней, бронз.

В качестве твердых припоев используют чистую медь, медно-цинковые, медно-фосфористые сплавы и сплавы, содержащие серебро. Cu-Zn-припои (ПМЦ) имеют малое удельное сопротивление ($\rho = 0,03...0,04$ мкОм·м) и температуры плавления от 825 до 880°C в зависимости от содержания меди. Вместо стандартных припоев для пайки можно применять латуни Л62 или Л68. Медно-фосфористые припои (ПМФ), содержащие 7...10%Р, позволяют вести пайку меди без флюса.

Серебряные припои имеют высокие механические, технологические и антикоррозионные свойства, невысокое переходное сопротивление. Кроме серебра они содержат медь или медь с цинком, например, ПСр72 (72%Ag + 28%Cu). С увеличением содержания серебра в припоях падает удельное сопротивление с 0,065 мкОм·м до 0,022 мкОм·м, а температура плавления изменяется от 779 до 920°C. Серебряные припои пригодны для пайки любых разнородных черных и цветных металлов и сплавов.

2.4.2. Разрывные контакты

Разрывные контакты являются наиболее нагруженными элементами электрической цепи. Они испытывают различные виды износа: электрический, химический и механический. **Электрический износ** связан с возникновением электрических разрядов (дуги), искрением, оплавлением, испарением и переносом металла с одного контакта на другой. Совокупность этих явлений называется **эрозией**. Электроэрозионное изнашивание выражается в изменении формы контактов, образовании кратера (впадины) на одном контакте и иглы (выступа) на другом, что может привести к свариванию и спеканию контактов. **Спекание** - соединение контактов металлическим мостиком при пробое оксидной пленки из-за недостаточных контактных давлений для ее разрушения.

Химический износ - это коррозионный износ в результате химического взаимодействия с окружающей средой. Коррозия сопровождается образованием непроводящих пленок на контактных по-

верхностях, что может вызвать частичное или полное нарушение проводимости контактов.

Механический износ контактов от механических воздействий проявляется в их истирании, деформации и растрескивании.

Требования к разрывным контактам:

- устойчивость против коррозии, для чего необходим высокий электродный потенциал, малое химическое сродство к компонентам среды, низкая прочность оксидных пленок;
- высокая дугостойкость, стойкость к свариванию и электрической эрозии, что обеспечивается высокой температурой плавления, высокой твердостью и износостойкостью;
- высокая электро- и теплопроводность.

В зависимости от электрической мощности различают слаботочные (малонагруженные), средне- и высоконагруженные контакты.

Слаботочные разрывные контакты используются в прецизионных реле систем автоматики, управления, связи, сигнализации, радиоэлектронной аппаратуре, контрольно-измерительных приборах и др. Они работают при слабых токах (до 1А) и низких контактных давлениях. Основные требования к ним: высокая коррозионная стойкость (недопустимо образование оксидных пленок на рабочих поверхностях контактов) и низкое переходное сопротивление.

Применяемые материалы: золото, серебро, платина, палладий и их сплавы (Ag-Au, Au-Pt, Ag-Pd, Pt-Ir, Pt-Ph, Pd-Ir, Au-Ni, Au-Ag-Ni, Au-Pd-Ni). благородные металлы (кроме Ag) применяют обычно в виде тонких гальванических покрытий, нанесенных на медь, латунь, хром и др. Осажденные слои более стойки к электроэрозии и намного тверже соответствующих металлов. В сплавах Ag-Au, Ag-Pd при 50%-ном соотношении компонентов твердость максимальна, а эрозия минимальна.

Средненагруженные контакты работают в реле различного назначения, магнитных пускателях, стартерах, средненагруженных контакторах, преобразователях тока, сигнальной аппаратуре на ж/д транспорте, бытовых приборах.

Применяемые материалы: медь и ее сплавы, вольфрам, Ag-Ni, Ag-Cd, Ag-Cu, Ag-Pd, Pd-Cu, Ag-Pd-Ni, Cu-Cd и др. Сплавы Ag-Cd, Cu-Cd отличаются высокой электропроводностью, повышенной

твердостью, дугостойкостью, электроэрозионной стойкостью, сопротивлением свариванию и равномерным износом. Высокой стойкостью против сваривания и электроэрозии обладают сплавы Ag-Cu. Вольфрамовые контакты обладают наибольшей дугостойкостью и меньше всего подвержены электроэрозии, свариванию и износу.

Высоконагруженные контакты работают в особо тяжелых условиях: при больших токах, напряжениях и контактных нагрузках. Для них характерны интенсивный износ, оплавление и сваривание. Применяются тугоплавкие металлы (W, Mo) и их сплавы, либо металлокерамические композиции. Металлокерамические контакты изготавливают прессованием металлических порошков с последующим спеканием или пропиткой спрессованной тугоплавкой основы легкоплавкими компонентами. Используются композиции на основе вольфрамового или молибденового порошка, пропитанного жидким серебром или медью. Серебро и медь обеспечивают высокую электро- и теплопроводность, стойкость к окислению, а тугоплавкая фаза - стойкость к износу, электрической эрозии и свариванию. Кроме двойных металлических композиций используются тройные композиции: Ag-W-Ni, Cu-W-Ni, а также металлокерамические материалы, содержащие оксиды, карбиды или графит: Ag-CdO, Ag-CuO, Ag-WC, Cu-C, Cu-W, Ag-C, Ag-Ni-C. Металлокерамические контакты обладают высокой износостойкостью и сопротивляемостью к свариванию в самых тяжелых условиях работы, что позволяет их использовать для переключателей, пускателей, реле, регуляторов напряжения, масляных выключателей большой мощности и т.д.

2.4.3. Скользящие контакты

К скользящим контактам относят подвижные контакты, в которых контактирующие элементы скользят друг по другу без отрыва: это контакты между кольцами, коллекторными пластинами и щетками в электрических машинах, потенциометрические обмотки и реохорды в элементах сопротивления, упругие токосъемные контакты.

Основное требование к ним - стойкость к истирающим нагрузкам при сухом трении. Износостойкость при трении связана со свойствами пары контактов: чтобы избежать заедания, один контакт должен быть тверже другого, причем мягкий контакт достаточно

пластичным без склонности к наклепу. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяют контактные пары металл-графит. Подвижные части контакта - **коллекторные пластины, кольца** изготавливают из твердой меди, латуней (ЛС59-1, ЛМц58-2) или бронз (оловянно-цинковых, оловянно-фосфористых, бериллиевой БрБ2, кадмиевой БрКд1, хромистой БрХ0,5). Они отличаются высокой прочностью, стойкостью к истиранию, упругостью, антифрикционными свойствами и стойкостью к атмосферной коррозии.

Щетки электрических машин - неподвижные части скользящих контактов. К ним предъявляют следующие требования:

- минимальное удельное сопротивление и переходное падение напряжения ($U_{пер}$) между контактной парой щетка - коллектор, щетка - контактное кольцо;
- высокая допустимая плотность тока j ;
- малый износ щетки и коллектора;
- низкий коэффициент трения и малое удельное давление прижатия щётки;
- высокая окружная скорость ($\omega = \pi n/30$, где n - число оборотов ротора);
- минимальное искрение.

Этим требованиям отвечают материалы на основе графита. По составу, структуре и технологии получения различают 4 группы щеток. Их основные характеристики представлены в табл. 6.

Таблица 6

Щетки для электрических машин

№	Тип щеток	Марка	ρ , мкОм·м	$U_{пер}$, В
1	Углеродистые	Г20, Г21, Г22	35-400	2-5
2	Графитные	Г11М, Г1, Г3	6-75	1-28
3	Электрографитные	ЭГ-2а, ЭГ4, ЭГ61	1-7	1-2
4	Металлографитные	М-1, М-3, МГ, МГС5	0,04-0,25	0,3-1,6

Углеродистые щетки изготавливают из прессованной смеси антрацита, нефтяного кокса с графитом и связующим с последующим обжигом при 1350...1480°C. Щетки отличаются высокой твердостью, большим удельным сопротивлением, применяются в генера-

торах малой мощности и электродвигателях с облегченными условиями коммутации.

Графитные щетки получают из натурального графита без связующего (мягкие сорта) и со связующим (твердые сорта) путем прокаливания спрессованного порошка. Они отличаются мягкостью и создают незначительный шум. Такие щетки применяют в синхронных генераторах, однофазных электродвигателях, сварочных генераторах, электродвигателях постоянного тока средней мощности.

Электрографитные щетки изготавливают из антрацита, сажи или нефтяного кокса методом высокотемпературного обжига при 2000...2500°C, при котором происходит удаление примесей и графитизация. Щетки отличаются высокой механической прочностью, минимальным износом и обеспечивают хорошую коммутацию в быстрходных машинах, их применяют в средненагруженных и высоконагруженных генераторах и электродвигателях.

Металлографитные щетки изготавливают из графитных масс с добавками металлов (меди, бронз). Они обладают пониженным удельным сопротивлением, малым переходным падением напряжения и допускают высокую плотность тока. Их применяют в машинах низкого напряжения, рассчитанных на большую силу тока (авиационных генераторах и электродвигателях).

2.5. Материалы высокого удельного сопротивления

К материалам высокого сопротивления относятся материалы, у которых ρ не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют в электроизмерительных приборах, образцовых (прецизионных) резисторах, потенциометрах, реостатах и электронагревательных устройствах.

Основные требования, предъявляемые к материалам высокого удельного сопротивления:

- высокое удельное сопротивление ρ и малый температурный коэффициент удельного сопротивления α_ρ (близкий к нулю);
- малая термо-ЭДС в паре с медью, что особенно важно для электроизмерительных приборов;
- высокая жаростойкость, особенно для электронагревательных элементов;

- достаточная прочность и высокая пластичность, позволяющая изготавливать тонкую проволоку и ленту;
- способность длительно работать при повышенных температурах, сохраняя электрические характеристики.

2.5.1. Сплавы для образцовых резисторов и технических сопротивлений

Наиболее широкое применение нашли сплавы на основе меди со структурой твердых растворов (табл. 7).

Таблица 7

Сплавы высокого удельного сопротивления и их характеристики

Сплав	Хим. состав	ρ , мкОм·м	$\alpha_{\rho} \cdot 10^6$, 1/К	σ_B , МПа	δ , %	$T_{\text{раб. макс.}}$, °С
Манганин МНМц3-12	Cu + 3%Ni + 12%Mn	0,5	0	450...500	15...20	200
Радиоманганин ММц33-67	33%Cu + 67%Mn	1,8	0	-	-	200
Константан МНМц40-1,5	Cu + 40%Ni + 1,5%Mn	0,52	2	500...600	40...50	500
Нихром Х20Н80	20%Cr + 80%Ni	1,1	90	670	45	1100
Х27Ю5	Fe + 27%Cr + 5%Al	2,1	36	680	16	1400

Примечание: значения ρ и α_{ρ} даны для 20°С

Манганин МНМц3-12 - классический сплав меди с никелем и марганцем для образцовых резисторов и электроизмерительных приборов высокого класса точности, $T_{\text{пл}} = 960^{\circ}\text{C}$. Благодаря наличию марганца термо-ЭДС манганина с медью составляет не более 1,0 мкВ/°С.

Сплав выпускается в виде проволоки диаметром 0,02...1,0 мм и ленты толщиной 0,01...1,0 мм, шириной 10...300 мм. Для получения стабильных значений ρ и α_{ρ} манганин подвергают рекристаллизационному отжигу при 400...500°С в вакууме с медленным охлаждением и длительной выдержкой при комнатной температуре. После изготовления образцовых резисторов их повторно нагревают до 250°С для снятия внутренних напряжений. На рис. 10 показаны температурные зависимости ρ и α_{ρ} манганина.

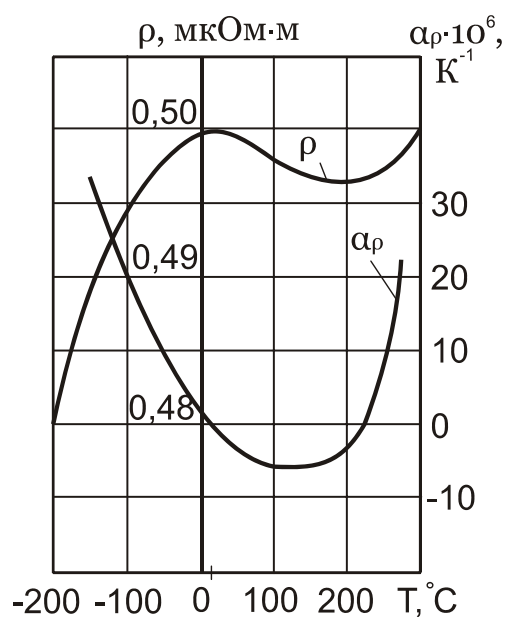


Рис. 10. Температурные зависимости ρ и α_ρ марганца

Радиоманганин ММц33-67 отличается более высоким содержанием марганца, благодаря чему значительно увеличивается ρ , а α_ρ становится равным нулю. Радиоманганин можно использовать для изготовления термокомпенсирующих и стабилизирующих элементов.

Константан МНМц40-1,5 - сплав меди с никелем. Отличается высокой прочностью и пластичностью в отожженном состоянии, $T_{пл} = 1270^\circ\text{C}$. Протягивается в проволоку диаметром до 0,004 мм, α_ρ близок к нулю. Имеет большую термо-ЭДС в паре с медью ($40 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$), поэтому его используют в основном для технических сопротивлений, реостатов, потенциометров, термопар и нагревательных элементов бытовых и лабораторных приборов до 500°C .

Основной недостаток сплавов на основе меди - их окисление с течением времени, что недопустимо для точных потенциометров вычислительных машин, автопилотов и т.д. Для изготовления неокисляемых резистивных элементов применяются сплавы на основе благородных металлов:

Серебряный манганин ($\text{Ag}+10\%\text{Mn}+8\text{...}10\%\text{Sn}$) по структуре представляет собой твердый раствор марганца и олова в серебре. После 10-часового старения при 175°C его удельное сопротивление $\rho=0,5 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$, термо-ЭДС в паре с медью $0,5 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, $\alpha_\rho = 0$.

Сплав палладия с иридием ПДИ18 ($\text{Pd}+18\%\text{Ir}$) имеет $\rho=0,4 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$, $\alpha_\rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Из микропроволок этих сплавов диа-

метром 3...20 мкм изготавливают микроминиатюрные резисторы высокой точности.

2.5.2. Материалы для нагревательных элементов

Для нагревательных элементов и технических сопротивлений (высоконагруженных реостатов), рабочая температура которых не превышает 1200°C, применяются хромоникелевые сплавы (нихромы) и сплавы на основе Fe-Cr с добавкой алюминия (табл. 7).

Нихромы (Х20Н80, Х15Н60) представляют собой твердые растворы на основе никеля с аустенитной структурой, обладают высокой прочностью и вязкостью. Они выпускаются в виде проволоки диаметром до 0,01 мм и ленты. Нихромы обладают высокой жаропрочностью, так как на их поверхности образуется плотная и прочная оксидная пленка, коэффициент α_p которой близок к α_p сплава. Однако при резких изменениях температуры пленка может растрескиваться, поэтому непрерывный режим работы нагревательного элемента обеспечивает большую долговечность, чем при многократном кратковременном включении. Срок службы нагревателя можно увеличить, если спираль заделать в твердую инертную среду типа глины-шамота. Применяют нихромы в средненагруженных устройствах (бытовых и лабораторных нагревательных приборах, паяльниках, технических сопротивлениях и т.д.).

Сплавы системы Fe-Cr-Al - имеют структуру твердых растворов хрома и алюминия в α -железе. По сравнению с нихромами они более дешевы, так как не содержат дорогостоящего никеля, но более тверды, хрупки и менее технологичны. Дополнительное легирование алюминием для повышения жаростойкости сильно ухудшает пластичность. Их применяют для высоконагруженных реостатов и нагревательных элементов в мощных электронагревательных установках и промышленных печах.

При температурах выше 1200°C для нагревательных элементов электрических печей в вакууме или среде аргона используются **тугоплавкие металлы** (W, Mo, Ta) и их сплавы.

Для трубчатых нагревателей при $T_{\text{раб}} > 1500^\circ\text{C}$ применяются **керамические** или **металлокерамические материалы** на основе карбидов и силицидов тугоплавких металлов. Особенности этих

материалов являются инертность к кислотам и щелочам, а также высокая температура плавления (табл. 8).

Таблица 8

Температуры плавления некоторых тугоплавких карбидов

Карбид	HfC	TaC	NbC	ZrC	SiC
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	3890	3880	3760	3530	2600

Рабочие температуры этих материалов достигают 3000°C . Например, нагреватели из карбида ниобия (NbC) с длиной стержня до 600 мм диаметром $d = 13...18$ мм и толщиной стенки 2...3 мм работают в вакууме до температуры 2500°C , а в аргоне - до 3000°C . Нагреватели из дисилицида молибдена (MoSi_2) могут работать в окислительной среде до 1700°C (ρ до 1000 мкОм·м). Силитовые стержни для нагревателей из SiC работают до 1800°C .

2.5.3. Сплавы для термопар

Термопара - термоэлемент для измерения температуры, состоящий из двух разных металлов и образующих замкнутую цепь (рис. 11).

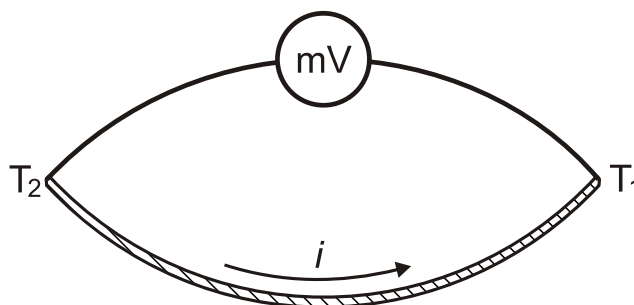


Рис. 11. Схема термопары

Из-за разной энергии Ферми при контакте двух разных металлов возникает контактная разность потенциалов (от долей вольта до нескольких вольт). Это явление открыл в 1797 г. итальянский физик А.Вольта.

При различной температуре контактов (спаев) на концах разомкнутой цепи появляется разность потенциалов - термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС). Величина термо-ЭДС пропорциональна разности температур горячего и холодного спаев

$$U \approx \alpha_T(T_2 - T_1),$$

где α_T - удельная термо-ЭДС термопары, мкВ/К, зависящая от природы проводников термопары и диапазона измеряемых температур.

Подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы: копель (56%Cu+44%Ni), алюмель (95%Ni+Al+Si+Mn), хромель (90%Ni+10%Cr), платинородий (90%Pt+10%Ph) (табл. 9).

Таблица 9

Сплавы для термопар

Измеряемая температура $T_{max}, ^\circ C$	Термопара	Измеряемая температура $T_{max}, ^\circ C$	Термопара
350	медь-копель	1000	хромель-алюмель
	медь-константан	1600	платинородий - Pt
600	Fe-константан	2000*	W-Mo
	Fe-копель	2100*	W-Ir
	хромель-копель	2800*	W-Re

* работают в вакууме или в инертной среде.

Большинство термопар устойчиво работают лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации удельная термо-ЭДС термопары может постепенно уменьшаться в результате загрязнения примесями из окружающей среды, летучести компонентов, окисления проводов и деформации. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью характеристик обладают платинородиевые термопары. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

2.5.4. Материалы для тонкопленочных резисторов

Тонкие пленки металлов, наносимые на подложку, применяются в микроэлектронике. Толщина пленок - от десятых долей мкм до нескольких десятков нм.

Резистивные пленки получают обычно в вакууме методом термического испарения с последующей конденсацией на диэлектрическую или полупроводниковую подложку. Тонкие пленки характеризуются сопротивлением квадрата R_{\square} : чем тоньше пленка, тем выше R_{\square} .

Основные материалы, применяемые для тонкопленочных резисторов:

- чистые металлы (Cr, W, Ta, Re): $R_{\square} = 500 \dots 1000 \text{ Ом}$.
- нихром Х20Н80: $R_{\square} = 50 \dots 300 \text{ Ом}$.
- нитрид тантала Ta_2N : $R_{\square} = 200 \dots 10^4 \text{ Ом}$, $\alpha_p = 0$, отличается высокой температурно-временной стабильностью свойств, пленку получают ионно-плазменным осаждением в среде аргона.
- металлосилицидные сплавы группы РС (табл. 10) - сплавы системы Si-Cr-Fe с температурами плавления $T_{пл} = 1250 \dots 1550^{\circ}\text{C}$, $R_{\square} = 200 \dots 600 \text{ Ом}$.
- сплавы группы МЛТ - 32 сплава, маркируемые порядковым номером. Основными компонентами сплавов являются металлы Si, Fe, Cr, Ni, Al, W и оксиды SiO_2 , V_2O_5 , Ge_2O_5 , Dy_2O_3 , (табл. 11). Для этих сплавов характерны значения R_{\square} до 35 кОм.

Таблица 10

Свойства металлосилицидных сплавов для тонкопленочных резисторов

Марка	Химический состав	ρ , мкОм·м	$T_{\text{раб. max.}}$, °C
РС 4800	Si+48%Cr	30,0	1550
РС 3710	Si+37%Cr+10%Fe	6,0	1250
РС 3001	Si+30%Cr+1%Fe	30,0	1350
РС 1714	Si+17%Cr+14%Fe	4,0	1570
РС 1004	Si+10%Cr+4%Fe	50,0	1380

Таблица 11

Примеры сплавов МЛТ для тонкопленочных резисторов

Марка сплава	Химический состав
МЛТ1	30%Si+28%Fe+6%Cr+12%Ni+23%W+1%SiO ₂
МЛТ28	28%Si+8%Cr+46%Ni+23%W+10%V ₂ O ₅
МЛТ31	28%Si+7%Cr+7%Al+8%W+3%SiO ₂ +47%Dy ₂ O ₃

Вопросы для самоконтроля

1. От чего зависит электропроводность идеальных и реальных металлов?

2. Как определить удельное сопротивление металла при любой температуре?
3. В чем принципиальное отличие изменения ρ и $\alpha\rho$ от состава сплавов Cu-Au и Cu-Ni?
4. Как зависит ρ и $\alpha\rho$ от толщины тонкой металлической пленки? Что такое сопротивление квадрата?
5. Назовите основные материалы высокой проводимости и их применение.
6. Как влияют примеси на свойства меди и алюминия?
7. Перечислите основные благородные металлы, особенности их свойств и применение.
8. Назовите основные тугоплавкие металлы, особенности их свойств и применение.
9. Какие материалы применяются для неподвижных контактов?
10. Какие материалы используют для слаботочных разрывных контактов?
11. Какие материалы применяют для высоконагруженных разрывных контактов?
12. Из какого материала изготавливают коллекторные пластины электрических машин?
13. Какие электрические щетки лучше всего применять для мощного электродвигателя низкого напряжения; маломощного электродвигателя и быстроходных электрических машин?
14. Расшифруйте сплавы МНМц3-12 и МНМц40-1,5, укажите их свойства и применение.
15. Какие материалы применяются для электронагревательных элементов?
16. Перечислите методы получения тонких резистивных пленок. Какие материалы используются в качестве испарителя и почему?
17. Какие основные материалы применяются для тонкопленочных резисторов? Как определить сопротивление тонкопленочного резистора?
18. Что такое контактолы? С какой целью они используются?

низкочастотными. В качестве **высокочастотных** используются неполярные диэлектрики.

3.1. Основные электрические свойства диэлектриков

Основные электрические свойства диэлектриков и их характеристики приведены в табл. 12.

Таблица 12

Электрические свойства диэлектриков и их характеристики

№	Свойство	Характеристика	Обозначение
1	Поляризация	Относительная диэлектрическая проницаемость	ε
2	Электропроводность	Удельное электрическое сопротивление	ρ , Ом·м
3	Диэлектрические потери	Тангенс угла диэлектрических потерь	$\operatorname{tg}\delta$
4	Электрическая прочность	Пробивная напряженность	$E_{\text{пр}}$, МВ/м

3.1.1. Поляризация диэлектриков

Поляризация - это упругое смещение связанных зарядов или ориентация молекул диэлектрика в электрическом поле. Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектрика связанных электрических зарядов.

Способность диэлектрика к поляризации характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (3.1)$$

где C - емкость конденсатора с диэлектриком; C_0 - емкость конденсатора без диэлектрика (в вакууме).

Различают следующие виды поляризации:

- **электронная поляризация** - упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов под действием внешнего поля (рис. 13,а). Она свойственна всем веществам, но играет определяющую роль в неполярных диэлектриках (газообразных,

жидких и твердых). Такая поляризация протекает почти мгновенно ($\tau = 10^{-15}$ с), без потерь энергии, ее величина не зависит от частоты поля;

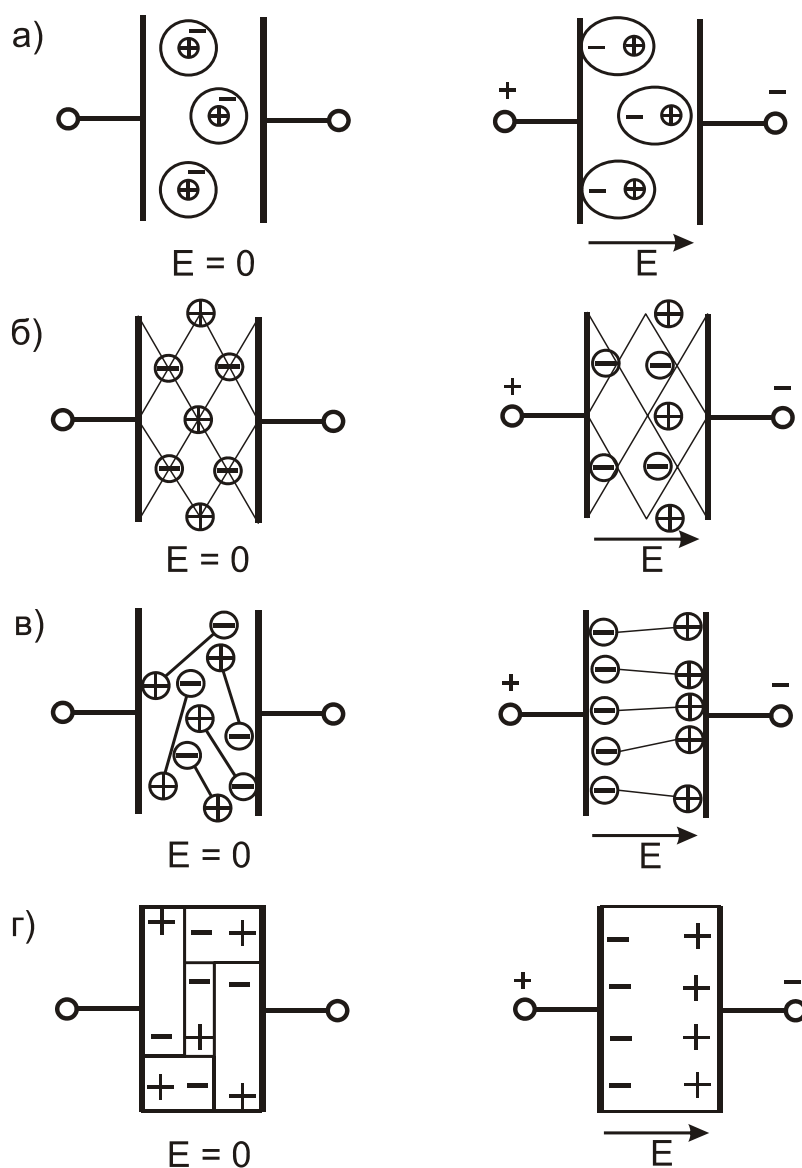


Рис. 13. Схема возникновения поляризации: а - электронной, б - ионной, в - дипольно-релаксационной, г - спонтанной (самопроизвольной)

- **ионная поляризация** обусловлена смещением упруго связанных ионов в пределах межатомного расстояния (рис. 13,б). Она характерна для веществ с ионным строением, время поляризации невелико ($\tau = 10^{-13}$ с), происходит практически без потерь энергии;
- **дипольно-релаксационная поляризация** заключается в ориентации дипольных молекул под действием сил поля (рис. 13,в).

Она присуща полярным диэлектрикам, протекает во времени ($\tau = 10^{-2}$ с) и сопровождается потерями энергии;

- **самопроизвольная (спонтанная) поляризация** наблюдается у сегнетоэлектриков. Это вещества, состоящие из наэлектризованных областей - доменов, обладающих электрическим моментом. В отсутствие внешнего поля домены расположены произвольно, и суммарный момент равен нулю. Во внешнем поле происходит переориентация доменов и создается эффект сильной поляризации (рис. 13,г): относительная диэлектрическая проницаемость достигает $\varepsilon = 10^5$.

Влияние температуры на поляризацию диэлектриков

Изменение относительной диэлектрической проницаемости при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом

$$\alpha_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT}. \quad (3.2)$$

При электронной поляризации относительная диэлектрическая проницаемость несколько уменьшается с повышением температуры вследствие уменьшения плотности вещества ($\alpha_{\varepsilon} < 0$) (кривая 1 на рис. 14). При ионной поляризации ε с увеличением температуры несколько повышается в результате ослабления упругих сил, действующих между ионами, из-за увеличения расстояния между ними при тепловом расширении ($\alpha_{\varepsilon} > 0$) (кривая 2 на рис. 14). Дипольно-релаксационная поляризация сильно зависит от температуры среды. С увеличением температуры силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают, и дипольные молекулы легче ориентируются во внешнем поле - ε растет. При дальнейшем повышении температуры интенсивное тепловое движение молекул ослабляет ориентирующее влияние поля - ε уменьшается (кривая 3 на рис. 14). При самопроизвольной поляризации ее величина растет до определенной температуры (T_K - точка Кюри), выше которой сегнетоэлектрик теряет свои специфические свойства (кривая 4 на рис. 14).

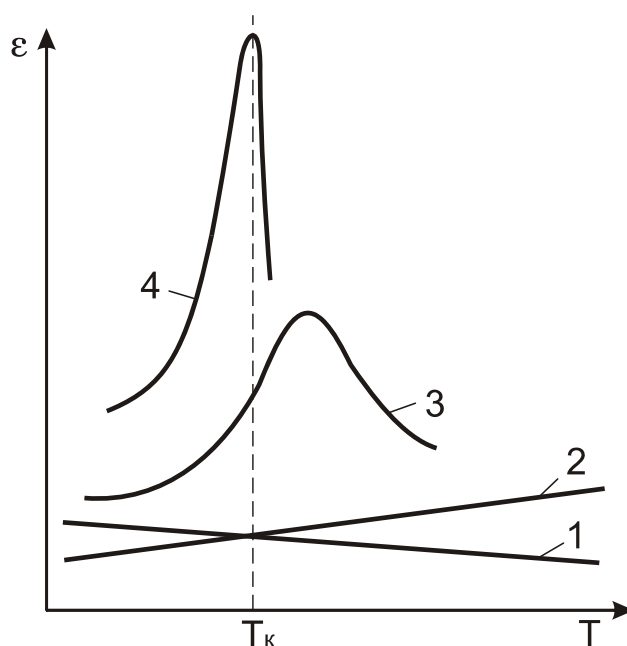


Рис. 14. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости при поляризации: 1 - электронной, 2 - ионной, 3 - дипольно-релаксационной, 4 - спонтанной

Влияние напряженности электрического поля на поляризацию диэлектриков

По влиянию напряженности электрического поля на относительную диэлектрическую проницаемость различают диэлектрики линейные и нелинейные. Емкость конденсатора с **линейным** диэлектриком зависит только от его геометрических размеров, и ϵ не зависит от напряженности внешнего поля (рис. 15,а).

К линейным диэлектрикам относится подавляющее число диэлектриков:

- неполярные диэлектрики с электронной поляризацией - газы, жидкости, твердые вещества кристаллические и аморфные (бензол, парафин, сера, полиэтилен и др.);
- полярные диэлектрики с дипольно-релаксационной и электронной поляризацией - органические жидкие и твердые вещества (хлорированные углеводороды, большинство органических соединений на основе полимеров и др.);
- неорганические ионные соединения с ионной и электронной поляризацией - кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов (кварц, слюда, корунд - Al_2O_3 , рутил - TiO_2 и др.);

- неорганические соединения с ионной, электронной и релаксационной поляризацией - вещества с неплотной упаковкой (стекла, многие виды керамики).

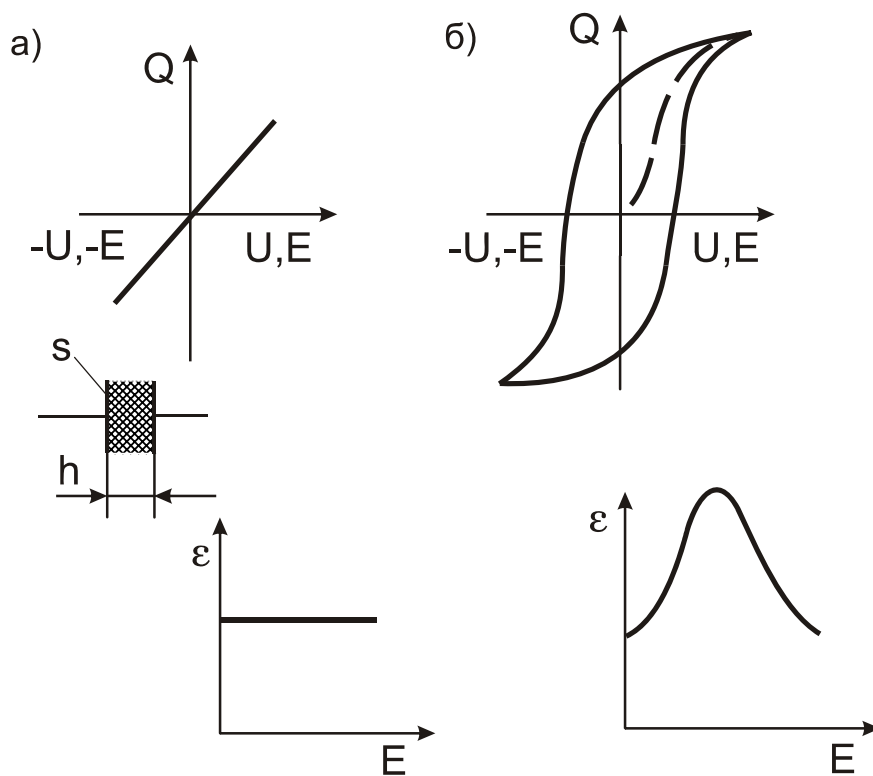


Рис. 15. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости и заряда конденсатора от напряженности (напряжения) у линейных (а) и нелинейных диэлектриков (б)

Для **нелинейных** диэлектриков (сегнетоэлектрики и др.) зависимость величины заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса (рис. 15,б).

3.1.2. Электропроводность диэлектриков

Поляризационные процессы смещения связанных зарядов в диэлектрике до момента установления равновесного состояния происходят во времени, создавая **поляризационные токи** или **токи смещения**.

При дипольно-релаксационной поляризации токи смещения называют еще **абсорбционными токами** $j_{\text{абс}}$. При постоянном напряжении абсорбционные токи возникают только в моменты включения и выключения напряжения. Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов приводит к возникно-

вению слабых по величине **токов сквозной проводимости** $j_{ск}$. Таким образом, полный ток в диэлектрике, называемый **током утечки**, складывается из абсорбционного и сквозного (рис. 16).

$$j_{ут} = j_{абс} + j_{ск} \quad (3.3)$$

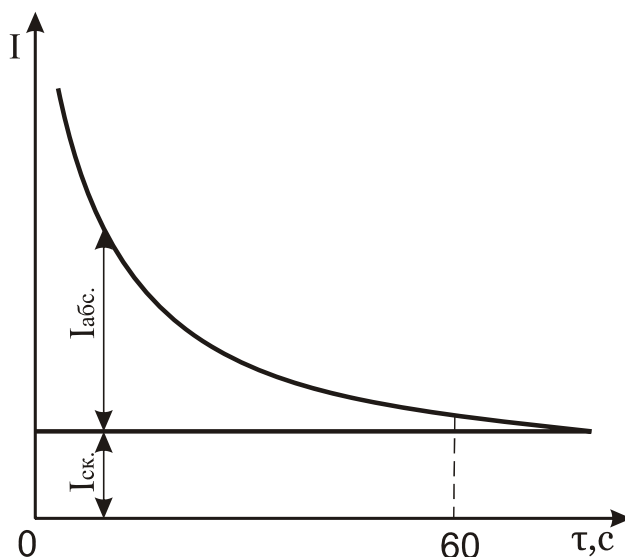


Рис. 16. Изменение тока утечки в твердом диэлектрике

Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется величиной сквозного тока. При переменном напряжении проводимость определяется сквозным током и абсорбционными токами замедленных механизмов поляризации. В большинстве случаев электропроводность в диэлектриках ионная, реже - электронная.

У твердых диэлектриков различают объемную и поверхностную электропроводность, которую оценивают, соответственно, удельным объемным сопротивлением (ρ , Ом·м) и удельным поверхностным сопротивлением (ρ_s , Ом).

Удельное объемное сопротивление численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, если ток проходит через две противоположные грани. В случае плоского образца в однородном поле

$$\rho = R \frac{S}{h}, \quad (3.4)$$

где R - объемное сопротивление образца, Ом; S - площадь электрода, м²; h - толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление численно равно сопротивлению квадрата любых размеров, если ток проходит через две противоположные стороны

$$\rho_s = R_s \frac{d}{l}, \quad (3.5)$$

где R_s - поверхностное сопротивление образца между параллельно стоящими электродами шириной d , находящимися друг от друга на расстоянии l (рис. 17).

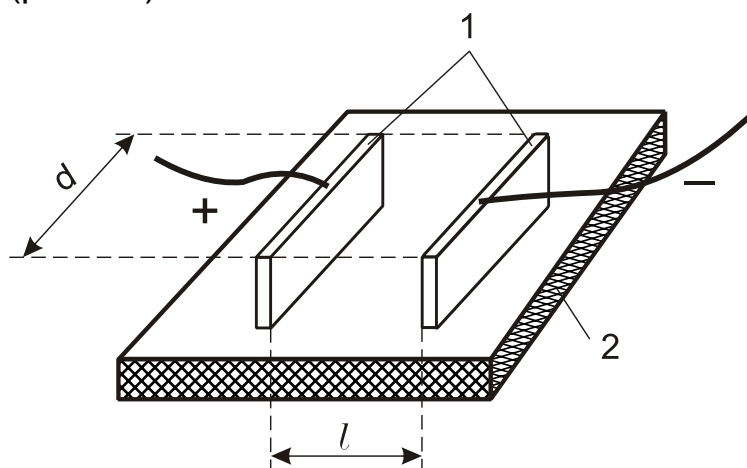


Рис. 17. Схема определения удельного поверхностного сопротивления ρ_s твердого диэлектрика: 1 – электроды, 2 - диэлектрик

Полная проводимость диэлектрика, соответствующая сопротивлению изоляции $R_{из}$, складывается из объемной и поверхностной проводимостей.

Произведение сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость называется **постоянной времени конденсатора**

$$\tau_o = R_{из} \cdot C = 0,884 \cdot 10^{-11} \cdot \rho \cdot \epsilon. \quad (3.6)$$

Электропроводность диэлектриков зависит от концентрации свободных носителей заряда, температуры и влажности среды. Примеси являются дополнительными источниками ионов и увеличивают электропроводность.

С повышением температуры растут подвижность носителей заряда и их количество, поэтому электропроводность диэлектриков возрастает, а сопротивление падает (рис. 18).

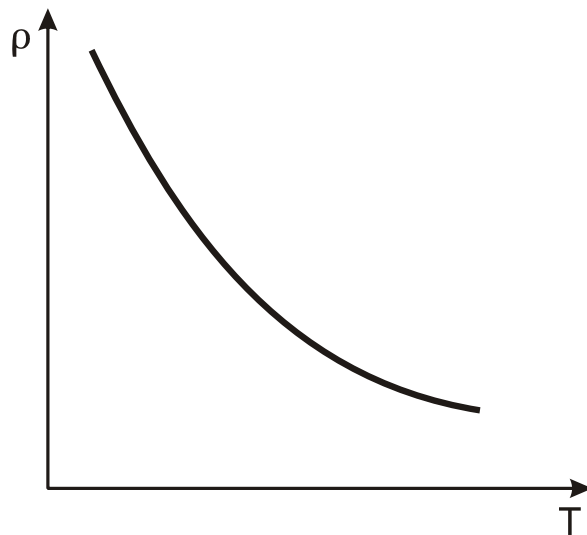


Рис. 18. Температурная зависимость удельного сопротивления диэлектриков

Увеличение влажности среды практически не оказывает влияния на проводимость неполярных диэлектриков, так как они не смачиваются водой. Полярные диэлектрики смачиваются водой, а вода является источником ионов. Кроме того, при наличии влаги может происходить частичная диссоциация молекул диэлектрика и примесей, что приводит к возрастанию электропроводности.

3.1.3. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери - это мощность электрического тока, рассеиваемая в диэлектрике в виде тепла. Численно диэлектрические потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, где δ - угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между векторами тока и напряжения в цепи с емкостью ($\delta = 90^\circ - \varphi$).

При приложении переменного напряжения к конденсатору с идеальным диэлектриком угол сдвига фаз между током и напряжением $\varphi = 90^\circ$ (рис. 19,а), $\delta = 0$, тепловых потерь нет.

Для расчета потерь мощности в реальном диэлектрике при воздействии переменного напряжения используют эквивалентную схему, заменив конденсатор с реальным диэлектриком на идеальный конденсатор с параллельно (или последовательно) включенным активным сопротивлением (рис. 19,б). Потери мощности P_a (Вт) вызывает активная составляющая тока

$$P_a = U \cdot I_a. \quad (3.7)$$

Учитывая, что $I_a = I_c \cdot \operatorname{tg} \delta$, а $I_c = U \cdot \omega \cdot C$, получаем

$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta, \quad (3.8)$$

где U - напряжение, В; ω - круговая частота тока, с^{-1} .

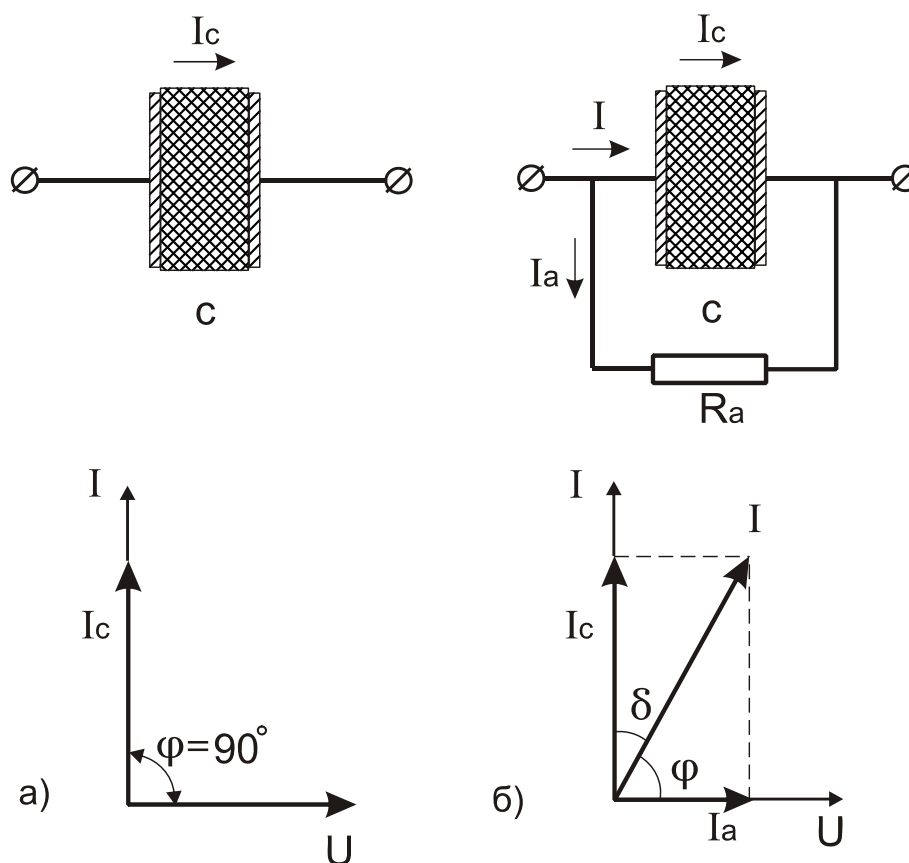


Рис. 19. Схема определения диэлектрических потерь: а - конденсатор с идеальным диэлектриком ($\operatorname{tg} \delta = 0$); б - параллельная эквивалентная электрическая схема конденсатора с реальным диэлектриком ($\operatorname{tg} \delta > 0$)

Виды диэлектрических потерь:

- потери от сквозной проводимости (на электропроводность);
- релаксационные;
- ионизационные;
- резонансные.

Потери на электропроводность (от сквозной проводимости) - основные потери для неполярных диэлектриков. Они не зависят от частоты приложенного напряжения ($P_a = \operatorname{const}$), $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается с частотой поля f по гиперболическому закону (рис. 20,а)

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{10}}{\varepsilon \cdot f \cdot \rho}, \quad (3.9)$$

где ρ - сопротивление, измеренное на постоянном токе; ε - относительная диэлектрическая проницаемость на данной частоте.

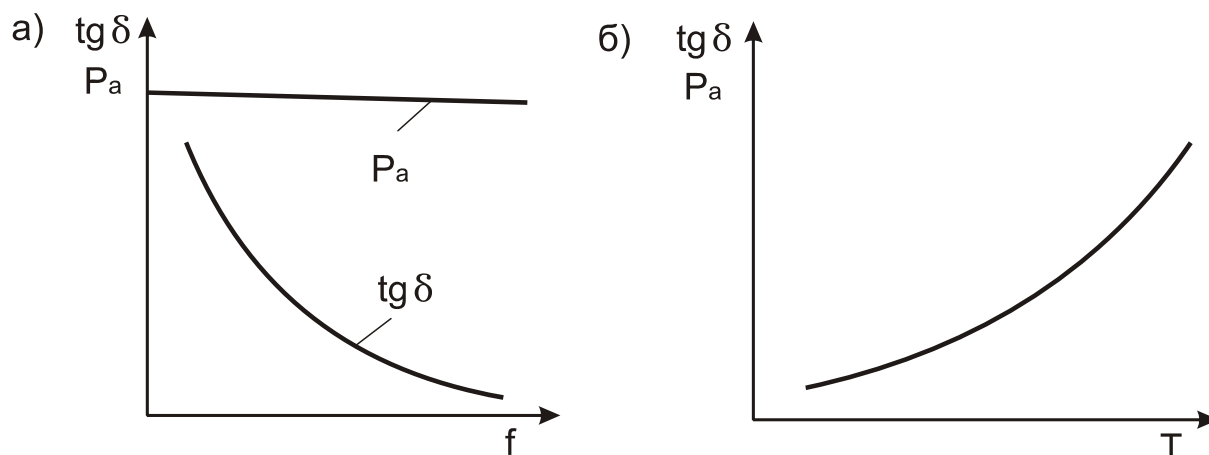


Рис. 20. Зависимости диэлектрических потерь от частоты тока (а) и температуры (б)

Потери сквозной проводимости возрастают с ростом температуры по экспоненциальному закону (рис. 20,б).

$$P_{ат} = A \cdot \exp(-b/T), \quad (3.10)$$

где A, b - постоянные материала.

Релаксационные потери характерны для диэлектриков с замедленными видами поляризации. Они наблюдаются в полярных жидкостях с дипольно-релаксационной поляризацией, а также у линейных диэлектриков с ионно-релаксационным и электронно-релаксационным механизмами поляризации (неорганические стекла, полимеры, керамика, кристаллические вещества, с неплотной упаковкой атомов и др.).

Релаксационные потери сильно зависят от температуры и частоты поля. При низких температурах время релаксации поляризации велико ($\tau_0 \gg 1/\omega$), $\operatorname{tg} \delta$ мал (рис. 21). С повышением температуры степень поляризации молекул увеличивается, и $\operatorname{tg} \delta$ возрастает. При температуре, соответствующей наибольшему развитию дипольно-релаксационной поляризации (время релаксации приближается к

периоду изменения поля $\tau_0 \approx 1/\omega$), $\text{tg} \delta$ достигает максимального значения. При дальнейшем повышении температуры время релаксации становится меньше времени периода изменения поля, ориентирующее влияние поля ослабевает, релаксационные потери уменьшаются, однако с учетом потерь на электропроводность общие потери возрастают (кривая 2 на рис. 21).

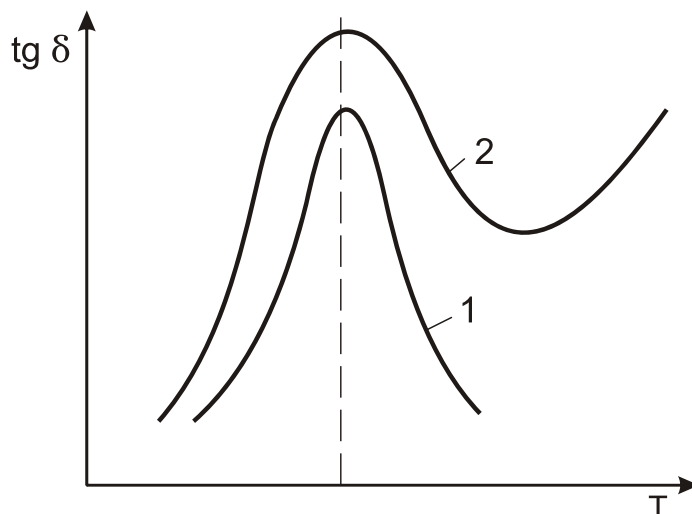


Рис. 21. Температурные зависимости релаксационных потерь (1) и общих потерь с учетом потерь на электропроводность (2)

С ростом частоты поля релаксационные потери увеличиваются (рис. 22), так как возрастает отставание поляризации от изменения поля. Когда же частота настолько велика, что $\tau_0 \gg 1/\omega$, поляризованность диэлектрика становится незначительной, мало и значение $\text{tg} \delta$. Однако на высоких частотах велико число циклов поляризации в единицу времени, и активная мощность, рассеиваемая в диэлектрике, остается практически постоянной, несмотря на уменьшение $\text{tg} \delta$ с ростом частоты, что находится в соответствии с формулой (3.8).

Ионизационные потери в диэлектрике обусловлены процессами ионизации под действием электрического поля. Они свойственны диэлектрикам в газообразном состоянии и проявляются в неоднородных электрических полях при напряженностях, превышающих значение, соответствующее началу ионизации данного газа.

Резонансные потери — это интенсивное поглощение энергии электромагнитного поля газом при определенной частоте. В твердых телах они проявляются, когда частота собственных колебаний

частиц тела совпадает с частотой вынужденных колебаний внешнего электромагнитного поля.

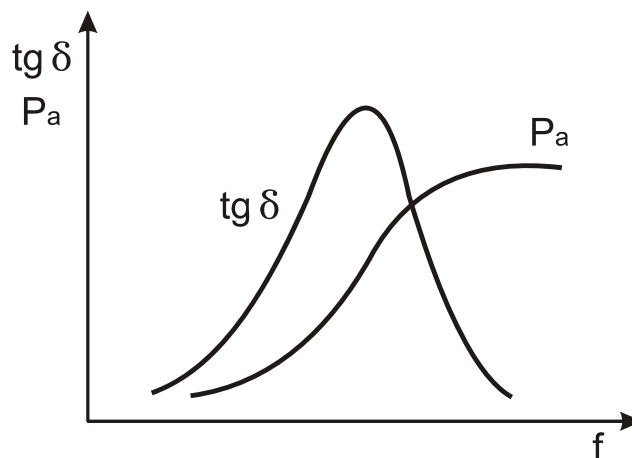


Рис. 22. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и активной мощности P_a для диэлектриков с дипольно-релаксационной поляризацией

3.1.4. Пробой диэлектриков

Пробой - возникновение в диэлектрике канала высокой проводимости. При пробое твердый диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства. Способность диэлектрика противостоять пробую оценивается электрической прочностью.

Электрическая прочность $E_{пр}$, МВ/м - минимальная напряженность однородного электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{h}, \quad (3.11)$$

где $U_{пр}$ - пробивное напряжение, В; h - расстояние между электродами или толщина диэлектрика, м.

Виды пробоя диэлектриков:

- **электрический пробой** обусловлен явлениями ударной ионизации и фотоионизации (рис. 23). Он характерен для газов, но может происходить и в неполярных жидких и твердых диэлектриках. Пробивная напряженность при электрическом пробое зависит от плотности диэлектрика и степени однородности

электрического поля. В однородном поле пробой газа наступает при более высоком значении $E_{пр}$, чем в неоднородном поле;

- **тепловой пробой** обусловлен чрезмерным выделением тепла из-за больших диэлектрических потерь. При этом в диэлектрике происходят необратимые процессы термического разрушения материала (обугливание, растрескивание, оплавление и т.д.), в результате чего растет ток сквозной проводимости. Для теплового пробоя характерна сильная зависимость $E_{пр}$ от температуры, частоты тока, размеров детали и условий ее охлаждения;
- **электрохимический пробой** обусловлен развитием в диэлектрике химических процессов, ведущих к образованию подвижных ионов. Эта форма пробоя характерна для жидких диэлектриков, содержащих небольшие количества примесей электролита. В твердых диэлектриках электрохимический пробой может быть при наличии поверхностных загрязнений, адсорбированной влаги.

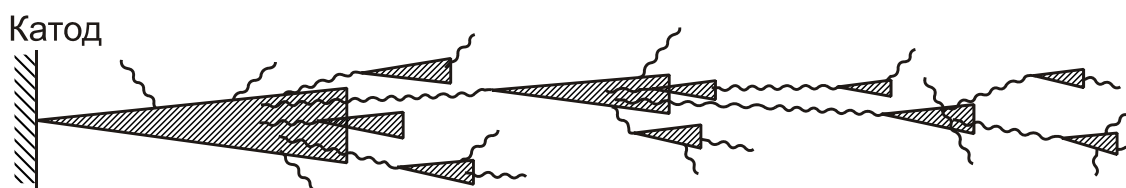


Рис. 23. Схема электрического пробоя газов

Повышение температуры и влажности среды, наличие примесей, неоднородность структуры снижают электрическую прочность диэлектриков.

3.2. Газообразные диэлектрики

К газообразным диэлектрикам относятся практически все газы. В первую очередь, это воздух, который является естественным изолятором, окружая все электрические установки. Кроме воздуха широко используют в качестве электрической изоляции неполярные газы - азот, водород, углекислый газ, инертные газы, а также полярные газы - фреоны, элегаз и др.

Электропроводность газов. В идеальном газе свободных носителей заряда нет. В реальных газах всегда имеется некоторое ко-

личество свободных электронов и ионов, как результат процесса ионизации молекул газа при воздействии космических и солнечных излучений, земной радиации и т.д. Одновременно с ионизацией в газах протекает процесс рекомбинации нейтральных молекул из электронов и ионов. Поэтому в нормальных условиях удельное электрическое сопротивление газов чрезвычайно велико (ρ до 10^{18} Ом·м). Высокие электроизоляционные свойства газов сохраняются в электрическом поле до критической напряженности $E_{кр}$, после чего начинается процесс ударной ионизации - лавинообразное увеличение электронов и ионов, что приводит к пробоя газозного промежутка. Полностью ионизированный газ - это особая равновесная высокопроводящая среда, называемая плазмой. Для воздуха в нормальных условиях критическая напряженность электрического поля $E_{кр} = 10^6$ В/м.

Поляризация газов. Основное значение для всех газов имеет электронная поляризация. Газы обладают малой плотностью, расстояние между молекулами велико, поэтому относительная диэлектрическая проницаемость для всех газов близка к единице ($\epsilon = 1,0002 \dots 1,002$). Для воздуха $\epsilon = 1,0006$.

С увеличением температуры относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается, а с увеличением давления ϵ растет, так, для воздуха при $p = 20$ атм. $\epsilon = 1,01$. При влажности воздуха 100% $\epsilon = 1,0007$, а при 0% влажности $\epsilon = 1,0005$.

Диэлектрические потери в газах связаны с потерями на электропроводность. Для полярных молекул ориентация диполей происходит без потерь энергии. Поэтому при отсутствии ионизации диэлектрические потери в газах весьма незначительны ($\text{tg}\delta < 4 \cdot 10^{-8}$).

Электрическая прочность газов значительно меньше, чем у жидких и твердых диэлектриков. Для воздуха $E_{пр} = 3,2$ МВ/м. Основная причина пробоя газов - ударная ионизация.

Электрическая прочность газов сильно зависит от давления, степени однородности электрического поля, расстояния между электродами и частоты поля.

При малых давлениях $E_{пр}$ велико (рис. 24) вследствие малого числа частиц в единице объема и низкой вероятности их столкновения, при повышении давления $E_{пр}$ понижается. При больших давлениях уменьшается длина свободного пробега частиц, они не приоб-

ретают необходимой кинетической энергии для ионизации, и электрическая прочность увеличивается.

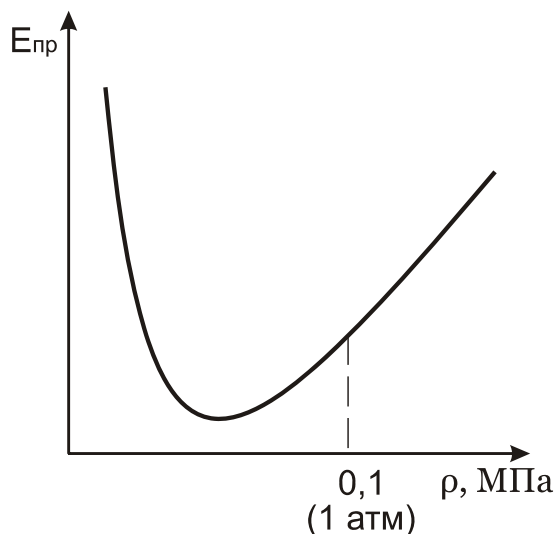


Рис. 24. Зависимость электрической прочности воздуха от давления

В неоднородном поле (игла-игла, игла-плоскость и т.д.) электрическая прочность оказывается ниже, чем в однородном. С увеличением расстояния между электродами $E_{пр}$ снижается, так как повышается фактор неоднородности поля (рис. 25).

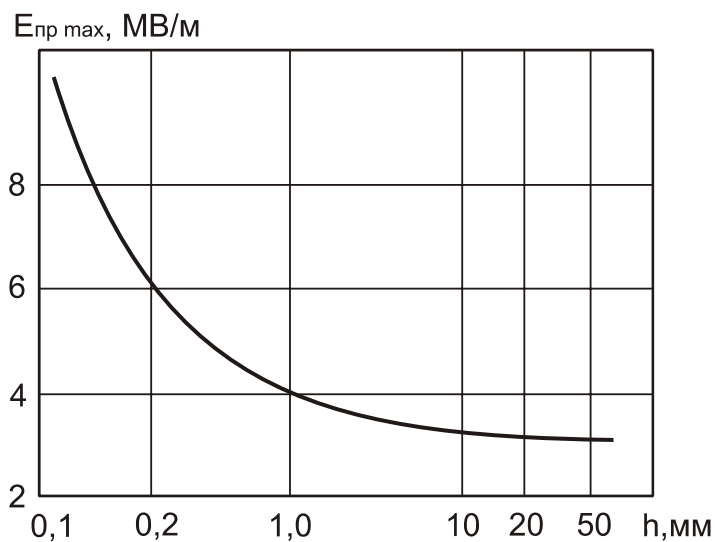


Рис. 25. Зависимость электрической прочности воздуха от расстояния между электродами в однородном поле

С увеличением частоты поля напряжение пробоя снижается, что связано с образованием объемных зарядов из-за различной подвижности электронов и ионов. В области высоких частот (>5 МГц)

продолжительность полупериода изменения поля становится соизмеримой со временем формирования электронных лавин, и пробивное напряжение резко возрастает (рис. 26).

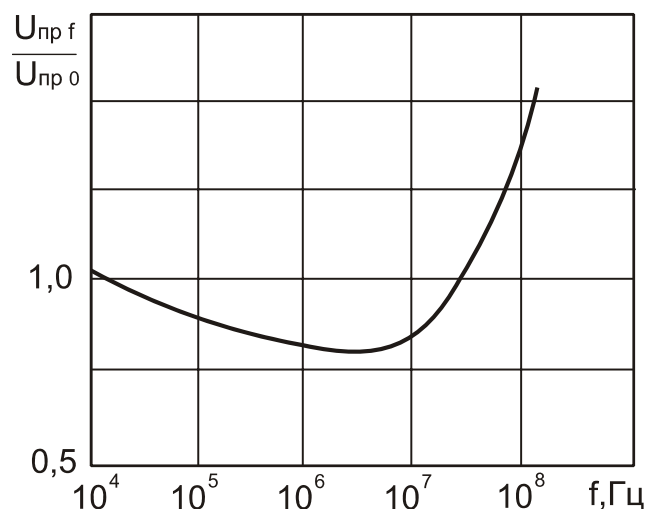


Рис. 26. Зависимость пробивного напряжения воздуха от частоты поля $\frac{U_{пр f}}{U_{пр 0}}$:
 $U_{пр f}$ - пробивное напряжение на данной частоте, $U_{пр 0}$ - пробивное напряжение на постоянном токе

Применение газообразных диэлектриков

Воздух является естественным изолятором в электроаппаратах и устройствах (воздушных высоковольтных выключателях, воздушных конденсаторах, в т.ч. эталонных), он одновременно обеспечивает отвод тепла.

Азот служит в качестве заменителя воздуха в тех случаях, когда недопустимо окисление.

Водород используется в качестве электроизоляционной охлаждающей среды в мощных генераторах, обладает высокой теплоемкостью.

Азот (N_2), водород (H_2), углекислый газ (CO_2) входят в состав защитных сред многих производств.

Инертные газы (аргон, неон, криптон, ксенон, гелий) применяются для заполнения электровакуумных приборов, радиоламп, газосветных трубок различного цвета свечения.

Фреоны - производные метана CH_4 или этана C_2H_6 , в которых атомы водорода замещены атомами фтора или хлора. Например,

дихлорфторметан CCl_2F_2 (фреон-12) применяется в холодильной технике.

Элегаз (SF_6) обладает высокой химической стойкостью, нетоксичен, в 5 раз тяжелее воздуха, применяется для заполнения высоковольтных высокочастотных конденсаторов, рентгеновских трубок, мощных трансформаторов.

Фреоны и элегаз - тяжелые газы с большим молекулярным весом. Их электрическая прочность в 2,5 раза выше, чем у воздуха и составляет 7,5 МВ/м.

3.3. Жидкие диэлектрики

По химической природе жидкие диэлектрики разделяют на нефтяные масла и синтетические жидкости.

3.3.1. Нефтяные масла

Нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов, их получают фракционной перегонкой нефти. По применению различают трансформаторное, конденсаторное и кабельное масла, отличающиеся степенью очистки.

Трансформаторное масло применяют для заливки силовых трансформаторов с целью повышения электрической прочности за счет заполнения пор волокнистой изоляции и промежутков между ее слоями, для заливки высоковольтных выключателей, где масло оказывает дугогасящее действие.

Конденсаторное масло используют для пропитки бумажной изоляции конденсаторов с целью увеличения их удельного сопротивления и электрической прочности, что позволяет увеличить емкость и уменьшить габариты конденсаторов. Его получают путем дополнительной очистки трансформаторного масла.

Кабельное масло используют для пропитки бумажной изоляции высоковольтных кабелей.

Нефтяные масла - неполярные диэлектрики с электронной поляризацией и ионной проводимостью. В неполярных жидкостях диссоциация молекул незначительна, число носителей заряда невелико и проводимость мала. Источниками ионов могут быть различные

примеси и влага. Диэлектрические потери в нефтяных маслах невелики, они обусловлены током сквозной проводимости. Диэлектрические жидкости дополнительно характеризуются температурой вспышки $T_{всп}$ и температурой застывания T_3 .

Электрофизические характеристики трансформаторного масла:

- $\varepsilon = 2,1 \dots 2,5$;
- $\rho = 10^{11} \dots 10^{13}$ Ом·м;
- $\text{tg}\delta = 20 \cdot 10^{-4}$;
- $E_{пр} = 20 \dots 25$ МВ/м;
- $T_{всп} = 135^\circ\text{C}$;
- $T_3 = -45^\circ\text{C}$.

Конденсаторное и кабельное масла имеют более низкие диэлектрические потери $\text{tg}\delta = (3 \dots 5) \cdot 10^{-4}$ и более высокую электрическую прочность $E_{пр} = 25 \dots 30$ МВ/м.

Свойства масел зависят от температуры. При повышении температуры уменьшается их вязкость и плотность, возрастают подвижность ионов, диссоциация молекул примеси и ионная проводимость. В результате $\text{tg}\delta$ увеличивается, а ε , ρ и $E_{пр}$ - уменьшаются.

К **достоинствам** нефтяных масел относятся высокие электроизоляционные свойства, доступность и невысокая стоимость.

Недостатки нефтяных масел:

- легкая воспламеняемость,
- сильная зависимость вязкости от температуры: при понижении температуры от 100°C до -35°C вязкость увеличивается в 1800 раз,
- сильная зависимость электрической прочности от содержания примесей и влаги,
- склонность к старению.

Старение масел заключается в разложении углеводородов и их окислении. При этом образуются полярные продукты, разрушающие изоляцию, увеличивается вязкость, ухудшаются диэлектрические свойства, понижается температура вспышки. Старение ускоряется от кислорода воздуха, света, тепла, электрических полей. Для повышения устойчивости к старению в масло добавляют ингибиторы, замедляющие старение (антиоксиданты). Применяют также герметизацию электрооборудования.

3.3.2. Синтетические жидкие диэлектрики

К синтетическим жидким диэлектрикам относятся хлорированные ароматические углеводороды (совол, совтол), кремнийорганические и фторорганические жидкости. Эти диэлектрики обладают рядом преимуществ по сравнению с нефтяными маслами и применяются в условиях повышенных тепловых нагрузок, напряженности электрического поля, в пожаро- и взрывоопасных средах.

Хлорированные углеводороды - это продукты хлорирования дифенила ($C_{12}H_{10}$). Применяются полихлордифенил $C_{12}H_5Cl_5$ - **совол**, а также раствор совола в трихлорбензоле - **совтол**.

Хлорированные углеводороды относятся к полярным диэлектрикам, наряду с молекулами примесей могут диссоциировать и их собственные молекулы, что приводит к большей электропроводности ($\rho = 10^9 \dots 10^{11}$ Ом·м).

Поляризация жидкостей, содержащих дипольные молекулы, определяется одновременно электронной и дипольно-релаксационной составляющими. Поэтому для них диэлектрическая проницаемость имеет более высокие значения ($\epsilon \approx 5,0$), чем у нефтяных масел.

Дипольно-релаксационная поляризация существенно влияет на общий уровень диэлектрических потерь. В нормальных условиях $\text{tg}\delta = 10^{-2} \dots 10^{-3}$. При повышении температуры и частоты поля диэлектрические потери сильно увеличиваются, поэтому частотный диапазон применения этих жидкостей ограничен низкими частотами. Электрическая прочность большинства жидкостей на основе хлорированных углеводородов составляет $E_{пр}$ до 18-20 МВ/м.

Совол применяется, главным образом, для пропитки конденсаторной бумаги, это позволяет повысить емкость конденсатора на 50%. К числу его преимуществ относится более высокая стабильность в сильных электрических полях, стойкость к старению, негорючесть, пожаробезопасность. Недостатком совола является высокая температура застывания ($T_3 = -8^\circ\text{C}$), что ограничивает его применение.

Совтол имеет меньшую, чем у совола вязкость и температуру застывания ($T_3 = -35^\circ\text{C}$), применяется как заменитель трансформаторного масла.

Основной недостаток хлорированных углеводородов - токсичность.

Кремнийорганические жидкости - это полимеры, линейные молекулы которых содержат силоксанную группу $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, где атомы кремния связаны с органическими радикалами: $-\text{CH}_3$ (метил), $-\text{C}_2\text{H}_5$ (этил) и др. По своим диэлектрическим характеристикам полисилоксановые жидкости близки к неполярным диэлектрикам:

- $\varepsilon = 2,4 \dots 2,5$;
- $\text{tg}\delta \approx 3 \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^{11} \dots 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 18 \dots 20 \text{ МВ/м}$.

Они отличаются повышенной нагревостойкостью ($T_{\text{всп}} > 300^\circ\text{C}$), низкой температурой застывания ($T_3 = -60^\circ\text{C}$), низкой гигроскопичностью, нетоксичностью, высокой стабильностью свойств при изменении температуры. Эти жидкости используются в импульсных трансформаторах, специальных конденсаторах, радиоэлектронной аппаратуре.

Фторорганические жидкости представляют собой молекулярные соединения фтора с углеродом (например, C_8F_{16}). Это неполярные диэлектрики:

- $\varepsilon = 1,9 \dots 2,0$;
- $\text{tg}\delta = (1 \dots 2) \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^{12} \dots 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 14 \dots 18 \text{ МВ/м}$.

Их основными особенностями являются негорючесть, высокая нагревостойкость (до 500°C) и дугостойкость, малая гигроскопичность, низкие диэлектрические потери и стабильность свойств, в том числе вязкости, до высоких температур. Фторорганические жидкости применяются для заполнения электрической аппаратуры при высоких рабочих температурах. Обладая высокой теплопроводностью, они обеспечивают интенсивное охлаждение в силовых трансформаторах.

Некоторые виды фторорганических жидкостей токсичны, взаимодействуют с резинами, медью.

3.4. Неорганические твердые диэлектрики

Большинство неорганических твердых диэлектриков имеют ионно-кристаллическое строение, отличаются высокой нагревостойкостью и электрической прочностью.

3.4.1. Слюда

Слюда - минерал ионно-кристаллического строения, обладающий способностью расщепляться на пластины. По химическому составу слюда представляет собой водные алюмосиликаты. Основные диэлектрические характеристики слюды:

- $\varepsilon = 5 \dots 7$;
- $\operatorname{tg} \delta = (5 \dots 50) \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^{13}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 12$ МВ/м.

Слюда относится к электроизоляционным материалам высшего класса нагревостойкости: температура начала резкого ухудшения свойств составляет $700 \dots 900^\circ\text{C}$. Слюда применяется для конденсаторов, штампованных деталей электронных и осветительных ламп, для изоляции коллекторных пластин электрических машин.

3.4.2. Стекла

Стекла - материалы аморфного строения, состоящие из оксидов различных элементов. В качестве стеклообразующих оксидов используются SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 . Наибольшее распространение получили силикатные стекла на основе двуокиси кремния SiO_2 , благодаря химической стойкости, дешевизне и доступности сырья.

При охлаждении расплава имеются две характерные точки: температура текучести T_T , выше которой стекло проявляет текучесть, и температура стеклования T_C , ниже которой проявляется хрупкость стекла. Для большинства силикатных стекол $T_T = 900 \dots 700^\circ\text{C}$, $T_C = 600 \dots 400^\circ\text{C}$. Интервал температур между T_T и T_C называют интервалом размягчения, когда стекло обладает пластичными свойствами. Чем шире интервал размягчения, тем технологичнее стекло.

Формовку изделий осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, прокатки, отливки и т.д. Изготовленные изделия подвергают отжигу для снятия внутренних напряжений. При отжиге изделие нагревают до $300 \dots 400^\circ\text{C}$ и медленно охлаждают.

Группы силикатных стекол:

- **щелочные стекла** - это большинство обычных стекол, в которых помимо стеклообразующих оксидов содержатся оксиды щелочных металлов (Na_2O , K_2O), понижающие интервал размягчения стекла. Они отличаются пониженными электрическими свойствами, невысокой нагревостойкостью, но легко обрабатываются;
- **бесщелочные стекла** не содержат оксидов щелочных металлов. Стекла данной группы обладают более высокой нагревостойкостью и высокими электрическими свойствами;
- **щелочные стекла с добавлением оксидов тяжелых металлов** (PbO , BaO и др.) удовлетворительно обрабатываются, а по электрическим свойствам приближаются к бесщелочным стеклам.

Стекла - это неорганические диэлектрики с ионным типом поляризации. По механическим свойствам они обладают высокой прочностью на сжатие, но малой прочностью на растяжение, твердостью в сочетании с хрупкостью. Оптические свойства стекол характеризуются прозрачностью, коэффициентом преломления и т.д. Их электрические свойства зависят от состава и меняются в следующих пределах:

- $\varepsilon = 3,8 \dots 16$;
- $\text{tg}\delta = (1 \dots 100) \cdot 10^{-4}$;
- $\rho = 10^6 \dots 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 30 \dots 150 \text{ МВ/м}$.

Наилучшими характеристиками обладает *кварцевое стекло* - материал на основе чистой двуокиси кремния SiO_2 . Его получают при температуре выше 1700°C . Стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700°C имеет высокую вязкость. Основу микроструктуры кварцевого стекла составляют кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 27), которые, соединяясь друг с другом через кислородные ионы, образуют сплошные трехмерные сетки. В принципе, кварцевое стекло можно рассматривать как неорганический пространственный полимер.

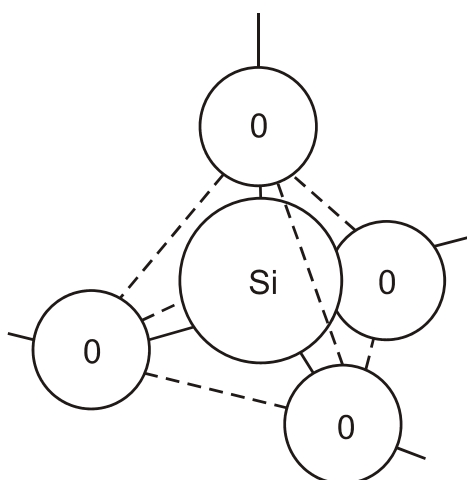


Рис. 27. Кремний-кислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ микроструктуры кварцевого стекла

Свойства кварцевого стекла:

- высокие механические свойства ($\sigma_{\text{сж}} = 2500$ МПа, $\sigma_{\text{раст}} = 60$ МПа, что в 4-5 раз выше, чем у остальных стекол),
- высокая нагревостойкость (до 1000°C);
- низкий температурный коэффициент линейного расширения ($\alpha_l = 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),
- высокая химическая инертность;
- высокая прозрачность в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра до $\lambda = 4$ мкм, радиопрозрачность.

Кварцевое стекло находит широкое применение во многих областях техники: в производстве лабораторной посуды (реакторы, тигли, лодочки, ампулы и т.д.), оптических линз, призм, баллонов ламп ультрафиолетового излучения, стабилизаторов частот и т.д.

Применение стекол:

Электровакуумное стекло применяется для изготовления баллонов и других деталей электровакуумных приборов. По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) или алюмосиликатных ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) с добавками щелочных оксидов. Для них важное значение имеет температурный коэффициент линейного расширения, который должен быть близок к α_l соответствующего металла. Электровакуумные стекла подразделяются на:

- платиновые - $\alpha_l = (8,5 \dots 9,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- молибденовые - $\alpha_l = (4,6 \dots 5,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;

- вольфрамовые - $\alpha_l = (3,5...4,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Изоляторные стекла используются для герметизации вводов в металлических корпусах различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов, и др.). Для таких проходных изоляторов в полупроводниковых приборах применяют щелочное силикатное стекло.

Цветные стекла - обычные силикатные стекла с добавками, придающими стеклам соответствующую окраску: CaO - синюю, Cr₂O₃ - зеленую, MnO₂ - фиолетовую и коричневую, UO₃ - желтую, что используется при изготовлении светофильтров, эмалей и глазурей.

Лазерные стекла применяются в качестве рабочего тела в твердых лазерах. Центрами излучения являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической, прозрачной матрице. Наиболее часто применяют баритовый крон (BaO-K₂O-SiO₂), активированный ионами неодима Nd³⁺. Преимущество лазерных стекол перед монокристаллами - оптическая однородность, изотропность свойств, высокая технологичность, низкая теплопроводность, что важно для генерации импульсов высокой мощности.

Стекловолокно получают из расплавленной стекломассы вытяжкой через фильеру с быстрой намоткой на вращающийся барабан ($d = 4...7$ мкм). Из стекловолокна методом текстильной технологии ткнут ткани, ленты, делают шланги. Преимущества стекловолоконистой изоляции состоят в высокой нагревостойкости, значительной прочности, малой гигроскопичности и хороших электроизоляционных свойствах.

Световоды используются в оптоэлектронике для передачи различной информации от источника к приемнику с помощью тончайших волокон. Отдельные волокна соединяются в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Чтобы предотвратить прохождение света из одного волокна в другое их покрывают светоизолирующей оболочкой из стекла с меньшим показателем преломления, чем у сердцевины. Тогда световой луч, падая из среды, оптически более плотной (сердцевина), на поверхность раздела со средой, оптически менее плотной (оболочка) под углом больше предельного, будет испытывать многократное полное внутреннее отражение и пойдет вдоль волокна практически без потерь энергии.

Специальные технологические приемы (осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготавливать плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

3.4.3. Ситаллы

Ситаллы - это стеклокристаллические материалы, получаемые путем стимулированной кристаллизации стекол. В качестве катализаторов кристаллизации в стекломассу вводятся соединения с ограниченной растворимостью или легко кристаллизующиеся из расплава. К ним относятся TiO_2 , FeS , B_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , фториды и фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Технология получения ситаллов включает:

1. Получение изделия из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла.
2. Отжиг при $500...700^\circ C$ для образования зародышей кристаллической фазы.
3. Отжиг при $900...1000^\circ C$ для роста кристаллической фазы.

По способу формирования центров кристаллизации различают термоситаллы и фотоситаллы. В **термоситаллах** формирование кристаллической фазы происходит в результате двойного отжига. В **фотоситаллах** для образования центров кристаллизации используют добавки Au , Ag , Pt или Cu . Кристаллизация инициируется под действием ультрафиолетового облучения.

Структура ситаллов представляет собой смесь мелких ($0,1...1\mu m$) беспорядочно ориентированных кристаллов (60...95% кристаллической фазы) в окружении остаточного стекла (5...40% аморфной фазы). По строению ситаллы занимают промежуточное положение между стеклами и керамикой. Ситаллы отличаются от стекол тем, что имеют в основном кристаллическое строение, а от керамики - значительно меньшим размером кристаллов.

По внешнему виду ситаллы могут быть от белого и светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, которая мало изменяется при нагреве до $700...900^\circ C$. Диэлектрические потери в ситаллах во многом опреде-

ляются свойствами остаточной фазы. Диэлектрические свойства ситаллов:

- $\varepsilon = 5...7$;
- $\operatorname{tg}\delta = (10...800) \cdot 10^{-4}$ (при $f = 10^6$ Гц);
- $\rho = 10^8...10^{12}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 25...75$ МВ/м.

Ситаллы имеют температуру текучести $T_T = 1300^\circ\text{C}$, температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l = (1,2...12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью в сильных кислотах (кроме HF) и щелочах. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий. Ситаллы применяются для подложек гибридных интегральных схем, тонкопленочных резисторов, деталей электровакуумных приборов, работающих в условиях глубокого вакуума, деталей СВЧ-приборов, конденсаторов.

3.4.4. Керамика

Слово «керамика» произошло от греческого «керамос» (горшечная глина). В настоящее время **керамика** объединяет не только глиносодержащие, но и другие материалы, сходные по своим свойствам и технологическому процессу их получения.

Технологический цикл получения керамики включает следующие основные операции:

1. Тонкий размол и тщательное смешивание исходных компонентов.
2. Пластификация массы и образование формовочного полуфабриката. В качестве пластификатора чаще всего используют поливиниловый спирт и парафин.
3. Формовка изделия.
4. Спекание - высокотемпературный обжиг ($1300...1400^\circ\text{C}$). В зависимости от состава шихты усадка после обжига составляет от 2 до 20%.

По структуре керамический материал состоит из кристаллической фазы, участки которой сцементированы аморфной стеклофазой. В керамике также присутствует газовая фаза (пористость), что способствует повышенной гигроскопичности. Для обеспечения влагонепроницаемости керамические изделия подвергают глазуровке.

По применению различают керамику установочную и конденсаторную, по величине диэлектрических потерь - низкочастотную и высокочастотную.

Установочная керамика используется для изготовления опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, корпусов резисторов, корпусов индуктивных катушек, оснований электрических печей и др.

Изоляторный фарфор (электрофарфор) - это керамический материал на основе глины, кварцевого песка, полевого шпата, низкочастотный диэлектрик:

- $\varepsilon = 8,5$;
- $\text{tg}\delta = 10^{-2}$;
- $\rho = 10^{10}$ Ом·м;
- $E_{\text{пр}} = 20$ МВ/м.

После обжига основной кристаллической фазой является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Промежутки между кристаллическими зёрнами заполнены стекловидной фазой полевого шпата.

Ультрафарфор - высокочастотная установочная керамика, содержит более $80\% \text{Al}_2\text{O}_3$ + бариевое стекло ($\text{SiO}_2 + \text{BaO}$). Ультрафарфор сочетает низкие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-4}$) с высокой механической прочностью. Бариевое стекло улучшает электрические свойства и ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига, в результате получается плотная керамика.

Корундовая керамика (алюминоксид), состоящая из $95 \dots 99\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, - высокочастотный диэлектрик ($\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$). Используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов, подложек интегральных микросхем, внутриламповых изоляторов. Разновидностью алюминоксида является **поликор**, обладающий особо плотной структурой. Поликор прозрачен, поэтому он используется для изготовления колб некоторых источников света.

Брокерит - керамика на основе оксида бериллия ($95 \dots 99\% \text{BeO}$), обладает самой высокой теплопроводностью среди неметаллических материалов ($200 \dots 250$ Вт/м·К⁻¹), высоким удельным сопротивлением ($\rho = 10^{16}$ Ом·м), малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta < 3 \cdot 10^{-4}$). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумп-

лотных сплавов с медью и коваром. Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ.

Цельзиановая керамика содержит синтезированное соединение $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (цельзиан), углекислый барий (BaCO_3) и каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которые при обжиге дополнительно образуют кристаллическую фазу цельзиана и высокобариевое алюмосиликатное стекло. Особенности этого материала являются низкие температурные коэффициенты линейного расширения ($\alpha_l = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и относительной диэлектрической проницаемости ($\alpha_\varepsilon = 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), высокая электрическая прочность ($E_{\text{пр}}$ до 45 МВ/м). Цельзиановая керамика применяется для каркасов высокостабильных катушек индуктивности, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности.

Стеатитовая керамика в основе содержит природный минерал тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Основной кристаллической фазой, образующейся при обжиге, является ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Преимуществами стеатитовой керамики являются незначительная усадка при обжиге (1...1,5%) и малая абразивность. Применяется для высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной изоляции внутри ламп. Недостатком стеатита является невысокая стойкость к резким изменениям температуры и узкий температурный интервал спекания при обжиге (1330...1350°C).

Форстеритовая керамика ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) применяется для изготовления изоляторов вакуумных и полупроводниковых приборов, когда требуется вакуумплотный спай с металлом, (например, с медью), имеющий повышенный температурный коэффициент линейного расширения.

Конденсаторная керамика должна обладать:

- высокой относительной диэлектрической проницаемостью для обеспечения наибольшей емкости конденсатора при минимальных размерах;
- слабой зависимостью ε от температуры (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε должен быть близок к нулю);

- малыми диэлектрическими потерями;
- минимальной зависимостью ε и $\operatorname{tg}\delta$ от напряженности электрического поля;
- высокими значениями ρ , ρ_s , $E_{\text{пр}}$.

Титановая керамика (тиконды) - керамика на основе рутила TiO_2 ($\varepsilon = 114$, $\alpha_\varepsilon = -850 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), титаната стронция SrTiO_3 и перовскита CaTiO_3 . Для этих материалов главную роль играют электронная и ионная поляризация: $\varepsilon = 10 \dots 230$, $\operatorname{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-4}$. Тиконды используются для высокочастотных конденсаторов, от которых не требуется стабильности емкости при изменении температуры. Их недостатками являются пониженная электрическая прочность $E_{\text{пр}} = 8 \dots 12 \text{ МВ/м}$, подверженность электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением, высокое отрицательное значение $\alpha_\varepsilon = -(1500 \dots 3000) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Используется также **титано-циркониевая керамика** ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$), ($\text{CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$), **лантановая керамика** ($\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$), **станнатная керамика** ($\text{CaSnO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$).

Все перечисленные виды конденсаторной керамики по структуре являются твердыми растворами. Изменяя состав твердых растворов, можно получить незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости как с положительным, так и с отрицательным знаком - такая керамика используется для изготовления высокочастотных термостабильных конденсаторов.

Конденсаторная сегнетокерамика. Для сегнетоэлектриков характерна спонтанная поляризованность, нелинейная зависимость ε и $\operatorname{tg}\delta$ от температуры, частоты и напряженности электрического поля. Специфические свойства сегнетоэлектриков проявляются в определенном диапазоне температур. При нагреве выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры, и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. Температура фазового перехода называется сегнетоэлектрической точкой Кюри (T_K). В точке Кюри спонтанная поляризованность исчезает, а диэлектрическая проницаемость ε достигает максимального значения. Переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние сопровождается резким уменьшением $\operatorname{tg}\delta$, так как исчезают потери на гистерезис.

Основа низкочастотной конденсаторной сегнетокерамики - титанат бария (BaTiO_3). Он имеет точку Кюри $T_K = 120^\circ\text{C}$, его относительная диэлектрическая проницаемость составляет $\varepsilon=900$ при напряженности поля $E = 0,1$ МВ/м и $\varepsilon = 8000$ при $E = 0,4$ МВ/м.

В промышленности используют несколько сегнетокерамических материалов, каждый из которых применяют для определенных типов конденсаторов, поскольку ни один материал не отвечает всей совокупности требований.

Материал **СМ-1** на основе BaTiO_3 с добавкой оксидов циркония и висмута имеет сглаженную зависимость $\varepsilon(T)$, $\varepsilon_{\max} = 3\ 000$, $\text{tg}\delta = 0,04$ (при $f = 10^3$ Гц), $T_K = 40^\circ\text{C}$. Применяется для малогабаритных конденсаторов с низким напряжением.

Материал **Т-8000** на основе твердых растворов $\text{BaTiO}_3 + \text{BaZrO}_3$ имеет $\varepsilon = 8000$ и точку Кюри - в области комнатных температур ($T_K = 25 \dots 30^\circ\text{C}$). Температурная зависимость $\varepsilon(T)$ для барий-циркониевых твердых растворов обладает сильной нелинейностью. Максимальная $\varepsilon > 12000$ при $f = 10^3$ Гц соответствует составу твердого раствора $80\%\text{BaTiO}_3 + 20\%\text{BaZrO}_3$,

Нелинейные конденсаторы - вариконды имеют резко выраженные нелинейные свойства. Основной кристаллической фазой в варикондах являются твердые растворы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ или $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$. Для них характерны высокие значения ε_{\max} :

- **ВК-2:** $\varepsilon_{\max} = 5 \cdot 10^4$ при $E = 0,05$ МВ/м;
- **ВК-3:** $\varepsilon_{\max} = 7 \cdot 10^4$ при $E = 0,05$ МВ/м;
- **ВК-5:** $\varepsilon_{\max} > 10^5$ при $E = 0,1$ МВ/м.

Вариконды предназначены для управления параметрами электрических цепей путем изменения их емкости при воздействии постоянного или переменного напряжения порознь или одновременно, различающихся по значению напряжения и частоте.

Нелинейные диэлектрические элементы, обычно в тонкопленочном исполнении, являются основой различных радиоэлектронных устройств - параметрических усилителей, низкочастотных усилителей мощности, фазовращателей, умножителей частоты, модуляторов, стабилизаторов напряжения, управляемых фильтров и др.

Основные области применения сегнетоэлектриков:

- малогабаритные низкочастотные конденсаторы с большой удельной емкостью;
- диэлектрические усилители, модуляторы и другие управляемые устройства;
- счетно-вычислительная техника (ячейки памяти);
- модуляция и преобразование лазерного излучения;
- пьезоэлектрические и пирозэлектрические преобразователи;
- нелинейные диэлектрические элементы разнообразных радиотехнических устройств.

3.4.5. Оксидная изоляция

При окислении ряда металлов на их поверхности образуется плотная пленка оксидов, которая обладает электроизоляционными свойствами. Оксидная пленка создается путем химического или электрохимического окисления металлов. Например, на алюминии при окислении его в слабых электролитах образуется тонкая ($\delta \leq 1,0$ мкм), плотная пленка оксида алюминия Al_2O_3 ($\varepsilon = 10$). Такие пленки используются в электролитических конденсаторах.

Электролитическим анодным окислением алюминия в сильных электролитах (например, в 20%-ном растворе H_2SO_4) можно получить пленки толщиной до 20 мкм. Их используют для изоляции алюминиевых проводов, работающих в сухом состоянии на воздухе. Пленка не теряет своих электроизоляционных свойств при нагреве до $550^\circ C$, $E_{пр} = 45$ МВ/м.

В электролитических конденсаторах используется оксидированная фольга (алюминиевая, танталовая, титановая, ниобиевая). Наилучшими свойствами обладают танталовые конденсаторы. Их удельная емкость в 2-4 раза выше алюминиевых, так как пленка оксида Ta_2O_5 имеет $\varepsilon = 30$, а сама фольга, ввиду высокой прочности тантала, в 5-10 раз тоньше алюминиевой. Кроме того, эти конденсаторы характеризуются более широким диапазоном рабочих температур (от $-75^\circ C$ до $200^\circ C$), большей температурно-временной стабильностью свойств и меньшими токами утечки.

Ниобиевые конденсаторы по удельной емкости примерно такие же, как и танталовые (для пленки Nb_2O_5 $\varepsilon = 30$).

Максимальную удельную емкость имеют конденсаторы на основе двуокиси титана TiO_2 , у которого $\varepsilon = 114$.

3.5. Органические твердые диэлектрики на основе полимеров

Полимеры - высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев, соединенных химическими связями. Многие полимеры называют смолами, по аналогии с природными смолами за их способность проявлять клейкость при нагреве.

Полимеры получают из простых веществ путем **полимеризации** или **поликонденсации**. Основа строения полимера - **макромолекула**, в которой различают главную цепь и боковые группы. Макромолекула состоит из одинаковых звеньев, повторяющихся n раз, где n - степень полимеризации. При полимеризации увеличивается **молекулярный вес** полимера, достигая значений от 6000 до 10^7 .

3.5.1. Строение и свойства полимеров

По химическому составу различают органические и элементоорганические полимеры. В **органических полимерах** главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой, фосфором, которые образуют с углеродом органические соединения. В **элементоорганических полимерах** главная цепь образована неорганическими соединениями с органическими боковыми группами. Наиболее распространены полисилоксаны, главную цепь которых составляет силоксанная группа $(-\text{Si-O}-)_n$. Все элементоорганические полимеры синтетические.

По строению макромолекул различают линейные и пространственные полимеры.

В линейных полимерах отношение длины макромолекулы к поперечнику очень велико (1000 и более). Например, длина макромолекулы полиэтилена - $1,5 \cdot 10^{-6}$ м, а поперечное сечение - $1,5 \cdot 10^{-9}$ м, у молекул каучука и целлюлозы длина составляет $(4 \dots 8) \cdot 10^{-7}$ м, сечение - $(3 \dots 7) \cdot 10^{-10}$ м. Отдельные участки макромолекул, называемые сегментами, могут совершать тепловые движения. Сегмент обычно состоит из нескольких звеньев. Чем меньше размер сегментов, спо-

собных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекул. Сегментная подвижность является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

В зависимости от **степени упорядоченности расположения макромолекул** в полимере различают аморфную и кристаллическую фазы. **Аморфная фаза** характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении макромолекул, **кристаллическая фаза** - упорядоченным расположением макромолекул. Чаще всего в полимере существуют одновременно обе фазы: кристаллическая фаза размещена в аморфной в виде отдельных упорядоченных микроблоков.

Линейные полимеры - термопластичные материалы, их свойства с изменением температуры обратимы. В зависимости от температуры они могут находиться **в трех физических состояниях**:

- **в стеклообразном состоянии** тепловое движение ограничено колебаниями атомов и боковых групп. Под нагрузкой полимер ведет себя как упругое тело, модуль упругости $E=2 \cdot 10^3 \dots 5 \cdot 10^5$ МПа. При нагревании степень свободы элементов макромолекулы полимера возрастает, и полимер переходит в высокоэластичное состояние, при охлаждении - из высокоэластичного состояния в стеклообразное. Температура перехода называется температурой стеклования - $T_{ст}$;
- **в высокоэластичном состоянии** полимер легко меняет свою форму за счет движения звеньев главной и боковых цепей. Ему свойственны большие обратимые высокоэластичные деформации. При снятии нагрузки молекулы постепенно восстанавливают свою равновесную форму. Модуль упругости высокоэластичного состояния $E \approx 10$ МПа;
- **в вязкотекучем состоянии** полимер «течет» под нагрузкой. Линейные молекулы легко скользят относительно друг друга. В этом состоянии при небольших нагрузках полимер проявляет необратимую пластическую деформацию, что используется для его технологической обработки.

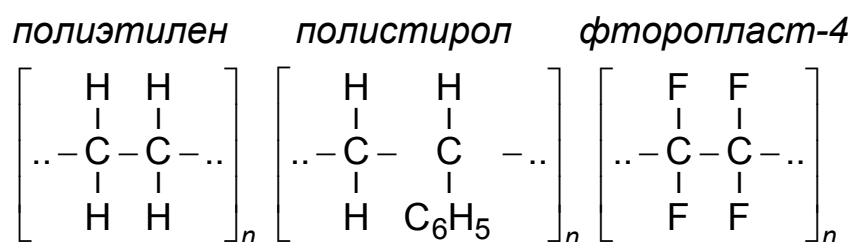
Линейные полимеры из-за слабого межмолекулярного взаимодействия образуют с некоторыми растворителями вязкие растворы, из которых получают прочные пленки и волокна.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую пространственную сетку, при этом молекулярный вес резко возрастает. Пространственные полимеры обладают повышенной прочностью, твердостью, высокой температурой плавления. Пространственные полимеры являются термореактивными материалами. Их свойства мало зависят от температуры. Однако при высоких температурах (до $T_{пл.}$) происходят необратимые структурные изменения (растрескивание, обугливание и т.п.) с потерей электроизоляционных свойств. Например, фенолформальдегидная смола в стадии бакелита С, имея высокую механическую прочность, обугливается при воздействии поверхностных электрических разрядов.

Термореактивные полимеры широко используются при производстве композиционных пластмасс.

3.5.2. Высокочастотные линейные полимеры

К высокочастотным диэлектрикам относятся неполярные линейные полимеры с электронной поляризацией: полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен (фторопласт-4):



Они обладают низкими диэлектрическими потерями, высоким удельным сопротивлением (табл. 13), слабой зависимостью свойств от температуры и частоты тока.

Таблица 13

Основные свойства неполярных полимеров

Характеристики	Полиэтилен	Полистирол	Фторопласт-4
ρ , Ом·м	10^{15}	10^{16}	10^{16}
ϵ	2,3...2,4	2,5...2,6	1,9...2,2
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	2...5	2...4	2...3
$E_{пр}$, МВ/м, (* для пленки)	40...150*	20...110*	40...250*
Нагревостойкость, °С	105...130	75...80	~300

Полиэтилен - продукт полимеризации этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Обычно применяют полиэтилен низкого давления, его синтезируют при $p = 0,5$ МПа и $T = 80^\circ\text{C}$. У полученного материала степень кристалличности составляет 80...90%, его механические свойства: $\sigma_{\epsilon} = 30$ МПа, $\delta = 50\%$. Полиэтилен обладает высокой стойкостью к кислотам и щелочам, его применяют в виде пленки, литых деталей, прессованных панелей для изоляции высокочастотных кабелей, деталей электро- и радиоаппаратуры.

Полистирол ($-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$) более прочен, чем полиэтилен ($\sigma_{\epsilon} = 60$ МПа), склонен к образованию тончайших трещин. Путем ориентированной полимеризации кристаллического полистирола с использованием специальных ионных катализаторов удается повысить его температуру плавления (от 100°C до 250°C) и механическую прочность. Полистирол имеет высокую прозрачность (95%) и высокий коэффициент преломления ($n = 1,6$), что позволяет его использовать в качестве оптических стекол. Полистирол применяют для изготовления деталей высокочастотной аппаратуры, пленок, лаков и т.д.

Фторопласт Ф-4 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) имеет высокую энергию связи C-F (450 кДж/моль), в связи с чем обладает исключительной стойкостью к действию химических реагентов - концентрированных растворов всех известных кислот и щелочей. В этом отношении он превосходит все известные пластмассы и благородные металлы. Фторопласт не горюч, не смачивается водой. Диапазон рабочих температур для изделий из фторопласта составляет от -270°C до 300°C .

Фторопласт имеет линейную структуру ($M = 10^6 \dots 10^7$), отличающуюся высокой степенью кристалличности (93...97%). При температуре 327°C Ф-4 переходит в аморфное состояние, которое может быть зафиксировано быстрым охлаждением. Аморфный Ф-4 более пластичен. Детали из фторопласта изготавливают, главным образом, путем спекания прессованных порошковых заготовок. Ф-4 выпускается также в виде рулонной ленты и пленок. Фторопластовое волокно - полифен, фторлон применяют для изготовления химических и нагревостойких фильтровальных тканей.

3.5.3. Низкочастотные линейные полимеры (полярные термопласты)

К полярным термопластам относятся поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, полиамидные смолы. Для них характерна дипольно-релаксационная поляризация, поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами и применяются на низких частотах:

- $\varepsilon = 4...7$;
- $\rho = 10^{10}...10^{13}$ Ом·м;
- $\text{tg}\delta = 0,01...0,1$ (при $f = 10^6$ Гц);
- $E_{\text{пр}} = 15...50$ МВ/м.

Поливинилхлорид (ПВХ) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ - продукт полимеризации газообразного винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$. Он обладает высокой химической стойкостью в воде, кислотах и щелочах, бензине, керосине, спирте, озоне, но растворим в дихлорэтане, хлорбензоле, частично в ацетоне, бензоле. Для него характерна невысокая морозостойкость и нагревостойкость от -25°C до 70°C . Непластифицированный полихлорвинил обладает высокой жесткостью и идет на изготовление путем литья под давлением аккумуляторных баков, изоляционных втулок, труб и других деталей. Из него изготавливают изделия, способные работать в химически агрессивных средах.

Поливинилхлорид часто применяют с различными пластификаторами, что позволяет получать пластифицированный хлорвинил (винипласт) различной степени эластичности (от жестких до резиноподобных). Винипласт применяют для изоляции проводов и кабелей низкого напряжения, защитных шлангов, трубок для дополнительной изоляции, липких изоляционных лент, листового и пленочного пластиката. Пластифицированный поливинилхлорид получил широкое применение в производстве монтажных проводов.

Хлорированный полихлорвинил (перхлорвинил) отличается более легкой растворимостью и применяется для изоляционных химически стойких лаков и антикоррозионных покрытий.

Полиэтилентерефталат (лавсан) - это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и глифталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Он обладает значительной механической прочностью. При повышенных температурах лавсан быстро окисляется на воз-

духе, так что обработку размягченного материала проводят в атмосфере азота. Лавсан применяют в виде волокон, пленок. Пленки из лавсана используют в качестве несущей основы для магнитной ленты. Тонкие пленки используются для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру от -60°C до 150°C . Применяют пленки также в конденсаторах.

Полиамидные смолы (капрон, нейлон и др.) отличаются высокой прочностью и эластичностью. Полиамиды, как многие полимеры, стареют при длительном воздействии света, влаги и температуры. Их применяют в виде волокон, пленок и в качестве связующего при производстве пластмасс. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в радиоаппаратуре (корпуса приборов, ручки и кнопки управления, каркасы катушек индуктивности и др.). На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, создающие на металлических проводах прочные, эластичные диэлектрические покрытия.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) используется, в основном, как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре.

3.5.4. Пластмассы

Пластмассы - это композиционные материалы на основе полимеров, изделия из которых получают пластическим деформированием или литьем под давлением.

Основные компоненты пластмасс: наполнитель и связующее.

Наполнители:

- **порошковые:** каолин, слюда, кварцевый песок, асбестовая мука, древесная мука, тальк и др.;
- **волокнистые:** хлопковое волокно, стекловолокно, углеволокно, асбоволокно;
- **слоистые:** бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклоткань, асботкань.

В качестве **связующего** используются линейные или пространственные полимеры - смолы.

Кроме того, в пластмассы добавляют вспомогательные вещества: отвердители, пластификаторы, стабилизаторы, красители др.

Пластмассы с порошковым наполнителем называют **пресспорошками**, с волокнистым - **волокнистами**, а со слоистым - **слоистыми пластиками**.

Термопластичные пластмассы изготавливают на основе линейных смол (полиамидных, полиуретановых, полиэфирных и др.). Они пластичны, обладают высокой технологичностью. Изделия получают литьем под давлением.

Терморезистивные пластмассы производят на основе смол с пространственной сетчатой структурой (эпоксидных, фенолформальдегидных (бакелит С), анилинформальдегидных, кремнийорганических и др.). Терморезистивные пластмассы отличаются повышенной твердостью и прочностью. Чаще всего изделия изготавливают путем горячего прессования на гидравлических прессах при давлении 10...12 МПа. Исходное сырье тщательно измельчают и перемешивают. Пресс-форма подогревается, так как процесс полимеризации и отверждения пластмассы обычно требует повышенной температуры (более 60°C).

Свойства пластмасс зависят от свойств связующего и наполнителя.

Связующее должно обеспечить хорошие адгезионную и когезионную прочность, влагостойкость, теплостойкость и высокие электрические свойства. Теплостойкость связующего определяет допустимую рабочую температуру пластмасс:

- на эпоксидной смоле - до 200°C;
- на фенолформальдегидной смоле - до 250°C;
- на кремнийорганической смоле - до 370°C.

Кремнийорганическая смола, обладая высокой теплостойкостью, имеет слабую адгезию к наполнителю, поэтому пластмассы на её основе обладают невысокой прочностью.

Высокой термостойкостью и прочностью обладают пластмассы на основе смеси кремнийорганической и фенолформальдегидной или эпоксидной смол. Лучшие электрические характеристики (меньший tgδ, повышенные ρ и электрическая прочность) у пластмасс на основе анилинформальдегидной смолы (аминопласты).

Анилинформальдегидную смолу получают из фенолформальдегидной путем замены фенола (C_6H_5OH) анилином ($C_6H_5NH_2$). Полярные свойства анилинформальдегидной смолы выражены слабее, так как группа ($-NH_2$) менее полярная, чем ($-OH$), что способствует улучшению электрических свойств и уменьшению гигроскопичности. Кроме того, аминопласты можно окрашивать в любой цвет, тогда как фенолформальдегидные пластмассы из-за темно-коричневого цвета самой смолы окрашивают только в коричневый или черный цвет.

Для электротехнических изделий широкое применение нашли **слоистые пластики**:

- **гетинакс** - смола + бумага,
- **текстолит** - смола + х/б ткань,
- **стеклотекстолит** - смола + стеклоткань.

Из смол используют чаще всего фенолформальдегидную, эпоксидную.

Для производства гетинакса используется прочная и нагревостойкая бумага. Ее пропитывают водной суспензией фенолформальдегидной смолы, сушат, собирают в пакеты и прессуют на гидравлических прессах при температуре $160^\circ C$ под давлением $10...12$ МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняет поры между листами и волокнами, а затем затвердевает, переходя в неплавкую стадию (бакелит С). В результате получается прочный монолитный материал. Текстолит и стеклотекстолит производят аналогичным образом из пропитанных смолой хлопчатобумажной ткани или стеклоткани.

Электрические характеристики слоистых пластиков вдоль волокон значительно ниже, чем поперек. Усредненные электрические характеристики гетинакса, текстолита и стеклотекстолита таковы:

- $\varepsilon = 6...8$;
- $\rho = 10^8...10^{11}$ Ом·м;
- $tg\delta = 0,02...0,2$;
- $E_{пр} = 10...20$ МВ/м.

Текстолит и стеклотекстолит используют для изготовления щитков и панелей. Нагревостойкость гетинакса и текстолита составляет $105^\circ C$, стеклотекстолита - $200^\circ C$.

Фольгированный гетинакс используют для изготовления печатных схем низкочастотных цепей радиоаппаратуры. Для этой цели гетинакс облицовывают медной фольгой толщиной 0,035...0,05 мм. Требуемый рисунок получают путем избирательного травления.

Пресспорошки широко применяют в радиоэлектронике. Из них изготавливают корпуса радиоприемников, телевизоров, измерительных приборов, наушники, ламповые панели, штепсельные разъемы, рукоятки, кнопки и др.

3.5.5. Электроизоляционные компаунды. Лаки

Компаунды - смеси полимеров: смол, битумов, эфиров целлюлозы, иногда с добавлением минеральных наполнителей (кварцевой или слюдяной муки, стекловолокна) для повышения прочности и нагревостойкости. Кроме смолы и отвердителя в состав компаундов входят пластификаторы, наполнители и др. Компаундами в жидком или полужидком состоянии пропитывают, обмазывают, заливают элементы радиоэлектронной аппаратуры, после чего они отвердевают. Компаунды защищают элементы аппаратуры от атмосферной влаги, повышают электрическую и механическую прочность, т.е. обеспечивают высокую надежность. Компаунды могут быть термопластичные и терморезистивные.

Термопластичные компаунды - смеси на основе линейных (аморфных) смол: полиамидных, полиуретановых, полиэфирных и др., а также битумные компаунды. **Битумы** - нефтяные аморфные, термопластичные смеси углеводородов. Термопластичные компаунды при нагревании размягчаются до вязкотекучего состояния (для пропитки или заливки), а при охлаждении - отвердевают. Их применяют для заливки катушек трансформаторов высокого напряжения, отклоняющих и фокусирующих устройств, полупроводниковых выпрямителей и других деталей радиоэлектронной аппаратуры.

Терморезистивные компаунды - материалы на основе эпоксидных, фенолформальдегидных и кремнийорганических смол. Терморезистивные компаунды после заливки необратимо отвердевают, при повторном нагреве уже не размягчаются, возможность ремонта детали или прибора исключается.

Наиболее широкое распространение в электронной технике получили эпоксидные компаунды, отличающиеся низкой усадкой, влаго- и водостойкостью, высокой прочностью, нагревостойкостью до 200°C и хорошими электроизоляционными свойствами. Например, компаунд К-168 холодного отверждения ($T_{\text{отв}} < 60^\circ\text{C}$) и К-293 горячего отверждения ($T_{\text{отв}} = 80 \dots 160^\circ\text{C}$).

Высокой нагревостойкостью (до 370°C) отличаются компаунды на основе кремнийорганических смол, например К-43. Их применяют для пропитки подвижных частей электрических машин, работающих в условиях повышенной температуры и влажности.

Лаки - растворы полимеров в летучих растворителях. При сушке растворитель улетучивается, а лаковая основа переходит в твердое состояние, образуя пленку.

Лаки применяют в качестве пропиточных, покровных и клеящих электроизоляционных материалов. Их электрические свойства:

- $\varepsilon = 2,5 \dots 4$;
- $\rho = 10^9 \dots 10^{12}$ Ом·м;
- $\text{tg}\delta = (10 \dots 100) \cdot 10^{-4}$;
- $E_{\text{пр}} = 10 \dots 20$ МВ/м.

В зависимости от материала пленкообразователя различают лаки масляные, смоляные, нитроцеллюлозные (нитролаки).

В основе **масляных лаков** содержатся высыхающие масла (льняное, тунговое и др.), в качестве растворителей используются скипидар и лаковый керосин (уайт-спирит). Эти лаки применяют для пропитки обмоток электрических машин, покрытия листов магнитопроводов.

Смоляные лаки - это растворы синтетических смол (бакелитовой, глифталевой, перхлорвиниловой, полистирольной, кремнийорганической и др.) в растворителях - толуоле, ксилоле, дихлорэтане. Глифталевые лаки обладают высокой клеящей способностью. Кремнийорганические лаки образуют нагрево- и влагостойкие пленки. Перхлорвиниловые лаки весьма стойки к действию бензина, масла и других химически активных веществ. Они применяются как покровные лаки для защиты изоляции. Полистирольный лак образует пленку с высокими электроизоляционными свойствами, используется в высокочастотной аппаратуре.

В **нитроцеллюлозных лаках** основой служат растворы нитроцеллюлозы, растворители - ацетон, этилацетат, бутилацетат. Это лаки холодной сушки. Пленки нитролаков механически прочны, влагонепроницаемы, однако плохо прилипают к металлам. Нитролаки применяют для пропитки хлопчатобумажной изоляции, для защиты резины от влияния озона, масла, бензина.

3.5.6. Резина

Резина - это вулканизированный каучук. Каучуки и материалы на их основе за способность к большим высокоэластичным деформациям называют **эластомерами**.

Каучук - линейный полимер, высокомолекулярный непредельный углеводород C_5H_8 . Он обладает низкой прочностью, но высокой эластичностью, растворяется в органических жидкостях, как конструкционный материал не пригоден. Каучук получают синтетическим путем - полимеризацией бутадиена и его производных: изопрена, хлорпрена или смеси бутадиена со стиролом, изобутиленом и другими соединениями.

Вулканизация каучука проводится при температуре 120...150°C и давлении 5,0 МПа. Время выдержки - от нескольких минут до нескольких часов (в зависимости от размеров изделия). Процесс вулканизации заключается в присоединении к каучуку атомов серы в местах двойных связей молекулы каучука. В результате вулканизации линейная молекула каучука приобретает пространственную структуру с редкими поперечными связями в виде серных мостиков. По количеству введенной серы различают:

- мягкую резину (1...3%S) с небольшой прочностью, но высокой эластичностью: $\sigma_g = 5...20$ МПа, δ до 1000%,
- твердую резину - эбонит (30...35%S) с более высокой прочностью и низкой пластичностью: $\sigma_g = 60...80$ МПа, $\delta = 5...6\%$.

При хорошей прочности, водо- и газонепроницаемости, резина сохраняет высокую эластичность каучука. Резина из хлорпренового, тиокольного, бутадиен-нитрильного и фторкаучуков отличается повышенной керосино-, бензо-, маслостойкостью. Теплостойкие резины изготавливаются на основе кремнийорганического, фторорганиче-

ского и бутилкаучука. Морозостойкие резины изготавливают на основе бутадиенстирольного кремнийорганического и бутилкаучука.

Для придания резине заданных свойств и снижения стоимости в нее добавляют наполнители - сажу, каолин, кварцевый песок, тальк, мел и вспомогательные вещества - стабилизаторы, пластификаторы, красители.

Существенный недостаток резины, как и многих пластмасс - склонность к старению. В процессе старения происходит деструкция макромолекул и окисление резины. Свойства падают вплоть до полной потери прочности, эластичности и электроизоляционных свойств. Процесс старения усиливается за счет воздействия тепла и света, особенно ультрафиолетовых лучей. Деформация также способствует старению. Для сохранения структуры и свойств в состав резины вводят **стабилизаторы** - органические вещества, замедляющие старение. Например, парафин и воск, введенные в резину легко мигрируют на поверхность и образуют пленку, которая препятствует проникновению кислорода внутрь изделия. Защита резины от прямого действия солнечного света достигается увеличением отражательной способности введением в ее состав алюминиевой пудры или наполнителей белого цвета.

Резина - низкочастотный диэлектрик:

- $\varepsilon = 3 \dots 7$;
- $\operatorname{tg} \delta = 0,01 \dots 0,1$;
- $\rho = 10^{12} \dots 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 20 \dots 40 \text{ МВ/м}$.

Наиболее высокие характеристики свойственны эбониту. Мягкая резина применяется для изоляции проводов, кабелей, шланговой изоляции, электроизоляционных резиновых ковриков, перчаток, эбонит - для изготовления панелей, аккумуляторных баков и различных деталей электроаппаратуры.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные электрические свойства диэлектриков. Как влияет температура на ε диэлектриков?

2. Как влияет напряженность поля на ϵ линейных и нелинейных диэлектриков?
3. Чем вызвана электропроводность диэлектриков?
4. Перечислите основные виды диэлектрических потерь и укажите, каким диэлектрикам они присущи.
5. Как влияет температура и частота поля на диэлектрические потери сквозной проводимости?
6. Как влияет температура и частота поля на релаксационные потери диэлектриков?
7. Что такое электрическая прочность и пробой диэлектриков? Какие факторы влияют на $E_{пр}$ воздуха?
8. Перечислите преимущества и недостатки нефтяных масел.
9. В чем преимущества оксидной изоляции и где она применяется?
10. Укажите особые свойства кварцевого стекла и его применение.
11. Чем отличаются ситаллы от стекол и керамики?
12. Каковы основные материалы высокочастотной и низкочастотной установочной керамики и как они используются в электронной технике?
13. Какие требования предъявляют к конденсаторной керамике и какая керамика применяется для обычных конденсаторов?
14. Назовите особенности сегнетокерамики и материалы, используемые для нелинейных конденсаторов (варикондов)?
15. Назовите основные этапы получения керамики.
16. Какой из высокочастотных органических твердых диэлектриков применим при криогенных температурах?
17. Какие пластмассы находят наиболее широкое применение в электрорадиотехнике?
18. С какой целью применяются компаунды? От чего зависит их допустимая рабочая температура?

4. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полупроводники - это материалы с электронной проводимостью, электрические свойства которых сильно зависят от содержания примесей, дефектов структуры и внешних воздействий (температуры, освещения, электромагнитного поля и т.д.). Условно к полупроводникам относят материалы с шириной запрещенной зоны $\Delta E < 3$ эВ.

4.1. Собственная проводимость полупроводников

Механизм собственной проводимости можно показать на модели кристаллической решетки кремния - элемента IV группы периодической системы Менделеева, имеющего сложную кубическую решетку типа алмаза (рис. 28). Четыре валентных электрона атома кремния образуют ковалентные связи с четырьмя соседними атомами. Состояниям связанных электронов соответствуют энергетические уровни в валентной зоне.

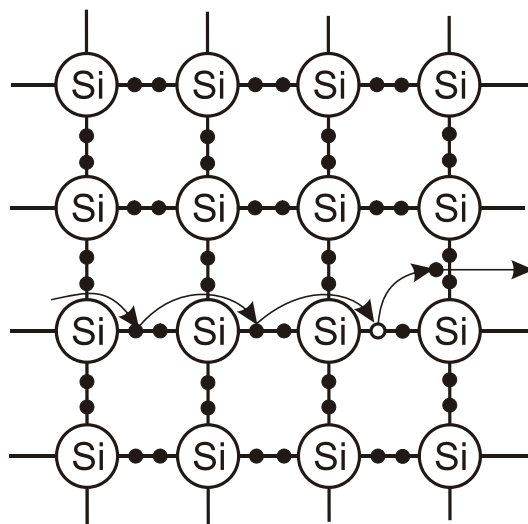


Рис. 28. Механизм собственной проводимости кремния

При температуре абсолютного нуля валентная зона (ВЗ) полностью заполнена электронами, а зона проводимости (ЗП) полностью свободна. Свободные носители заряда отсутствуют, и полупроводник ведет себя как диэлектрик.

При температурах выше абсолютного нуля некоторые валентные электроны за счет тепловых флуктуаций преодолевают запрещенную зону и переходят в зону проводимости (рис. 29,а). Энергия, необходимая для разрыва связи и освобождения электрона, количественно равна ширине запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}$. Электрон, оторвавшийся от атома, становится свободным носителем заряда, а в валентной зоне остается эквивалентный положительный заряд, обладающий некоторой эффективной массой - **дырка**. Для восстановления нарушенной ковалентной связи образовавшуюся дырку в валентной зоне занимает электрон соседнего атома, начинается перемещение валентных электронов от атома к атому, сопровождающееся разрывом и восстановлением ковалентных связей. При отсутствии внешнего электрического поля свободные электроны и дырки беспорядочно блуждают по кристаллу. Под действием внешнего электрического поля создается направленное движение носителей заряда: свободных электронов в зоне проводимости и валентных электронов в валентной зоне.

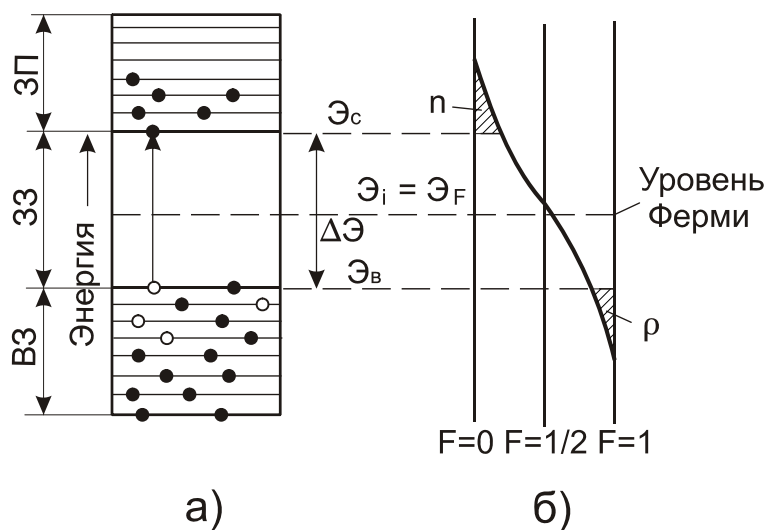


Рис. 29. Энергетическая диаграмма и функция вероятности заполнения энергетических уровней в собственном полупроводнике

Электропроводность, обусловленная возбужденными электронами в зоне проводимости, называется **электронной проводимостью** или **проводимостью n-типа**.

Электроны валентной зоны эстафетно перемещаются по дыркам от атома к атому, что можно представить как движение дырок. Электропроводность, обусловленная диффузией дырок в валентной

зоне, называется **дырочной проводимостью** или **проводимостью p-типа**.

В полупроводнике одновременно протекают два процесса: генерация носителей заряда и их рекомбинация, т.е. возвращение электронов в валентную зону, сопровождающееся исчезновением пары носителей заряда (электрона и дырки). При любой температуре устанавливается равновесная концентрация электронов и дырок. Для собственного полупроводника равновесная концентрация электронов n_i и дырок p_i одинакова (индекс «i» от «*intrinsic carrier*» - собственный носитель - *англ.*)

$$n_i = p_i \text{ или } n_i + p_i = 2n_i. \quad (4.1)$$

4.1.1. Концентрация собственных носителей заряда в полупроводнике

В полупроводнике любой энергетический уровень либо занят электроном, либо остается свободным (занят дыркой). Сумма вероятностей этих двух состояний равна единице: $F_n(\mathcal{E}) + F_p(\mathcal{E}) = 1$. Вероятность заполнения энергетических уровней электронами определяется функцией Ферми (2.4), функция вероятности для дырок аналогична. Различие состоит в том, что для дырок энергия возрастает при движении вниз от уровня Ферми, т.е. чем «глубже» дырка, тем больше ее энергия. Уровень Ферми в собственном полупроводнике находится примерно посередине запрещенной зоны (рис. 29,б).

$$\mathcal{E}_F \approx (\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)/2, \quad (4.2)$$

где \mathcal{E}_c - энергетический уровень дна зоны проводимости; \mathcal{E}_v - энергетический уровень потолка валентной зоны.

Учитывая, что в полупроводниках электроны и дырки имеют энергию, значительно отличающуюся от энергии Ферми, а разность $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$ в несколько раз превышает kT , в знаменателе выражения (2.4) единицей можно пренебречь. Тогда вероятность заполнения энергетических уровней электронами и дырками в собственном полупроводнике определится по формулам

$$F_n(\mathcal{E}) \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_F}{kT}\right); F_p(\mathcal{E}) \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_F-\mathcal{E}}{kT}\right). \quad (4.3)$$

Равновесная концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике определяется путем интегрирования по всем заполненным энергетическим состояниям в зоне проводимости для электронов и валентной зоне для дырок

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right); p_0 = N_v \cdot \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v - \mathcal{E}_F}{kT}\right), \quad (4.4)$$

где N_c - плотность состояний в зоне проводимости с энергией \mathcal{E}_c ; N_v - плотность состояний в валентной зоне с энергией \mathcal{E}_v .

С учетом (4.1) и (4.4) в окончательном виде выражение для собственной концентрации носителей заряда в полупроводнике имеет вид

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT}\right), \quad (4.5)$$

где $\Delta\mathcal{E} \cong \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ - ширина запрещенной зоны.

Для графического изображения выражение (4.5) удобно представить в виде

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_c \cdot N_v} - \frac{\Delta\mathcal{E}}{2k} \frac{1}{T}.$$

Произведение $N_c \cdot N_v$ слабо зависит от температуры, поэтому температурная зависимость $n_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ близка к линейной (рис. 30).

Угол наклона этой кривой характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника.

Энергия $\Delta\mathcal{E}$, необходимая для разрыва химической связи в собственном полупроводнике, довольно значительна, поэтому полупроводниковые приборы работают в основном на примесной проводимости. Появление собственной проводимости в большинстве случаев недопустимо, так как ведет к нарушению нормальной работы

приборов. Ширина запрещенной зоны определяет температуру возникновения собственной проводимости, поэтому, чем больше $\Delta\mathcal{E}$, тем выше допустимая рабочая температура примесного полупроводника.

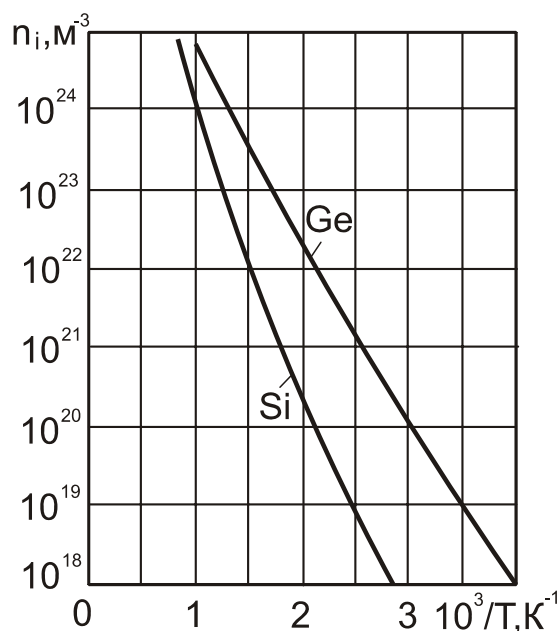


Рис. 30. Температурная зависимость концентрации собственных носителей заряда в германии и кремнии

4.2. Примесная проводимость полупроводников

Примесная проводимость обеспечивается зарядами примесей. Примеси создают мелкие энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника. Благодаря малой величине энергии ионизации примеси ($\Delta\mathcal{E}_{\text{пр}} = 0,01 \dots 0,1$ эВ), в полупроводнике могут возникать значительные токи при слабых энергетических воздействиях. Роль примесей выполняют не только легирующие элементы, специально вводимые в полупроводник, но и различные дефекты структуры, прежде всего, вакансии и межузельные атомы. Различают два типа примесей: донорные и акцепторные.

Донорные примеси поставляют электроны в зону проводимости полупроводника. Энергетические уровни донорной примеси расположены в запрещенной зоне полупроводника вблизи дна зоны проводимости (рис. 31,а). При внешнем энергетическом воздействии валентные электроны примеси легко переходят в зону проводимости полупроводника, создавая проводимость n -типа.

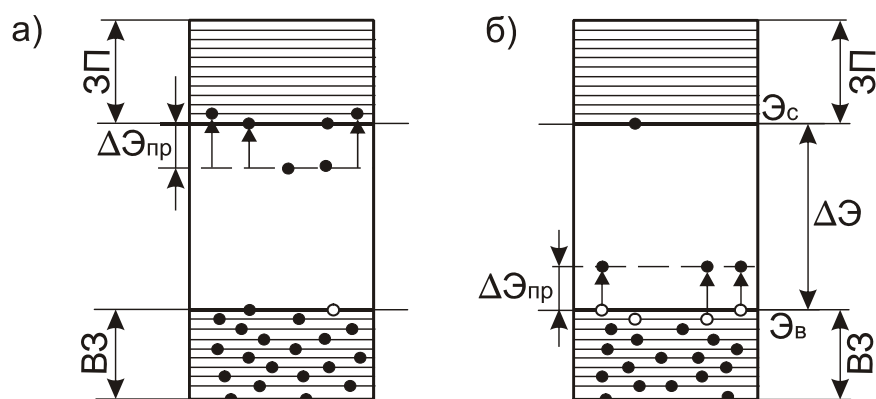


Рис. 31. Энергетические диаграммы полупроводника с донорной (а) и акцепторной (б) примесями

Для элементов IV группы (германия и кремния) донорами являются элементы V группы - мышьяк (As), сурьма (Sb), фосфор (P) и др.

Акцепторные примеси захватывают валентные электроны полупроводника. Акцепторы имеют незаполненные энергетические уровни, располагающиеся в запрещенной зоне полупроводника вблизи потолка валентной зоны (рис. 31,б). При внешнем энергетическом воздействии часть валентных электронов полупроводника переходит на свободные уровни акцепторной примеси, и в его валентной зоне происходит эстафетное перемещение валентных электронов от атома к атому, от дырки к дырке.

Акцепторы обеспечивают проводимость р-типа. Для германия и кремния акцепторами являются элементы 3-й группы - бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In).

Основные и неосновные носители заряда. В примесном полупроводнике *n*-типа основными носителями заряда являются электроны, но имеется и некоторая концентрация дырок, которые являются неосновными носителями заряда. В полупроводнике *p*-типа дырки - основные носители заряда, а электроны - неосновные.

В невырожденном полупроводнике при любой температуре в условиях термодинамического равновесия произведение концентрации основных и неосновных носителей заряда (равновесных электронов n_0 и дырок p_0) есть величина постоянная, не зависящая от содержания примесей

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2, \quad (4.7)$$

где n_i - собственная концентрация носителей заряда при данной температуре.

Это выражение называют **соотношением действующих масс** для носителей заряда. Например, если в полупроводнике n -типа увеличить концентрацию доноров, то возрастет число электронов, переходящих с примесных уровней в зону проводимости. Соответственно возрастет скорость рекомбинации носителей заряда и уменьшится равновесная концентрация дырок, так что произведение $n_0 \cdot p_0$ сохранится постоянным. Закон действующих масс применим только к равновесным концентрациям и позволяет определить концентрацию неосновных носителей заряда, если она известна для основных.

4.2.1. Концентрация носителей заряда в примесном полупроводнике

Концентрация носителей заряда в примесном полупроводнике зависит от температуры и концентрации примеси N . Рассмотрим температурную зависимость концентрации носителей заряда в полупроводнике n -типа (рис. 32). При малой концентрации донорной примеси N_1 нагрев в области низких температур увеличивает ионизацию атомов примеси и, соответственно, повышается концентрация свободных электронов в зоне проводимости. Угол наклона прямой на участке 1-2 характеризует энергию ионизации примеси. При температуре, соответствующей точке 2, атомы примеси полностью ионизированы, и все электроны примесных уровней оказываются переброшенными в зону проводимости. На участке 2-3 концентрация носителей заряда сохраняется постоянной, равной концентрации доноров N_1 . Этот участок называют **областью истощения примеси**. При температуре выше точки 3 концентрация носителей заряда резко возрастает за счет собственной проводимости полупроводника (участок 3-4). Температура перехода к собственной проводимости T_i зависит от концентрации примесей и ширины запрещенной зоны. Угол наклона участка 3-4 определяется шириной запрещенной зоны полупроводника.

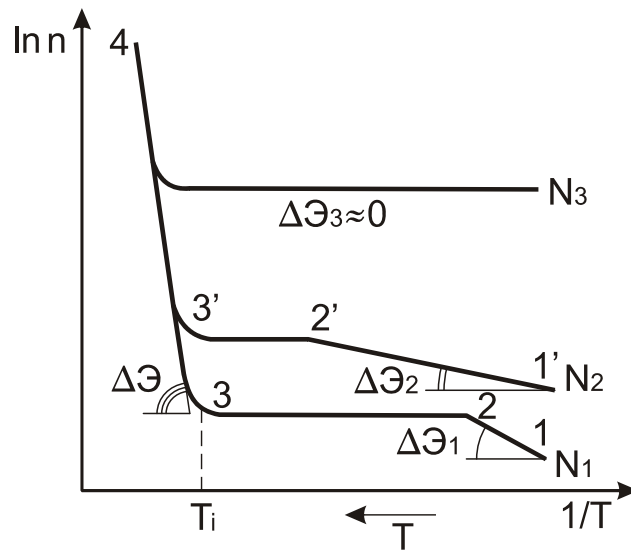


Рис. 32. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике при разной концентрации донорной примеси, $N_1 < N_2 < N_3$

С увеличением концентрации примеси ($N_2 > N_1$) концентрация носителей заряда возрастает, температура истощения примеси повышается (точка 2' на рис. 32). Дискретные энергетические уровни примесных атомов расщепляются в примесные зоны, энергия ионизации примеси уменьшается (угол наклона участка 1'-2'). При определенной высокой концентрации примеси $N_3 > N_2 > N_1$ примесная зона перекрывается с зоной проводимости, энергия ионизации примеси становится равной нулю. Такой полупроводник называется **вырожденным**. В вырожденном полупроводнике *n*-типа концентрация электронов постоянна во всей области примесной проводимости.

4.2.2. Подвижность носителей заряда

Подвижность носителей заряда - это отношение средней скорости направленного движения (скорости дрейфа v) к напряженности электрического поля E

$$\mu = v/E, \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}. \quad (4.8)$$

В полупроводниках различают подвижность электронов μ_n и подвижность дырок - μ_p .

Подвижность носителей заряда в полупроводниках может быть значительно выше, чем в металлах, т.е. в плохо проводящих кристаллах электроны могут двигаться более свободно. У некоторых

чистых полупроводников подвижность составляет $10 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и более. Это свидетельствует о большой длине свободного пробега и энергии электронной волны. Эквивалентная длина электронной волны в невырожденном полупроводнике, согласно формуле (1.3), равна $5\dots 7 \text{ нм}$ (в металлах $\lambda = 0,3\dots 0,5 \text{ нм}$). Поэтому в невырожденном полупроводнике дефекты атомных размеров мало влияют на рассеяние электронов.

Основные причины рассеяния носителей заряда в полупроводниках, приводящие к уменьшению их подвижности, являются:

- тепловые колебания атомов или ионов кристаллической решетки;
- ионизированные примесные атомы.

Таким образом, подвижность носителей заряда зависит от температуры и концентрации примеси (рис. 33).

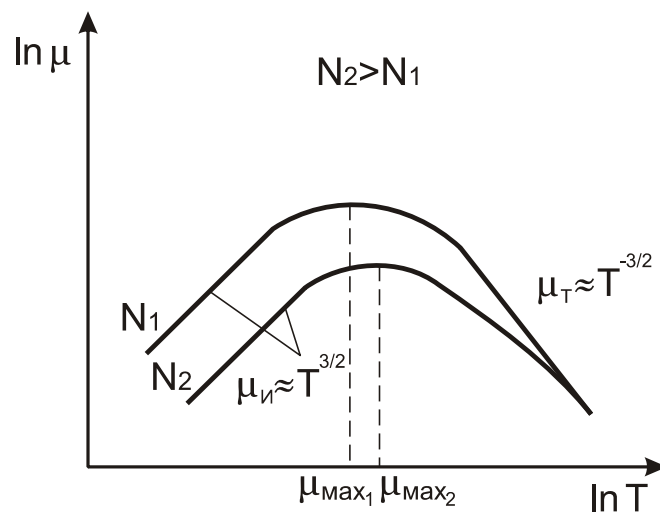


Рис. 33. Температурная зависимость подвижности носителей заряда при разной концентрации примеси

В области низких температур преобладает рассеяние на ионизированных атомах примеси: каждый ионизированный атом примеси создает вокруг себя кулоновское поле, искривляющее траекторию движения носителя заряда. Существенное влияние оказывает концентрация ионизированных примесей

$$\mu_u \approx T^{3/2} / N_u, \quad (4.9)$$

где N_u - концентрация ионизированных атомов примеси.

Рассеяние на ионизированных примесях с ростом температуры уменьшается, т.е. μ_u возрастает.

Рассеяние на тепловых колебаниях решетки играет доминирующую роль при повышенных температурах, подвижность уменьшается пропорционально $\mu_T \approx T^{-3/2}$. Результирующая подвижность определяется из соотношения:

$$1/\mu = 1/\mu_T + 1/\mu_u. \quad (4.10)$$

Таким образом, температурная зависимость μ выражается кривой с отчетливо выраженным максимумом. С увеличением концентрации примеси максимальное значение μ уменьшается и смещается в сторону более высоких температур.

Подвижность носителей заряда в ионных кристаллах более низкая, так как рассеяние носителей заряда на тепловых колебаниях ионов гораздо интенсивнее, чем в решетке с нейтральными атомами.

4.2.3. Удельная проводимость полупроводников

Плотность тока, возникающего в полупроводнике,

$$j = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E, \quad (4.11)$$

где e - заряд электрона.

Таким образом, в соответствии с законом Ома (1.1) удельная проводимость полупроводников определяется концентрацией носителей заряда и их подвижностью

$$\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p. \quad (4.12)$$

В примесных полупроводниках обычно учитываются только основные носители заряда, тогда

- для полупроводников n -типа

$$\gamma = en_0\mu_n, \quad (4.13a)$$

- для полупроводников p -типа

$$\gamma = ep_0\mu_p. \quad (4.13b)$$

Температурная зависимость удельной проводимости

Для невырожденного полупроводника в диапазоне температур, соответствующих области истощения примесей, концентрация основных носителей заряда остается практически постоянной, и характер изменения удельной проводимости определяется температурной зависимостью подвижности носителей заряда (рис. 34).

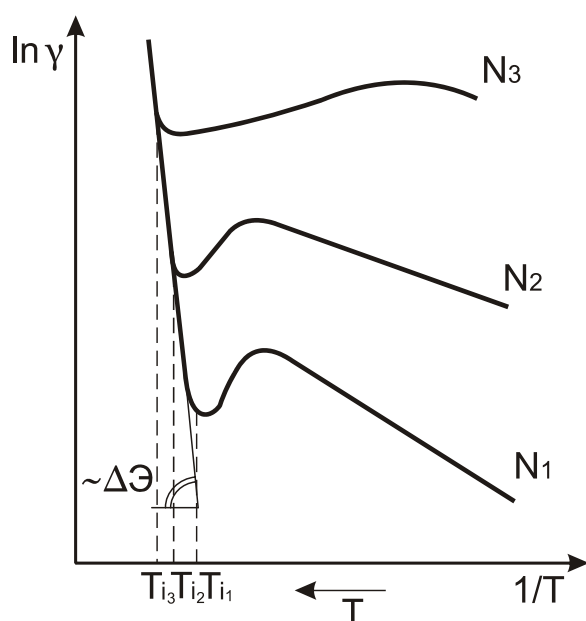


Рис. 34. Температурная зависимость удельной проводимости полупроводника при $N_1 < N_2 < N_3$

Резкое возрастание удельной проводимости при повышенных температурах соответствует области собственной проводимости. Для этой области $\gamma = e \cdot n_i (\mu_n + \mu_p)$. Угол наклона прямой на участке собственной проводимости определяет ширину запрещенной зоны полупроводника.

Чем больше концентрация примеси, тем больше электронов поставляется в зону проводимости, тем выше удельная проводимость. С увеличением концентрации примеси повышается и температура перехода к собственной проводимости полупроводника T_i .

У вырожденного полупроводника N_3 концентрация носителей заряда не зависит от температуры, и зависимость $\gamma = f(T)$ в области примесной проводимости качественно подобна температурному изменению удельной проводимости металлов.

Влияние напряженности поля на проводимость полупроводников. Для полупроводников в области слабых полей проводимость не зависит от напряженности поля, и сохраняется справедливость закона Ома. Критерием слабого поля является выполнение условия: скорость дрейфа электронов значительно меньше скорости теплового движения $v \ll u$ (рис. 35, I).

В сильных электрических полях, когда v становится соизмеримой с u , справедливость закона Ома нарушается. В этой области удельная проводимость полупроводников с увеличением напряженности поля сильно возрастает (рис. 35, II), что объясняется, прежде всего, резким возрастанием концентрации носителей заряда.

При $T = 300\text{K}$, $E_{\text{кр}} \approx 1\text{ МВ/м}$.

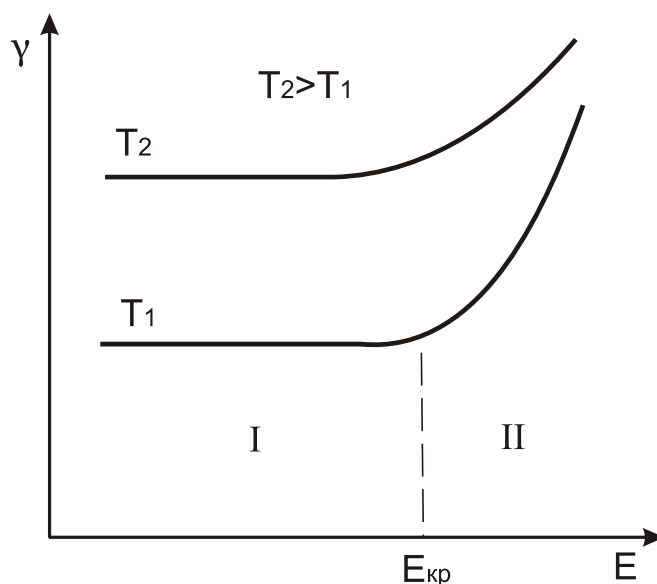


Рис. 35. Зависимость удельной проводимости полупроводника от напряженности электрического поля

Что касается подвижности носителей заряда, то в области сильных полей характер ее изменения зависит от характера рассеяния. При рассеянии на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки подвижность носителей заряда с увеличением напряженности поля снижается, а при рассеянии на ионизированных атомах примеси - возрастает.

4.2.4. Неравновесные носители заряда. Рекомбинация

Кроме тепловой генерации носителей заряда, возможна дополнительная их генерация при воздействии на полупроводник элек-

ромагнитным излучением, электрическим полем и др., что приводит к появлению избыточных *неравновесных носителей заряда*

$$\Delta n = n - n_0; \Delta p = p - p_0, \quad (4.14)$$

где n_0, p_0 - равновесные концентрации электронов и дырок от теплового воздействия; n, p - полные концентрации электронов и дырок.

После прекращения нетеплового воздействия полупроводник возвращается в равновесное состояние, при этом концентрация неравновесных носителей заряда падает до нуля за счет процесса **рекомбинации**.

Различают прямую рекомбинацию и рекомбинацию с участием ловушек. При прямой рекомбинации свободный электрон из зоны проводимости переходит в валентную зону на один из свободных энергетических уровней, в результате исчезает пара носителей заряда - свободный электрон и дырка. Но такой процесс рекомбинации маловероятен. Обычно рекомбинация происходит через промежуточные энергетические уровни, называемые ловушками.

Рекомбинационными ловушками (РЛ) могут быть любые несовершенства кристалла (вакансии, межузельные атомы, примеси и др.). Они создают в запрещенной зоне глубокие энергетические уровни (рис. 36). Рекомбинационные ловушки взаимодействуют с зоной проводимости и валентной зоной. Рекомбинация протекает в два этапа. На первом этапе происходит захват электрона из зоны проводимости, в результате электрон выбывает из процесса электропроводности. В этом состоянии ловушка будет находиться до тех пор, пока не подойдет дырка. Тогда происходит второй этап рекомбинации - переход электрона на свободный уровень в валентной зоне. В результате исчезает пара носителей заряда. Двухступенчатый процесс рекомбинации более вероятен, так как он не требует одновременного наличия электрона и дырки.

Примеси и дефекты структуры создают в запрещенной зоне полупроводника и мелкие энергетические уровни, являющиеся **ловушками захвата** (ЛЗ) (рис. 36). Характерная особенность ловушек захвата состоит в том, что они взаимодействуют только с одной зоной: либо с зоной проводимости, либо с валентной зоной. Неравно-

весные носители заряда, захваченные на мелкие уровни, выбывают из процесса электропроводности, но через некоторое время за счет тепловых процессов они освобождаются и снова участвуют в электропроводности. Таким образом, ловушки захвата замедляют процесс рекомбинации.

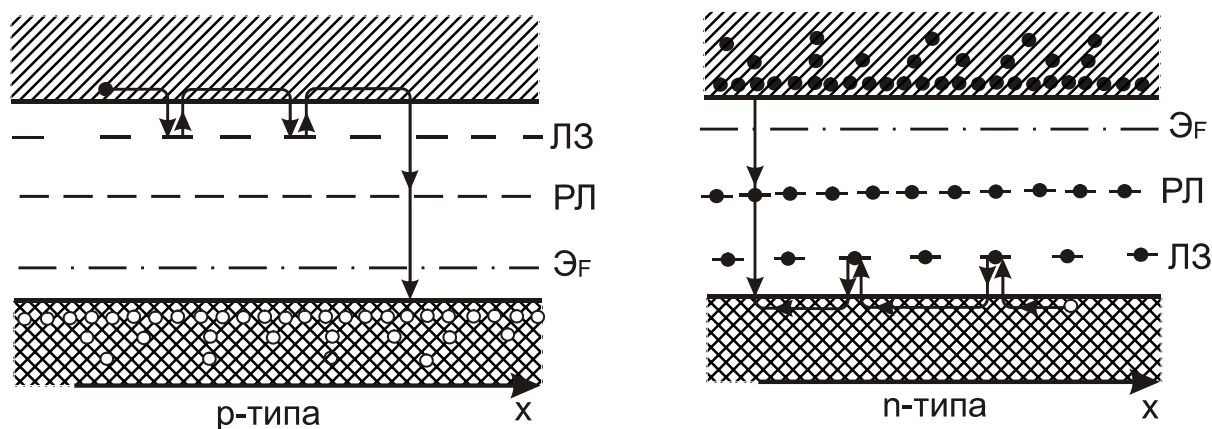


Рис. 36. Схема расположения рекомбинационных ловушек (РЛ) и ловушек захвата (ЛЗ) в запрещенной зоне полупроводника

Роль одних и тех же ловушек может изменяться в зависимости от температуры. С ростом температуры возрастает роль теплового освобождения захваченных носителей заряда, и часть рекомбинационных ловушек может превратиться в ловушки захвата. Наоборот, при возрастании избыточной концентрации носителей заряда часть ловушек захвата превращается в рекомбинационные ловушки.

Основные характеристики процесса рекомбинации:

- время жизни неравновесных носителей заряда,
- диффузионная длина.

Время жизни неравновесных носителей заряда - это отношение избыточной концентрации неравновесных носителей заряда (Δn , Δp) к скорости изменения этой концентрации при рекомбинации

$$\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)/dt|}; \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)/dt|}. \quad (4.15)$$

Для полупроводника с примесной проводимостью появление неравновесных носителей заряда не вызывает существенного изменения концентрации основных носителей. Время жизни неравновесных носителей остается постоянным, не зависящим от измене-

ний избыточной концентрации. Такую рекомбинацию называют **линейной**: избыточная концентрация носителей заряда после отключения источника возбуждения уменьшается по экспоненте.

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot \exp(-t/\tau_n), \quad (4.16)$$

где Δn_0 - начальная избыточная концентрация носителей заряда (в момент времени $t = 0$).

В этом случае за время жизни принимают характеристическое время, по истечению которого избыточная концентрация неравновесных носителей заряда уменьшается в «е» раз.

На время жизни носителей заряда сильно влияет химическая чистота полупроводника и дефекты структуры. Несовершенства кристаллического строения и примеси являются дополнительными рекомбинационными ловушками, которые сокращают время жизни носителей заряда. Время жизни неравновесных носителей заряда максимально в собственном полупроводнике высокой чистоты и совершенной структуры.

С повышением температуры время жизни неравновесных носителей растет, так как затрудняется захват носителей заряда на уровни ловушек. В реальных полупроводниках время жизни неравновесных носителей заряда составляет $10^{-10} \dots 10^{-2}$ с.

Диффузионная длина - это расстояние, на которое неравновесный носитель заряда диффундирует за время жизни

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n}; L_p = \sqrt{D_p \cdot \tau_p}, \quad (4.17)$$

где D_n, D_p - коэффициенты диффузии носителей заряда.

Например, для германия $\tau = 10 \dots 500$ мкс, $L = 0,2 \dots 3,0$ мм.

Избыточная энергия электронов и дырок, освобождаемая при рекомбинации, излучается в виде фотонов (**излучательная рекомбинация**), либо передается кристаллической решетке в виде теплоты (тепловая, безизлучательная рекомбинация).

4.3. Фотопроводимость полупроводников. Люминесценция

Фотопроводимость (фоторезистивный эффект) - это изменение электрической проводимости под действием электромагнитного излучения.

Фотопроводимость может проявляться только при поглощении полупроводником фотонов. Удельная проводимость под действием фотоэффекта определяется как разность проводимостей полупроводника на свету γ_c и в темноте γ_T

$$\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_T = e \cdot \Delta n \cdot \mu_n + e \cdot \Delta p \cdot \mu_p, \quad (4.18)$$

где Δn и Δp - концентрации неравновесных носителей заряда, возникших вследствие оптической генерации.

После прекращения светового воздействия концентрация неравновесных носителей заряда и проводимость уменьшаются до своего исходного значения. Для полупроводников характерна релаксация фотопроводимости, т.е. процесс нарастания и уменьшения фотопроводимости во времени. При возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света интенсивностью J время нарастания и спада фотопроводимости связано с временем жизни неравновесных носителей заряда (рис. 37). Накопление или убыль неравновесных носителей заряда определяются разностью скоростей генерации и рекомбинации носителей:

$$d(\Delta n)/dt = q_o - \Delta n/\tau, \quad (4.19)$$

где τ - время жизни неравновесных носителей заряда; $q_o = \eta_o \cdot \alpha \cdot J$ - скорость оптической генерации носителей заряда, которая определяется интенсивностью падающего света J , показателем поглощения α и квантовым выходом внутреннего фотоэффекта η_o .

Квантовый выход внутреннего фотоэффекта - это количество пар носителей заряда, приходящихся на один поглощенный квант. Чаще всего он равен единице, т.е. каждый фотон создает при возбуждении решетки одну пару носителей заряда. Интегрируя выра-

жение (4.19) с начальными условиями $t = 0, \Delta n = 0$, получим закон нарастания избыточной концентрации носителей заряда.

$$\Delta n = \Delta n_{\text{ст}} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (4.20)$$

где $\Delta n_{\text{ст}} = \tau \cdot g_0$.

По такому же закону будет нарастать и фотопроводимость

$$\Delta \gamma = \Delta \gamma_{\text{ст}} [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (4.21)$$

где $\Delta n_{\text{ст}}, \Delta \gamma_{\text{ст}}$ - максимальные избыточные концентрации и проводимости, достигаемые за время жизни неравновесных носителей заряда (рис. 37).

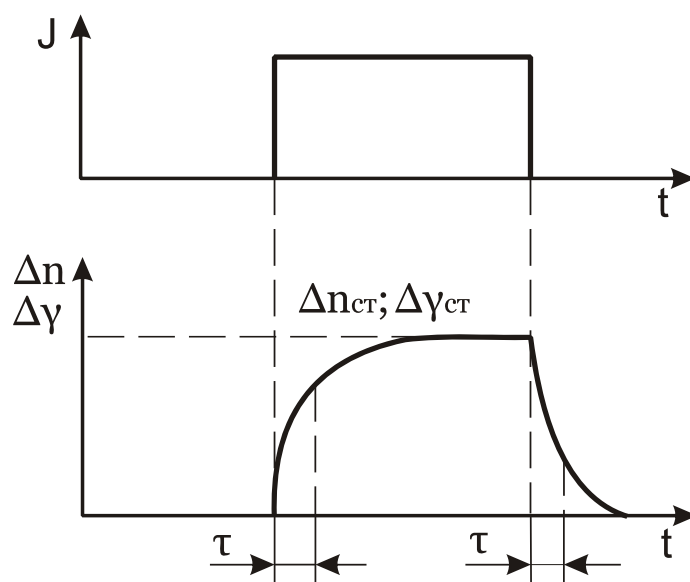


Рис. 37. Релаксация фотопроводимости при возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света

При отключении источника возбуждения изменение проводимости определяется только скоростью рекомбинации

$$\Delta \gamma = \Delta \gamma_{\text{ст}} \cdot \exp(-t/\tau). \quad (4.22)$$

Спектр оптического поглощения полупроводника имеет избирательный характер. Собственная фотопроводимость достигает максимума в узком диапазоне длин волн электромагнитного поглощения (рис. 38). В области малых длин волн λ , соответствующих большой энергии фотонов $E = h\nu$, поглощение происходит в тонком

поверхностном слое, где образуется основное количество неравновесных носителей заряда. Вследствие высокой поверхностной рекомбинации количество неравновесных носителей заряда, проникающих внутрь полупроводника, мало, и фотопроводимость падает. Чем больше скорость поверхностной рекомбинации, тем острее спектральный максимум собственной фотопроводимости. При больших λ энергии фотона становится недостаточно для создания внутреннего фотоэффекта. Положение спектрального максимума собственной фотопроводимости определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Максимум примесной проводимости находится в более длинноволновом диапазоне.

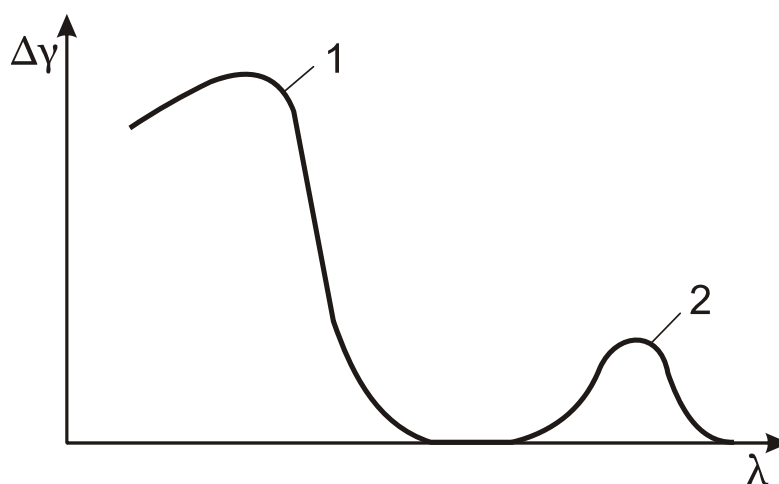


Рис. 38. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводника:
1 - собственная, 2 - примесная

Люминесценция - нетепловое электромагнитное излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Люминесценция - явление неравновесное, оно наблюдается при возбуждении вещества. В зависимости от источника возбуждения различают:

- **фотолюминесценцию** - возбуждение светом;
- **электролюминесценцию** - возбуждение электрическим полем;
- **катодолюминесценцию** - возбуждение электронным лучом.

При люминесценции акты возбуждения и излучения света разделены во времени.

Вещества, способные люминесцировать, называются **ЛЮМИНОФОРАМИ**. Люминесцентные свойства твердых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектами структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника и вызывающие свечение материала, называют **активаторами люминесценции**. Все процессы поглощения энергии и излучения фотонов происходят внутри ионов-активаторов, а кристаллическая решетка играет роль матрицы.

В большинстве случаев в полупроводниках люминесценция обусловлена рекомбинацией неравновесных носителей заряда (излучательной рекомбинацией). Генерация видимого излучения возможна в полупроводниках с шириной запрещенной зоны $\Delta E > 1,7$ эВ.

Излучение может быть спонтанным и вынужденным. Спонтанные излучения происходят независимо друг от друга в разные моменты времени, поэтому спонтанное излучение - некогерентное. Вынужденное излучение происходит под действием внешнего электромагнитного поля. Излучаемые фотоны имеют ту же частоту, поляризацию и фазу, что и фотоны возбуждающего электромагнитного поля, совпадают и направления распространения фотонов. Поэтому вынужденное излучение является **когерентным**.

Наибольший практический интерес вызывает электролюминесценция. Инжекционная электролюминесценция наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении. На её основе работают светодиоды, полупроводниковые лазеры и другие приборы оптоэлектроники.

4.4. Элементарные полупроводники

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники. По составу их классифицируют на элементарные полупроводники и химические соединения. Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов (табл. 14), из них в виде самостоятельных полупроводников применяются германий (Ge), кремний (Si), селен (Se), а остальные используются в виде легирующих примесей. Электрофизические ха-

характеристики основных элементарных полупроводников - **германия** и **кремния** - представлены в табл. 15.

Таблица 14

Элементарные полупроводники

Элемент	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ*	Элемент	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ*
Бор (B)	1,1	Мышьяк (As)	1,2
Углерод (алмаз) (C)	5,6	Сурьма (Sb)	0,12
Германий (Ge)	0,665	Сера (S)	2,5
Кремний (Si)	1,12	Селен (Se)	1,8
Олово (Sn_{α})	0,08	Теллур (Te)	0,36
Фосфор (P)	1,5	Иод (I)	1,25

* ширина запрещенной зоны дана при 20°C.

Таблица 15

Электрофизические характеристики германия и кремния

Характеристика	Германий	Кремний
Период решетки, нм	0,566	0,542
Плотность при 20°C, г/см ³	5,3	2,3
Температура плавления, °C	936	1414
Собственное удельное сопротивление ρ , Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$
Собственная концентрация носителей N_0 , м ⁻³	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{16}$
Ширина запрещенной зоны при 20°C ΔE , эВ	0,665	1,12
Подвижность носителей заряда, м ² /В·с:		
• электронов μ_n	0,39	0,14
• дырок μ_p	0,19	0,05
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ	16	12

4.4.1. Германий

Германий исторически является первым освоенным полупроводниковым материалом, так как он относительно легко поддается очистке. Это элемент IV группы с алмазоподобной кубической решеткой. **Особенности свойств** германия: химическая стойкость к кислотам, высокая твердость и хрупкость.

Получение полупроводникового германия. Германий слабо распространен в земной коре (<0,001%), он не образует собственных руд. Сырьем для получения полупроводникового Ge являются

медно-цинковые и свинцово-цинковые руды, побочные продукты металлургического производства. Основные этапы производства:

1. Получение германиевого концентрата.
2. Получение жидкого тетрахлорида германия GeCl_4 химическим путем.
3. Получение двуокиси германия методом гидролиза:
$$\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}.$$
4. Получение порошкового Ge путем его восстановления из двуокиси водородом при $650 \dots 700^\circ\text{C}$:
$$\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}.$$
5. Выплавка слитка поликристаллического Ge из порошка.
6. Очистка поликристалла Ge от примесей методом зонной плавки.
7. Получение монокристалла Ge методом вытягивания из расплава. При этом в расплав вводят легирующие примеси в строго дозированном количестве для получения Ge *n*- или *p*-типа.

Формирование проводимости в германии. Применяют германий с примесной проводимостью. В качестве **донорных** примесей используются элементы V группы: сурьма (Sb), мышьяк (As), фосфор (P), в качестве **акцепторных** - элементы III группы: бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga). Эти примеси создают мелкие энергетические уровни в запрещенной зоне, их энергия ионизации примерно одинакова и составляет в среднем 0,01 эВ. Основными примесями являются **сурьма** - для получения Ge *n*-типа и **галлий** - для получения Ge *p*-типа.

Медь и золото (элементы I группы) образуют глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне и являются эффективными рекомбинационными ловушками, снижающими время жизни неравновесных носителей заряда, что повышает быстродействие приборов.

Влияние концентрации примеси $N_{пр}$ на электрические свойства германия. Легирующие примеси в германии при температурах выше $90 \dots 100 \text{ K}$ полностью ионизированы, т.е. концентрация носителей заряда равна концентрации примеси, $n = N$.

Базовая рабочая концентрация легирующей примеси в германии составляет $N = 10^{21} \dots 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Собственная проводимость при комнатной температуре ($T_i = 20 \dots 25^\circ\text{C}$) может возникнуть лишь при

очень малой концентрации примеси ($N < 10^{19} \text{ м}^{-3}$). С увеличением концентрации примеси температура начала собственной проводимости возрастает. При базовой концентрации примеси $T_i > 100^\circ\text{C}$.

Таким образом, при $N \leq 10^{19} \text{ м}^{-3}$ удельное электрическое сопротивление германия ρ определяется собственной проводимостью. В слаболегированном полупроводнике ($N < 10^{21} \text{ м}^{-3}$) ρ возрастает за счет рассеяния на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки. При базовой концентрации примеси удельное сопротивление обратно пропорционально N

$$\rho = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{en\mu} = \frac{1}{eN\mu}, \quad (4.23)$$

т.е. с увеличением концентрации примеси ρ уменьшается, но отклоняется от прямолинейной зависимости (пунктирной линии «а» на рис. 39) из-за снижения подвижности заряда на ионизированных атомах примеси (рис. 40,а). Удельное сопротивление германия p -типа выше, чем германия n -типа, так как подвижность дырок ниже подвижности электронов.

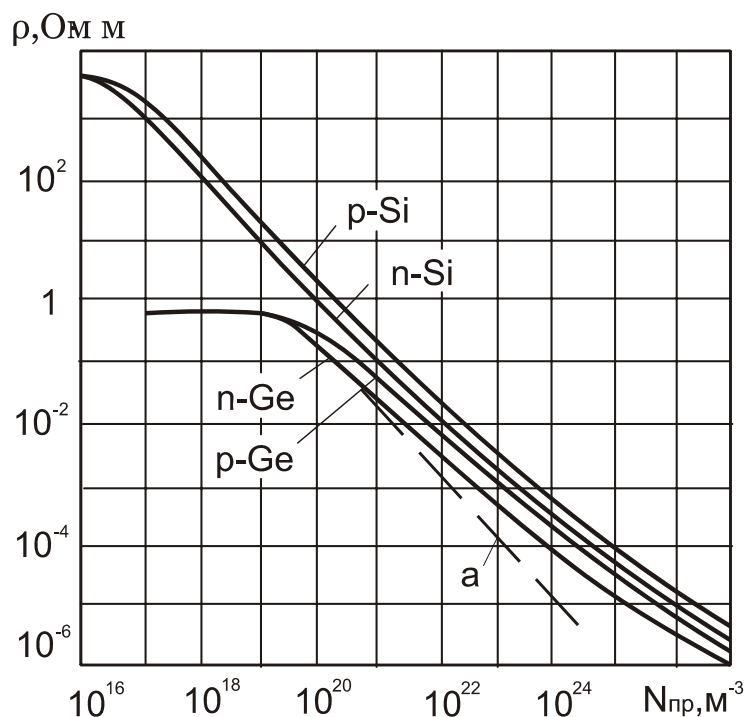


Рис. 39. Зависимость удельного электросопротивления германия и кремния от концентрации примеси при 20°C

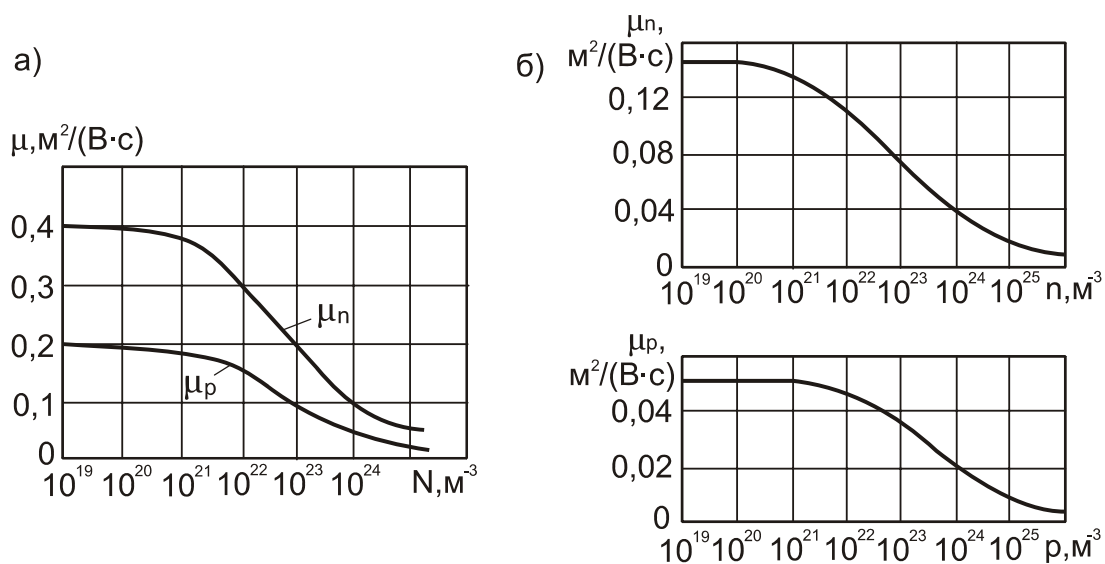


Рис. 40. Зависимости подвижности носителей заряда от концентрации примеси в германии (а) и кремнии (б)

При $N > 10^{24} \text{ м}^{-3}$ полупроводниковый германий становится вырожденным.

Маркировка полупроводникового германия:

Пример 1. ГЭС 1,0/0,5 - германий (Г) электронного типа проводимости (Э), легированный сурьмой (С), удельное сопротивление при 300 К $\rho = 1,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, диффузионная длина $L = 0,5 \text{ мм}$.

Пример 2. ГДГ 5,0/1,0 - германий (Г) дырочного типа проводимости (Д), легированный галлием (Г), удельное сопротивление при 300 К $\rho = 5,0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, диффузионная длина $L = 1,0 \text{ мм}$.

4.4.2. Кремний

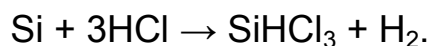
Кремний, как и германий, - элемент IV группы со сложной кубической кристаллической решеткой типа алмаза, отличается от германия более сильной химической связью. Поэтому он обладает более высокой температурой плавления, большей шириной запрещенной зоны, меньшей подвижностью носителей заряда и более низкой собственной электропроводностью (табл. 15). **Специфические свойства** кремния:

- химическая стойкость;
- нагревостойкость до 900°C ;
- высокая активность в расплавленном состоянии к материалам, из которых изготавливают тигли и реакторы для получения монокристаллов (кварц, графит), что затрудняет получение чистого Si.

Получение полупроводникового кремния:

1. Восстановление кремния из двуокиси углеродом в электропечах и получение технического Si, содержащего до 1% примесей.

2. Получение жидкого трихлорсилана SiHCl_3 путем обработки технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300...400°C:



3. Очистка трихлорсилана методами тонкой химической технологии.

4. Водородное восстановление из трихлорсилана и получение поликристаллического кремния.

5. Получение монокристаллического кремния:

- методом вытягивания из расплава с использованием кварцевого тигля получают крупные монокристаллы низкоомного Si (ρ до 2,5 Ом·м) диаметром до 150 мм и длиной до одного метра; Si реагирует с SiO_2 с образованием монооксида (SiO), которая загрязняет монокристалл атомами кислорода, являющегося глубоким акцептором;
- методом бестигельной зонной плавкой получают монокристаллы высокоомного кремния (ρ до 200 Ом·м) диаметром до 100 мм, не содержащего нежелательных примесей.

Формирование проводимости в кремнии. В качестве легирующих примесей используются элементы III и V групп таблицы Менделеева. Энергия ионизации примесей в кремнии выше, чем в германии (0,03...0,06 эВ). Основные легирующие примеси - **фосфор** для получения Si *n*-типа и **бор** для получения Si *p*-типа.

Вакансии в кремнии электрически активны и являются глубокими акцепторами. Примеси I и II групп образуют глубокие энергетические уровни и сокращают время жизни неравновесных носителей заряда.

Влияние концентрации примесей на электрические свойства кремния. Закономерности влияния примесей на электрические свойства кремния в целом те же, что и для германия (рис. 39, 40,б).

При комнатной температуре (300 K) все примеси ионизированы. Собственная проводимость при комнатной температуре теоретически возможна при концентрации примесей $N < 10^{16} \text{ м}^{-3}$, но такая сте-

пень очистки технически недостижима. Базовая концентрация примесей в кремнии та же, что и в германии, при этом температура начала собственной проводимости $T_i > 200^\circ\text{C}$.

Уменьшение подвижности носителей заряда в связи с рассеянием на ионизированных атомах примесей наблюдается при $N > 10^{21}\text{м}^{-3}$ (рис. 40,б). Концентрация примесей сильно влияет на удельное сопротивление: при увеличении N ρ снижается от 10^3 Ом·м до 10^{-6} Ом·м. При одинаковой концентрации примесей $\rho_{\text{Si}} > \rho_{\text{Ge}}$ (рис. 39).

Маркировка полупроводникового кремния:

Пример 1. КЭФ 4,5/0,4 - кремний (К) электронного типа проводимости (Э), легированный фосфором (Ф), удельное сопротивление при 300 К $\rho = 4,5$ Ом·см, диффузионная длина $L = 0,4$ мм.

Пример 2. КДБ 7,5/0,5 - кремний (К) дырочного типа проводимости (Д), легированный бором (Б), удельное сопротивление при 300 К $\rho = 7,5$ Ом·см, диффузионная длина $L = 0,5$ мм.

Буква Б в начале марки означает - бестигельный.

4.4.3. Применение полупроводникового германия и кремния

Полупроводниковые приборы на p - n -переходах - диоды и транзисторы. p - n -переход - узкая зона шириной $\sim 0,5$ мкм, разделяющая две области полупроводника с различным типом проводимости.

Свойства p - n -перехода:

- запирающий (вентильный) эффект используется для выпрямления тока (полупроводниковые выпрямительные диоды, стабилитроны);
- чувствительность вольтамперной характеристики (ВАХ) к другим близко расположенным p - n -переходам, что позволяет увеличивать инжекцию носителей через p - n -переход и управлять величиной тока. Это свойство используется при создании полупроводниковых транзисторов, основная функция которых - усиление электрического сигнала. Полупроводниковые транзисторы представляют собой двойные p - n - p - или n - p - n -переходы. Эффективность усиления тем больше, чем меньше диффузионная длина (время жизни) неравновесных носителей заряда;

- *p-n*-переход обладает емкостью, которая зависит от приложенного напряжения (диоды переменной емкости - варикапы);
- генерация фото- и термо-ЭДС в *p-n*-переходе (фотодиоды);
- генерация излучения при рекомбинации неравновесных носителей в *p-n*-переходе (полупроводниковые инжекционные лазеры).

Фотоэлектрические приборы основаны на явлении фотоэффекта: фотодиоды, фототранзисторы, фотоэлементы, преобразующие энергию излучения в электрическую. Например, кремний применяют в фотоэлементах для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Магниточувствительные приборы - датчики э.д.с. Холла. Наибольшая чувствительность к эффекту Холла наблюдается у материалов с высокой подвижностью носителей заряда, поэтому чаще применяют германий. Датчики Холла можно применять для измерения постоянных и переменных магнитных полей, измерения тока, напряжения и мощности в цепях электрического тока, определения полярности и типа проводимости.

Кремний - базовый материал при изготовлении **планарных транзисторов** и **интегральных схем**, которые нашли широкое применение в приемно-усилительной аппаратуре и вычислительной технике. Но значительную долю составляют и дискретные кремниевые приборы: выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные транзисторы, полевые транзисторы. Рабочие частоты планарных транзисторов достигают 10 ГГц. Кремниевые выпрямительные плоскостные диоды могут выдерживать обратные напряжения $U_{обр}$ до 1500 В и пропускать прямой ток $I_{пр}$ до 1500 А, существенно превосходя по этим параметрам германиевые диоды.

Из кремния изготавливают большинство стабилитронов и тиристоров. Кремниевые стабилитроны имеют напряжение стабилизации от 3-х до 400 В. Спектр fotocувствительности кремниевых фотодиодов (0,3...1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света.

Преимущества и недостатки

Германий: высокая подвижность носителей заряда обеспечивает высокое быстродействие приборов, низкая допустимая рабо-

чая температура $T_{раб} \leq 80^\circ\text{C}$ из-за малой ширины запрещенной зоны.

Кремний: более высокая рабочая температура $T_{раб} \leq 200^\circ\text{C}$, но сложная очистка от примесей при получении монокристаллов из-за высокой химической активности Si с материалами тиглей и реакторов.

4.5. Полупроводниковые химические соединения

Двойные полупроводниковые химические соединения принято обозначать по номеру группы компонентов в периодической системе Менделеева: $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$.

4.5.1. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{IV}$

Единственным представителем группы соединений $A^{IV}B^{IV}$ является **карбид кремния SiC**. Это соединение имеет две полиморфные модификации:

- β -SiC с кубической решеткой типа алмаза ($T < 2000^\circ\text{C}$);
- α -SiC с гексагональной решеткой ($T > 2000^\circ\text{C}$).

Основные свойства карбида кремния:

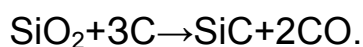
- преимущественно ковалентный тип связи;
- высокая твердость, химическая стойкость и нагревостойкость;
- нелинейная вольтамперная характеристика;
- способность к люминесценции в видимой части спектра;
- большая ширина запрещенной зоны, низкая подвижность носителей заряда (табл. 16), примесное $\rho = 0,03 \dots 0,15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Таблица 16

Свойства карбида кремния

Модификация	β -SiC	α -SiC
Период решетки, нм	0,436	0,308
Ширина запрещенной зоны $\Delta\mathcal{E}$, эВ	2,39	3,02
Подвижность электронов μ_n , $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	0,1	0,033
Подвижность дырок μ_p , $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	0,006	0,006
Температура возгонки, $^\circ\text{C}$	>2600	2700

Получение карбида кремния. Исходным сырьем является кварцевый песок SiO_2 . Технический карбид кремния получают восстановлением двуоксида кремния углеродом в электропечах:



Кристаллы SiC полупроводниковой чистоты получают методом возгонки в печах с графитовыми нагревателями в атмосфере аргона при $T = 2400 \dots 2600$ °C.

Керамический карбид кремния получают из порошка SiC со связующими (глиной, полевым шпатом, жидким стеклом), прессованием и обжигом при $T = 1000$ °C.

Формирование проводимости в SiC. Карбид кремния используется, главным образом, с примесной проводимостью (собственная проводимость возможна только при $T > 1400$ °C).

Легирующие элементы V группы (N, P, As, Sb, Bi) являются донорами и дают зеленый SiC *n*-типа. Элементы II группы (Ca, Mg) и III группы (B, Al, Ga) являются акцепторами и дают SiC *p*-типа, голубого, фиолетового, в толстых слоях - черного цвета. Электрически активными являются собственные избыточные атомы: избыток кремния создает проводимость *n*-типа, избыток углерода - проводимость *p*-типа.

Применение карбида кремния:

- светодиоды в видимой части спектра на монокристаллическом гексагональном SiC. В зависимости от типа и концентрации примеси можно получить свечение от красного до фиолетового. Наиболее высокой стабильностью излучения обладают желтые светодиоды, получаемые путем диффузии бора в SiC *n*-типа, легированные азотом. Они используются в качестве эталонных;
- мощные выпрямительные диоды и полевые транзисторы с рабочей температурой до 700°С;
- счетчики частиц высокой энергии, способные работать в агрессивной среде;
- нелинейные резисторы (варисторы) на керамическом SiC, применяются в системах автоматики, вычислительной техники, приборостроении для стабилизации токов и напряжения, защиты линий электропередач;

- высокотемпературные нагреватели до 1800°C (силитовые стержни) и высокотемпературные тензорезисторы из керамического SiC.

4.5.2 Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$

Эти соединения образуют элементы III и V групп периодической системы (табл. 17).

Таблица 17

Полупроводниковые химические соединения $A^{III}B^V$

Группы соединений	Нитриды	Фосфиды	Арсениды	Антимониды
$A^{III} \backslash B^V$	N	P	As	Sb
B	BN	BP	BAs	BSb
Al	AlN	AlP	AlAs	AlSb
Ga	GaN	GaP	GaAs	GaSb
In	InN	InP	InAs	InSb

Тип кристаллической решетки у большинства этих соединений - сложная кубическая (сфалерит), у нитридов - гексагональная (вюрцит). Тип химической связи - **ковалентно-ионная**:

- **ковалентная** составляющая: каждый атом компонента А окружен четырьмя атомами В, и наоборот, атомы находятся в вершинах тетраэдров. Три валентных электрона атома А образуют три ковалентные пары с электронами атомов В, а четвертая пара образуется только из электронов В (А-В, А-В, А-В, В-В);
- **ионная** составляющая: электронное облако смещается в сторону атома В, вблизи него образуется некоторый отрицательный заряд, а вблизи атома А - положительный. Величина эффективного заряда определяет степень ионности соединения.

Внутри каждой группы с ростом суммарной атомной массы соединений **ослабляются** ковалентные связи, возрастает размытие электронных облаков и усиливается металлический характер связи, в результате:

- уменьшается ширина запрещенной зоны;
- понижается температура плавления;

- увеличивается подвижность носителей заряда и понижается удельное сопротивление;
- уменьшается твердость и возрастает пластичность, т.е. по механическим свойствам соединение приближается к металлам (табл. 18).

Таблица 18

Свойства некоторых соединений $A^{III}B^V$

Соединение	Плотность, г/см ³	$T_{пл}$, °C	ΔE , эВ	μ_n , м ² /В·с	μ_p , м ² /В·с	ϵ
GaN	6,11	1700	3,4	0,03	-	12,2
AlP	2,37	2000	2,45	0,008	0,003	9,8
GaP	4,07	1467	2,26	0,019	0,012	11,1
InP	4,78	1070	1,35	0,46	0,015	12,4
AlAs	3,6	1770	2,16	0,028	-	10,1
GaAs	5,32	1238	1,43	0,95	0,045	13,1
InAs	5,67	942	0,36	3,3	0,046	14,6
AlSb	4,28	1060	1,58	0,02	0,055	14,4
GaSb	5,65	710	0,72	0,4	0,14	15,7
InSb	5,78	525	0,18	7,8	0,075	17,7

Подвижность носителей заряда в $A^{III}B^V$ определяется, в основном, рассеянием на тепловых колебаниях узлов решеток. С увеличением атомной массы амплитуда тепловых колебаний узлов решетки уменьшается, подвижность носителей заряда увеличивается, а собственное удельное сопротивление ρ уменьшается.

Во многих применяемых соединениях подвижность электронов значительно превосходит подвижность дырок $\mu_n \gg \mu_p$, и их собственное удельное сопротивление определяется подвижностью электронов.

Формирование проводимости в соединениях $A^{III}B^V$

В качестве акцепторов используются элементы II-группы (Zn, Cd, Mg), которые замещают в кристаллической решетке атомы A^{III} и формируют полупроводник p -типа. В качестве доноров применяют элементы VI группы (S, Se, Te), замещающие атомы B^V , которые создают полупроводниковое соединение n -типа. Энергия ионизации

примесей уменьшается с увеличением атомной массы и для тяжелых соединений составляет $\Delta E_{\text{пр}} = 0,001 \dots 0,005$ эВ.

Переходные металлы (Fe, Ni, Co) образуют глубокие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками.

К **особенностям свойств** соединений $A^{III}B^V$ относятся способность к фотоэффекту и высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Спектр излучения зависит от ширины запрещенной зоны. В связи с этим они применяются для фотоэлектрических и фоточувствительных приборов: быстродействующих приемников и источников излучения, фотоэлементов, фотокатодов, светодиодов, полупроводниковых лазеров.

Наиболее широко применяемые соединения $A^{III}B^V$

Нитрид галлия GaN и **фосфид галлия GaP** относятся к легким соединениям. Их получают сначала в виде поликристаллов направленной кристаллизацией из расплава или из газовой фазы, затем выращивают монокристаллы с введением легирующих примесей.

Примеси: Zn (II группы) формирует проводимость p -типа, Te (VI группы) - проводимость n -типа.

Свойства: Нитрид и фосфид галлия обладают люминесценцией в видимой области спектра, цвет излучения зависит от типа и концентрации легирующей примеси, например:

- GaN + Zn в зависимости от %Zn - желтый, зеленый или голубой;
- GaP + Zn - зеленый;
- GaP + Zn (мелкий донор) + O (глубокий акцептор) - красный;
- GaP + Te в зависимости от %Te - красный, оранжевый или зеленый.

Маркировка: Например, ФГЭТК-К/30: фосфид галлия (ФГ) электронный (Э), легированный теллуром (Т) и кислородом (К) - красный (К) с яркостью свечения 30 Кл/м^2 .

Применение: светодиоды и полупроводниковые источники света.

Арсенид галлия GaAs получают путем сплавления в кварцевой ампуле чистых мышьяка и галлия. Затем выращивают монокристаллы методами вытягивания из расплава, направленной кристаллизацией или бестигельной зонной плавкой. Основная проблема - легкое про-

никновение примесей (Si, Cu) в решетку GaAs из материалов тиглей, ампул, трубок и т.д. Другой способ - осаждение тонких пленок на монокристаллическую подложку из GaAs методом жидкофазной эпитаксии.

Примеси: донорные - элементы VI группы - селен, теллур, акцепторные - элементы II группы - цинк, кадмий, *p-n*-переходы на арсениде галлия получают путем диффузии акцепторной примеси (Zn, Cd) в материал *n*-типа (легированный Se, Te), либо используют эпитаксиальные структуры.

Свойства:

- большая ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1,43$ эВ и высокая рабочая температура $T_{\text{раб}}$ до 450°C , выше, чем у кремния;
- высокая подвижность носителей заряда; подвижность электронов выше, чем у германия;
- стойкость к окислению до 300°C ;
- спектральная чувствительность в ближней инфракрасной области, $\lambda_{\text{max}} = 850$ нм;
- высокий квантовый выход фотоэффекта.

Маркировка: Например, АГЭТ - арсенид галлия электронный, легированный теллуrom, АГДЦ - арсенид галлия дырочный, легированный цинком. Цифры показывают концентрацию основных носителей заряда ($6 \dots 17 \rightarrow 6 \cdot 10^{17} \text{1/cm}^3$).

Применение:

- полупроводниковые диоды и транзисторы с высокой рабочей температурой (до 450°C) и высокой рабочей частотой (до 10^{11} Гц -диапазон СВЧ), генераторы СВЧ - колебаний;
- фотоэлектрические приборы, например, фотокатоды с малой работой выхода электронов, фотоэлементы (GaAs - лучший фоточувствительный материал для солнечных батарей);
- полупроводниковые лазеры - приборы, генерирующие когерентное излучение при рекомбинации. Высокая концентрация неравновесных носителей заряда достигается различными источниками возбуждения: облучением рубиновым лазером, бомбардировкой электронным лучом, инъекцией неравновесных носителей заряда через *p-n*-переход. На *p-n*-переходах были созданы первые инжекционные лазеры, излучающие в ИК-области спектра;

- интегральные микросхемы на GaAs отличаются повышенным быстродействием и степенью интеграции.

Антимонид индия InSb получают путем сплавления высокочистых индия и сурьмы с последующей очисткой методом зонной плавки и получением монокристаллов выращиванием из расплава. *p-n*-переходы получают введением Zn в *n*-InSb, содержащий избыток Sb.

Свойства:

- малая ширина запрещенной зоны ($\Delta E = 0,18$ эВ), поэтому проводимость при комнатной температуре собственная;
- рекордно высокая подвижность электронов;
- фотопроводимость в широкой области ИК-диапазона вплоть до $\lambda=7$ мкм.

Маркировка: Например, антимонид индия электронный с собственной проводимостью (ИСЭ), легированный теллуrom (ИСЭТ), дырочный, легированный галлием (ИСДГ) или цинком (ИСДЦ).

Применение:

- фотоприемники инфракрасного излучения в глубокой ИК-области (приборы ночного видения, тепловизоры);
- фотоэлементы с высокой чувствительностью и быстродействием;
- датчики э.д.с. Холла - (благодаря высокой подвижности носителей).

Недостатками антимонида индия являются низкая рабочая температура и сильная зависимость удельного сопротивления от температуры и напряженности поля.

Твердые растворы на основе $A^{III}B^V$ образуются путем замещения компонентов A^{III} или B^V , например:

- GaAs \rightarrow $Al_xGa_{1-x}As$, где часть атомов галлия замещена атомами алюминия,
- GaAs \rightarrow $GaAs_{1-x}P_x$, где часть атомов мышьяка замещена атомами фосфора.

Твердые растворы получают методом жидкофазной эпитаксии из растворов Ga или In, при этом добавляют легирующие примеси и создают *p-n*-переходы.

Основная особенность - зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора. Путем регулирования концентрации атомов замещения можно получать заданное значение ΔE , а

значит, создать материал с заданными свойствами, например, регулировать длину волны рекомбинационного излучения.

На основе твердых растворов создают **гетеропереходы** - контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. При этом необходимо, чтобы у контактирующих материалов были одинаковые периоды решетки и одинаковые коэффициенты линейного расширения. Наиболее близки периоды решеток у GaAs, GaSb и их твердых растворов. Используют следующие пары:

GaAs-Al_xGa_{1-x}As, GaSb-Al_xGa_{1-x}As, InP- Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y.

Применение: источники и приемники излучения, инжекционные лазеры, линии волоконно-оптической связи. На основе твердых растворов разработаны лазеры с двойной гетероструктурой, которые обеспечивают двустороннюю инжекцию носителей заряда в активный слой, высокий квантовый выход, существенное снижение плотности тока, необходимой для генерации когерентного излучения, что позволило реализовать непрерывный режим генерации при комнатной температуре. Лазеры на основе гетеропары InP-Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y перспективны в волоконно-оптических линиях связи, так как её спектральный диапазон излучения соответствует минимальным оптическим потерям кварцевого волокна.

4.5.3. Полупроводниковые соединения A^{II}B^{VI}

Эти соединения образуют элементы II и VI групп периодической системы (табл. 19).

Таблица 19

Группа соединений	Сульфиды	Селениды	Теллуриды
A^{II} \ B^{VI}	S	Se	Te
Zn	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd	CdS	CdSe	CdTe
Hg	HgS	HgSe	HgTe

Тип кристаллической решетки соединений A^{II}B^{VI} - сложная кубическая (сфалерит), либо гексагональная (вюрцит), у некоторых - типа NaCl. Тип химической связи - ковалентно-ионная: два валентных электрона атома А образуют две ковалентные пары с электронами В, и две пары образуются только из электронов В (А-В, А-В, В-В, В-

В). Ионная составляющая более выражена, чем у соединений $A^{III}B^V$, что связано с большим различием в электроотрицательности элементов. Корреляция свойств с атомной массой хуже, чем у соединений $A^{III}B^V$ (табл. 20).

Таблица 20

Свойства полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Плотность, г/см ³	$T_{пл}$, °С	$\Delta\mathcal{E}$, эВ	μ_n , м ² /Вс	μ_p , м ² /Вс	λ , нм
ZnS	4,1	1780	3,74	0,014	0,0005	330
CdS	4,82	1750	2,53	0,034	0,011	500
HgS	7,73	1713	2,0	0,025	-	-
ZnSe	5,42	1520	2,73	0,026	0,0015	454
CdSe	5,81	1264	1,85	0,072	0,0075	600
HgSe	8,26	867	0,12	2,2	-	-
ZnTe	6,34	1239	2,23	0,053	0,003	-
CdTe	5,86	1041	1,51	0,12	0,006	790
HgTe	8,42	577	0,08	2,3	0,01	-

Получают соединения $A^{II}B^{VI}$ кристаллизацией из паров металла и неметаллического компонента, регулируя соотношение их концентраций.

Формирование проводимости. Собственная проводимость формируется путем создания избытка атомов A^{II} или B^{VI} . Дефекты структуры - вакансии и межузельные атомы электрически активны: межузельные атомы A^{II} являются мелкими донорами ($\Delta\mathcal{E}_{пр} = 0,01...0,03$ эВ), вакансии A^{II} - мелкими акцепторами ($\Delta\mathcal{E}_{пр} = 0,05$ эВ). Тип проводимости можно изменять, регулируя состав твердого раствора. Например, создание избыточной концентрации атомов A^{II} путем обработки в парах металла создает проводимость n -типа. Для получения воспроизводимых электрических характеристик необходимо точное регулирование химического состава соединения.

Примесная проводимость применяется реже, используются металлы I группы - Cu, Ag, Au в качестве акцепторов ($\Delta\mathcal{E}_{пр} = 0,1...0,3$ эВ), они замещают в решетке узлы A^{II} .

Особенностями свойств соединений $A^{II}B^{VI}$ являются большие различия в ширине запрещенной зоны у разных соединений, что дает возможность генерировать излучение с различной длиной

волны λ от УФ- до ИК-диапазона (табл. 20), а также высокая эффективность излучательной рекомбинации.

Основное применение соединения $A^{II}B^{VI}$ находят в фотоэлектрических приборах:

Фоторезисторы - приборы, основанные на явлении внутреннего фотоэффекта, выполняют на сульфиде и селениде кадмия (CdS и CdSe). Фоторезисторы на CdS обладают высокой чувствительностью в видимой и ультрафиолетовой области спектра, чувствительностью к рентгеновским и гамма-лучам, что используется в индикаторах и дозиметрах, высоким квантовым выходом: на 1 поглощенный фотон - 10^{14} электронов.

Люминофоры используют на основе сульфида цинка ZnS или растворов (Zn,Cd)S, Zn(S,Se). Фотолюминофоры с длительным зеленым или голубым свечением (фосфоресцирующие) на ZnS, активированном медью или Cu+Co, применяются для светящихся шкал и аварийного освещения. Катодлюминофоры на ZnS, отличающиеся яркостью и длительностью свечения (ZnS+Ag - синий, ZnS·CdS+Ag - желтый, их смесь - белая), применяются для электроннолучевых трубок (экранов TV, осциллографов, мониторов).

Фотоприемники излучения в ИК-области изготавливают на основе более тяжелых соединений - теллуридов кадмия и ртути CdTe, HgTe.

Кроме того, применение находят **полупроводниковые лазеры**, излучающие в различных областях спектра, **датчики э.д.с. Холла** на соединениях с большой подвижностью носителей (HgSe, HgTe и их растворах). Они применяются в виде пленок, напыленных на слюдяную подложку, и отличаются стабильностью характеристик, благодаря слабой зависимости ρ от температуры и напряженности поля.

4.5.4. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$

В этой группе соединений используются сульфиды, селениды, теллуриды свинца (табл. 21). Их получают сплавлением соответствующего элемента (S, Se, Te) со свинцом, монокристаллы выращивают направленной кристаллизацией из расплава. Кроме того, монокристаллы PbS встречаются в природе.

Свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$

Характеристики	PbS	PbSe	PbTe
ΔE , эВ	0,4	0,3	0,3
$T_{пл}$, °C	1114	1065	910
Плотность, г/см ³	7,6	8,15	8,16
μ_n , м ² /Вс	0,06	0,09	0,03
μ_p , м ² /Вс	0,04	0,05	0,02

Проводимость соединений $A^{IV}B^{VI}$ - собственная: при избытке свинца проводимость n -типа, при избытке металлоида - p -типа.

Особенность свойств - спектральная чувствительность в ИК-области спектра. В связи с чем они применяются для фоторезисторов с высокими частотными характеристиками (PbS). Другие **области применения**:

- **тензодатчики** (тензорезисторы) используются в датчиках вибраций, давления, микрофонах, изготавливаются на основе материалов, характеристики которых (ширина запрещенной зоны) изменяются при деформировании (PbS и PbTe);
- **термочувствительные приборы**, основанные на изменении э.д.с. в p - n -переходе при изменении температуры (на PbS и PbTe), применяются в полупроводниковых термостатах и холодильниках.

Перспективны твердые растворы на основе теллуридов свинца и олова. У них одинаковая кристаллическая решетка ($a = 0,603$ нм) и полная взаимная растворимость. Применяют их в фотоприемниках с высокой чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна» 8...14 мкм, что соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300К, в инжекционных лазерах на основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с излучением в глубокой инфракрасной области спектра до 30 мкм (предел длины волны излучения для полупроводниковых лазеров).

Вопросы для самоконтроля

1. Чем обеспечивается собственная электропроводность полупроводников?

2. Как расположены энергетические уровни донорной и акцепторной примеси в запрещенной зоне полупроводника? Почему энергия ионизации примеси в германии меньше, чем в кремнии?

3. Каким соотношением связаны концентрации электронов и дырок в невырожденном полупроводнике?
4. Объясните температурную зависимость концентрации носителей заряда в полупроводнике. Какой полупроводник называется «вырожденным»?
5. Каковы причины рассеяния носителей заряда в полупроводнике?
6. Может ли проводимость в полупроводнике уменьшаться при повышении температуры?
7. Каковы причины возникновения неравновесных носителей заряда в полупроводнике?
8. В чем отличие ловушек захвата от рекомбинационных ловушек?
9. Какие факторы влияют на время жизни и диффузионную длину неравновесных носителей заряда?
10. Что понимают под фоторезистивным эффектом?
11. Почему примесная фотопроводимость смещается в сторону более длинных волн?
12. На чем основан метод кристаллизационной очистки германия и кремния? Какой метод получил широкое применение для выращивания крупных монокристаллов?
13. Как и почему изменяется подвижность носителей заряда в Ge и Si при увеличении концентрации легирующей примеси?
14. Какие преимущества кремния обеспечивают ему широкое применение при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем?
15. Какой тип химической связи у полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$? Как изменяются электрофизические свойства при увеличении атомной массы соединений?
16. Какие материалы используются для инжекционных лазеров и светодиодов?
17. Какие материалы применяются для солнечных батарей?
18. При каком содержании примесей Ge будет иметь собственное сопротивление при комнатной температуре?

5. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1. Классификация материалов по магнитным свойствам

Материалы, помещенные во внешнее магнитное поле, намагничиваются.

Намагниченность - магнитный момент единицы объема вещества. Она связана с напряженностью внешнего магнитного поля соотношением

$$I_M = K_M H, \quad (5.1)$$

где I_M - намагниченность материала, А/м; H - напряженность внешнего магнитного поля, А/м; K_M - магнитная восприимчивость, характеризующая способность материала намагничиваться.

Под действием внешнего магнитного поля в материале возникает собственное поле, которое параллельно или антипараллельно внешнему. Результирующее магнитное поле в материале равно алгебраической сумме внешнего и собственного магнитных полей.

$$B = B_o + B_i = \mu_o H + \mu_o I_M = \mu_o H(1 + K_M) = \mu_o \mu H, \quad (5.2)$$

где B - магнитная индукция в материале, Тл; B_o - магнитная индукция внешнего магнитного поля (в вакууме), Тл; B_i - магнитная индукция собственного поля в материале, Тл; μ_o - магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума) в системе СИ, $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; μ - относительная магнитная проницаемость материала. Она показывает, во сколько раз магнитная индукция в материале больше, чем в вакууме:

$$\mu = B/B_o. \quad (5.3)$$

Первопричиной магнитных свойств материалов являются электронные круговые токи, создаваемые вращением электронов вокруг собственных осей (электронные спины).

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного порядка (магнитной восприимчивости) все вещества в

природе делятся на: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Диамагнетики обладают малой магнитной восприимчивостью $K_M = - (10^{-6} \dots 10^{-7})$. Диамагнетизм свойственен веществам, у которых собственный магнитный момент атомов равен нулю, т.е. спиновые магнитные моменты попарно скомпенсированы. К диамагнетикам относятся: инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и др.), ряд металлов (медь, серебро, золото, ртуть, цинк, галлий и др.), большинство полупроводников (германий, кремний, соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, неорганические стекла и др. Диамагнетики выталкиваются из неоднородного магнитного поля, μ чуть меньше единицы.

Парамагнетики имеют $K_M = 10^{-3} \dots 10^{-6}$. К парамагнетикам относятся кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые переходные и редкоземельные металлы и др.

Атомы парамагнетиков обладают элементарным магнитным моментом, но из-за теплового движения они хаотичны, так что в целом намагниченность вещества равна нулю. Внешнее магнитное поле вызывает ориентацию магнитных моментов в одном направлении, но тепловая энергия противодействует упорядоченности. Магнитная проницаемость близка к единице.

Парамагнетики, помещенные в неоднородное магнитное поле, слабо втягиваются в него.

Ферромагнетики имеют большую положительную магнитную восприимчивость K_M - до 10^6 , которая сильно зависит от намагничивающей напряженности и температуры. Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов. Ферромагнетики способны намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях. К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт и их сплавы, некоторые редкоземельные металлы и химические соединения.

Антиферромагнетики - это вещества с антипараллельной ориентацией элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки. Для них характерна малая положительная магнитная восприимчивость $K_M = 10^{-3} \dots 10^{-5}$, которая

сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик при некоторой температуре (точка Нееля) переходит в парамагнитное состояние. К антиферромагнетикам относятся хром, марганец, ряд редкоземельных металлов (Ce, Nd, Sm и др.), химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов и т.д. У антиферромагнетиков суммарная намагниченность при отсутствии внешнего магнитного поля равна нулю.

Ферримагнетики - это вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. К ферримагнетикам относятся различные оксидные соединения, в том числе ферриты.

К сильномагнитным материалам относятся:

- ферромагнетики (железо, кобальт, никель и сплавы на их основе);
- ферримагнетики (ферриты).

Они используются в качестве основных магнитных материалов.

5.2. Природа ферромагнетизма

Магнитные свойства ферромагнитных материалов обусловлены особенностями электронного строения атомов и их обменным взаимодействием. Ферромагнитные материалы относятся к группе переходных металлов, атомы которых имеют недостроенные внутренние электронные оболочки, в результате чего возникает нескомпенсированный магнитный момент атома. В частности, у главных ферромагнетиков - железа, кобальта, никеля не достроены внутренние $3d$ -оболочки.

Согласно теории ферромагнетизма (Я.Френкель, В.Гейзенберг), решающую роль в спонтанной намагниченности играют силы обменного взаимодействия. На рис. 41 изображены два атома с ковалентной связью. Векторы схематично показывают силы электростатического взаимодействия между электронами и ядрами.

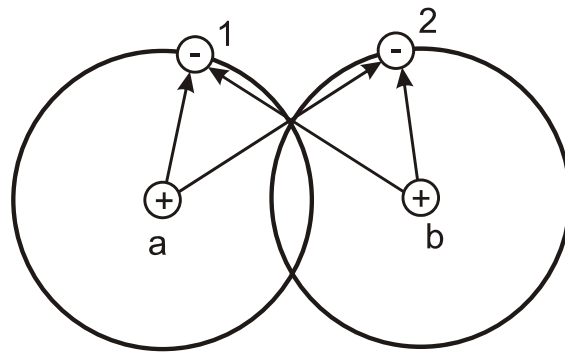


Рис. 41. Электростатическое взаимодействие ядер и электронов в 2-атомной молекуле

Для системы, содержащей N атомов, каждый из которых имеет в решетке z ближайших соседей, энергия обменного взаимодействия определяется по формуле

$$\mathcal{E}_A = -N \cdot z \cdot A \cdot y^2, \quad (5.4)$$

где A - обменный интеграл 2-х соседних атомов (энергия обменного взаимодействия); y - вероятность того, что атом имеет спин, параллельный выбранному направлению; y^2 - вероятность параллельных спинов 2-х соседних атомов.

Обменный интеграл зависит от степени перекрытия электронных оболочек, т.е. отношения a/d , где a - расстояние между атомами, d - диаметр электронной оболочки с нескомпенсированными спинами (рис. 42). Если расстояние между атомами превышает диаметр оболочки в 3 раза, энергия обменного взаимодействия не может обеспечить упорядоченное расположение спинов, из-за незначительности обменных сил, которые не могут противодействовать тепловому движению (хотя $A > 0$), вещество проявляет свойство парамагнетизма. При уменьшении расстояния между атомами, энергия обменного взаимодействия возрастает, устанавливается параллельная ориентация спинов, характерная для ферромагнетиков. При сближении атомов на расстояние $a/d = 1,5$ и менее, обменный интеграл меняет знак ($A < 0$). Энергетически выгодным становится антипараллельная ориентация спиновых моментов соседних атомов, что характерно для антиферромагнетиков (Точка инверсии - $a/d = 1,5$). Итак, **критерий ферромагнитного состояния:**

$$a/d > 1,5. \quad (5.5)$$

Этому критерию удовлетворяет железо, кобальт, никель и сплавы на их основе.

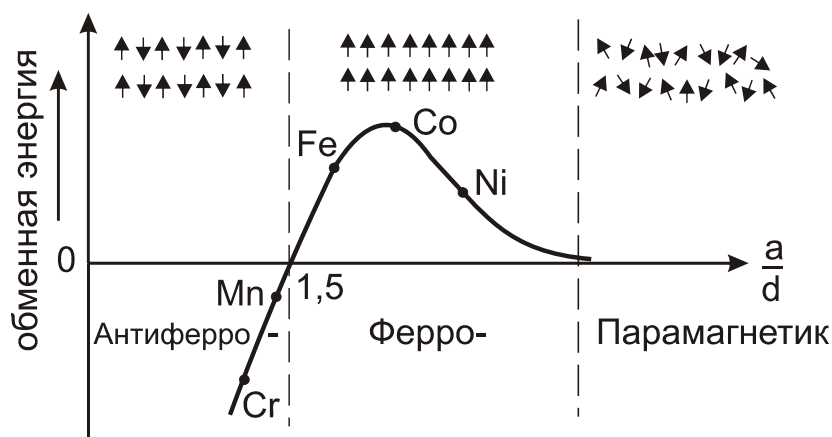


Рис. 42. Зависимость обменной энергии от отношения межатомного расстояния к диаметру — $\frac{a}{d}$ незаполненной электронной оболочки

5.3. Особенности ферромагнитных материалов

Основными особенностями ферромагнитных материалов являются:

- наличие доменов, т.е. макроскопических областей спонтанного (самопроизвольного) намагничивания, до насыщения без воздействия внешнего поля;
- сильная зависимость магнитного состояния от напряженности внешнего магнитного поля и температуры. Наличие точки Кюри - температуры, выше которой материал теряет ферромагнитные свойства и становится парамагнетиком;
- наличие магнитного гистерезиса, т.е. отставания магнитной индукции от намагничивающей напряженности;
- ферромагнитные свойства в кристаллах зависят от направления (кристаллографическая магнитная анизотропия);
- при намагничивании и перемагничивании ферромагнитного сердечника его размеры изменяются (явление магнитострикции).

Геометрия доменной структуры образуется из условия минимума свободной энергии системы. Кристаллы малых размеров могут состоять из одного домена. Более выгодна многодоменная структура с боковыми замыкающими доменами, нет рассеяния маг-

нитной энергии в окружающее пространство. Линейные размеры доменов: 0,1...100 мкм. Переориентация магнитных моментов в доменах от одного направления на другое происходит на границе доменов в слое толщиной до 100 нм (стенки Блоха), рис. 43.

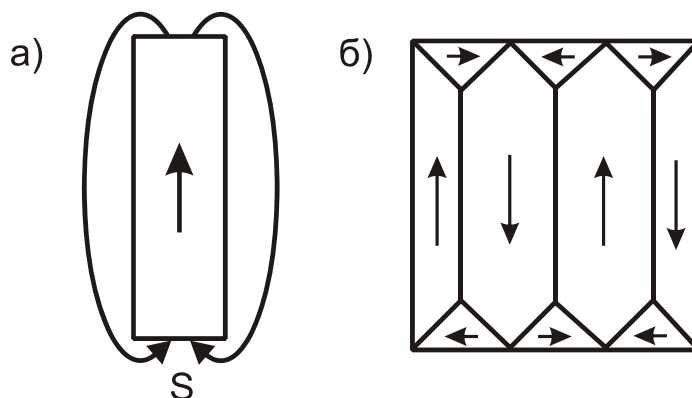


Рис. 43. Доменные структуры ферромагнетиков: а – однодоменная, б – многодоменная

Магнитная анизотропия. Кристаллы ферромагнетиков анизотропны, т.е. физико-механические свойства кристалла в различных кристаллографических направлениях различны. Это касается и магнитных свойств. В кристаллах ферромагнетиков имеются направления легкого и трудного намагничивания (рис. 44). На практике магнитную анизотропию используют для улучшения магнитных характеристик материала, путем создания магнитной текстуры, ориентируя магнитные моменты доменов в направлении легкого намагничивания.

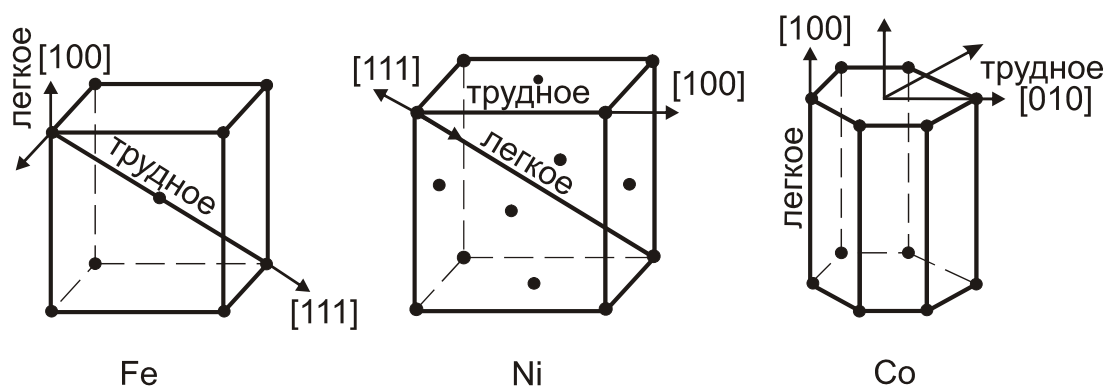


Рис. 44. Направления легкого и трудного намагничивания в Fe, Ni и Co

Константа кристаллографической магнитной анизотропии K - это удельная энергия, необходимая для перемагничивания

из направления легкого намагничивания в направление трудного намагничивания. Для Fe при 20°C $K = 4,2 \cdot 10^4$ Дж/м³.

Магнитострикция - это изменение линейных размеров и формы ферромагнитного сердечника при изменении его магнитного состояния

Константа магнитострикции λ_s - это относительная линейная магнитострикционная деформация при магнитном насыщении.

Магнитострикция сопровождается появлением в ферромагнитном сердечнике внутренних напряжений и деформаций, которые препятствуют смещению доменных границ. Магнитострикция так же как и кристаллографическая магнитная анизотропия затрудняет процесс намагничивания ферромагнетика в слабых полях. Поэтому высокой магнитной проницаемостью обладают те магнитные материалы, у которых константы магнитострикции и кристаллографической магнитной анизотропии близки к нулю.

5.4. Процессы намагничивания и перемагничивания ферромагнетиков

Кривая намагничивания представляет собой зависимость магнитной индукции ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля. Типичная кривая намагничивания $B(H)$ поликристаллического ферромагнетика показана на рис. 45. Возрастание индукции от намагничивающей напряженности обусловлено двумя основными процессами: смещением границ доменов и поворотом их магнитных моментов.

Этапы намагничивания

I - Слабое поле. На этом этапе происходит обратимое (упругое) смещение доменных границ. Увеличиваются домены векторы, намагниченности которых близко ориентированы в направлении намагничивающей напряженности за счет уменьшения доменов с неблагоприятной ориентировкой. При снятии внешнего поля доменные границы возвращаются в исходное положение. Остаточной намагниченности нет.

II - Более сильное поле. Происходит необратимое смещение границ доменов, индукция интенсивно возрастает, кривая намагничивания имеет максимальную крутизну, домены с неблагоприятной ориентировкой вектора намагниченности исчезают.

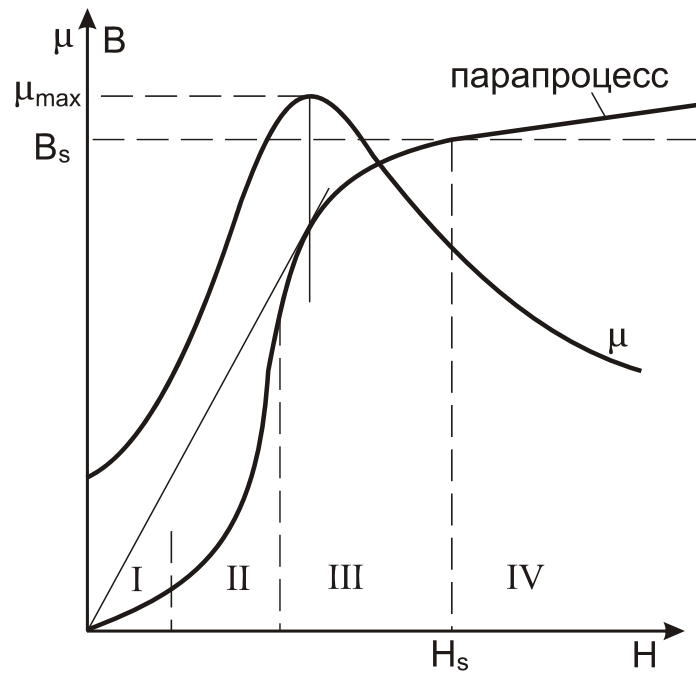


Рис. 45. Зависимость магнитной индукции B и магнитной проницаемости μ от напряженности внешнего магнитного поля

III - Сильное поле. Действует второй механизм намагничивания - **механизм вращения**, т.е. векторы намагниченности доменов из направления легкого намагничивания поворачиваются в направлении поля и при полной их ориентации вдоль поля наступает **техническое насыщение**, которому соответствует индукция B_s и напряженность H_s . Основные стадии технического намагничивания схематично показаны на рис. 46.

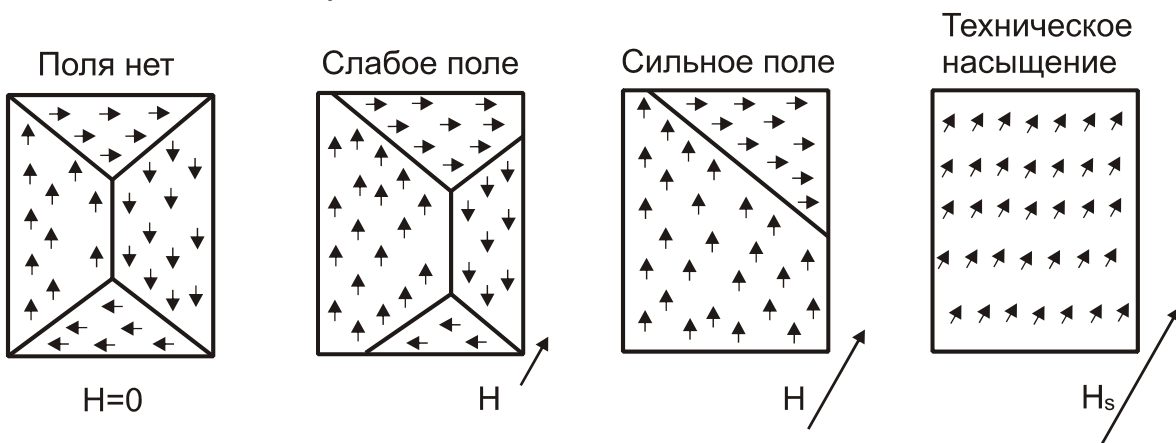


Рис. 46. Схема ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика

IV - $H > H_s$ - область парапроцесса, когда происходит приращение намагниченности доменов путем дополнительной ориента-

ции спиновых моментов атомов, несколько разорентированных тепловым движением.

В отличие от технического намагничивания, намагничивание с парапроцессом называется **истинным намагничиванием**.

Следует отметить, что у подавляющего большинства ферромагнитных материалов в области парапроцесса намагниченность практически не меняется (рис. 45, IV, пунктирная линия). Однако у некоторых сплавов системы Fe-Ni (сплавы инварного типа) намагниченность в области парапроцесса увеличивается (рис. 45, IV, сплошная линия). В сплавах инварного типа парапроцесс сопровождается большой объемной магнитострикцией, которая искажает форму и изменяет линейные размеры доменов. Это наблюдается как при воздействии внешнего поля при $H > H_s$, так и при самопроизвольной намагниченности доменов (внешнее поле отсутствует), при температурах ниже точки Кюри T_k .

Магнитная проницаемость, определяемая по формуле (5.3) $\mu = B/B_0 = B/\mu_0 H$, называется **статической магнитной проницаемостью**. Она пропорциональна тангенсу угла наклона секущей, проведенной из начала координат через соответствующую точку на основной кривой намагничивания. Зависимость $\mu(H)$ показана на рис. 45. Восходящий участок этой кривой обусловлен сильными изменениями намагниченности при небольшом увеличении H за счет необратимых процессов намагничивания ферромагнетика. В области сильных магнитных полей уменьшение μ связано с насыщением намагниченности.

Начальная магнитная проницаемость μ_n - характеризует способность ферромагнетика намагничиваться в слабых полях. Её определяют при напряженности порядка 0,1 А/м.

Максимальная магнитная проницаемость μ_{max} - соответствует тангенсу угла касательной, проведенной из начала координат к основной кривой намагничивания. Температурная зависимость магнитной проницаемости $\mu(T)$, измеренная при разных значениях напряженности поля $H_1 < H_2 < H_3 < H_4$, показана на рис. 47. Характер этой зависимости в слабых и сильных полях неодинаков. Начальная магнитная проницаемость μ_n ($H_1 = 0,1$ А/м) имеет явно выраженный максимум при температуре чуть ниже точки Кюри. В сильных полях

(области насыщения) кривые $\mu(T)$ пологие (H_3, H_4). Возрастание μ_n при повышении температуры связано с уменьшением констант кристаллографической магнитной анизотропии и магнитострикции (ослабляются силы, препятствующие смещению доменных границ и повороту магнитных моментов доменов).

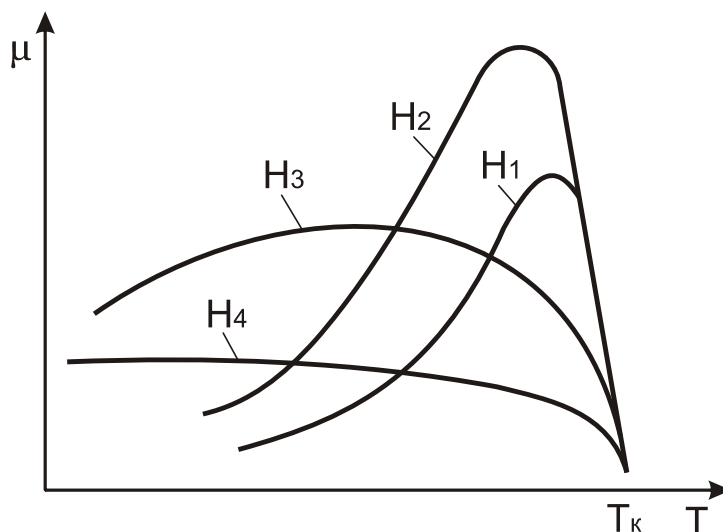


Рис. 47. Температурная зависимость магнитной проницаемости μ ферромагнетика при разной напряженности магнитного поля: $H_1 < H_2 < H_3 < H_4$

Точка Кюри - температура перехода ферромагнитного состояния в парамагнитное, для железа $T_K = 768^\circ\text{C}$. Но при 700°C намагниченность насыщения I_M составляет еще порядка 50% от истинной намагниченности, тогда как константа магнитной анизотропии практически равна нулю. Самая высокая точка Кюри у кобальта $T_K = 1130^\circ\text{C}$, самая низкая - у никеля $T_K = 358^\circ\text{C}$.

Магнитный гистерезис заключается в отставании магнитной индукции от напряженности внешнего поля. Если проводить цикл перемагничивания ферромагнетика, то получим замкнутую кривую, называемую **петлей гистерезиса** или петлей гистерезисного цикла (рис. 48). Таких петель можно получить множество в зависимости от значения максимальной индукции, достигаемой при перемагничивании.

Если при перемагничивании значение максимальной индукции достигает индукции насыщения $B_{\max} = B_s$, то получим предельную петлю гистерезиса. Кроме B_s , предельная петля гистерезиса характеризуется остаточной индукцией и коэрцитивной силой.

Остаточная индукция B_r - это значение индукции при отсутствии внешнего поля ($H = 0$) в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения.

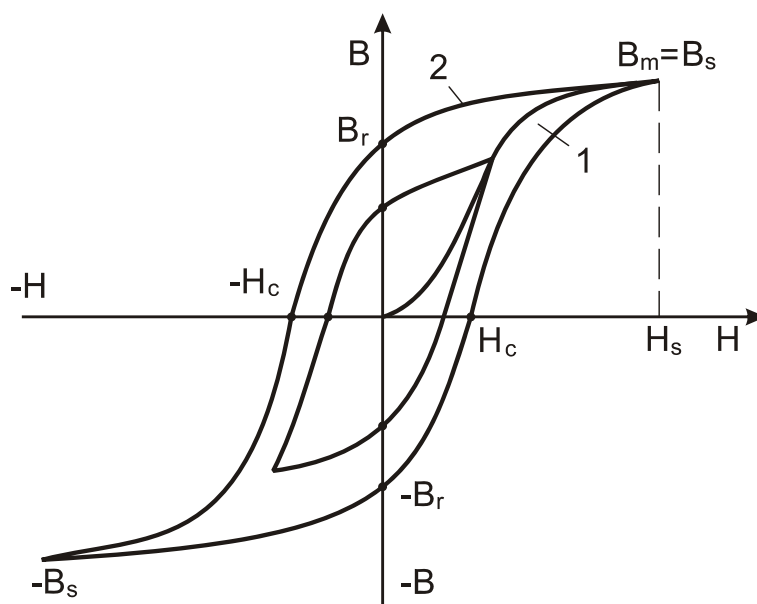


Рис. 48. Петля гистерезиса при различных B_{max} . Основная кривая намагничивания (1) и предельная петля гистерезиса при $B_m = B_s$ (2)

Коэрцитивная сила H_c - напряженность размагничивающего поля, при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в ноль.

5.5. Магнитные потери

Перемагничивание ферромагнетика в переменных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев материала.

Потери на перемагничивание - это мощность электрического тока, рассеиваемая в ферромагнетике при перемагничивании. Потери обычно относятся к 1 кг массы ферромагнетика (удельные потери). Они складываются в основном из потерь на гистерезис и на вихревые токи: $P = P_r + P_v$, Вт/кг.

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. Они пропорциональны частоте тока и максимальной индукции, достигаемой при перемагничивании.

$$P_r = \eta \cdot f \cdot B_m^n, \quad (5.6)$$

где η - постоянный коэффициент, зависящий от материала; n - показатель степени, $n = 1,6...2,0$ в зависимости от B_m ; B_m - максимальная индукция, Тл; f - частота тока, Гц.

Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания прямо пропорциональны площади петли гистерезиса.

Потери на вихревые токи связаны с возникновением в массе сердечника, находящегося в переменном магнитном поле, ЭДС индукции и вихревых токов. Вихревые токи всегда возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному полю (рис. 49). Потери на вихревые токи для сердечника из листового материала могут быть определены по эмпирической формуле

$$P_B = 1,64 \frac{B_m^2 \cdot f^2 \cdot h^2}{d \cdot \rho}, \quad (5.7)$$

где h - толщина листа; d - плотность материала; ρ - удельное электрическое сопротивление материала сердечника.

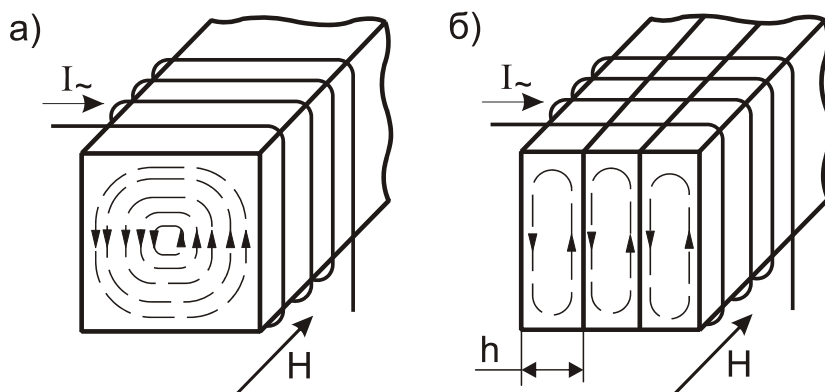


Рис. 49. Схема вихревых токов в поперечном сечении сплошного (а) и сборного (б) ферромагнитного сердечника

Потери на гистерезис прямо пропорциональны частоте тока в первой степени, а потери на вихревые токи - квадрату частоты. Поэтому на высоких частотах основную долю потерь (80-90%) составляют потери на вихревые токи. Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо применять материал с повышенным удельным электрическим сопротивлением и собирать сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга. Потери на перемагничивание для различных материалов приводятся в справочниках при опреде-

ленных значениях магнитной индукции и частоты тока. Например: $P_{1,0/400} = 0,1$ Вт/кг. Это значит, что потери при $B_m = 1,0$ Тл и $f = 400$ Гц составляют 0,1 Вт/кг.

5.6. Классификация магнитных материалов

Применяемые в технике магнитные материалы делятся на две основные группы: магнитомягкие и магнитотвердые.

Магнитомягкие - это материалы с малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Условно к магнитомягким относят материалы, у которых $H_c < 800$ А/м.

Магнитомягкие материалы намагничиваются до насыщения в слабых магнитных полях, имеют узкую петлю гистерезиса, малые потери на перемагничивание. Магнитомягкие материалы используются для изготовления магнитопроводов электрических машин, сердечников трансформаторов, дросселей, электромагнитов, магнитных экранов. Они широко применяются в системах автоматики, вычислительной технике и электроизмерительных приборах.

По магнитным потерям в зависимости от частоты тока магнитомягкие материалы делятся на низкочастотные и высокочастотные. У **низкочастотных** материалов с увеличением частоты тока магнитные потери резко возрастают, вследствие малого удельного электрического сопротивления $\rho = 0,1 \dots 0,5$ мкОм·м, применяют на низких и средних частотах.

Высокочастотные магнитомягкие материалы имеют большое удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^2 \dots 10^{10}$ Ом·м, малые магнитные потери, незначительно возрастающие с увеличением частоты тока. Поэтому они применяются в высокочастотных электрических устройствах.

Магнитотвердые - это материалы с большой коэрцитивной силой $H_c > 4$ кА/м. Они трудно размагничиваются, имеют широкую и пологую петлю гистерезиса. Магнитотвердые материалы используются для изготовления постоянных магнитов различного назначения и магнитной записи информации.

Лучшие материалы: магнитомягкие - $H_c < 0,1$ А/м; магнитотвердые - $H_c > 1000$ кА/м.

5.7. Магнитомягкие материалы

5.7.1. Основные характеристики магнитомягких материалов

Основными характеристиками магнитомягких материалов являются:

- начальная магнитная проницаемость μ_n ;
- максимальная магнитная проницаемость μ_{max} ;
- магнитная индукция насыщения B_s ;
- коэрцитивная сила H_c ;
- потери на перемагничивание P ;
- удельное электрическое сопротивление ρ .

Для магнитомягких материалов важно иметь большое значение магнитной проницаемости, индукции насыщения, удельного электрического сопротивления и наименьшее значение коэрцитивной силы и магнитных потерь.

Примеси и дефекты кристаллического строения, искажая кристаллическую решетку, способствуют снижению μ и возрастанию H_c . Особенно сильно влияют примеси внедрения в виде мелкодисперсных включений. Наилучшей структурой для магнитомягких материалов является однофазный твердый раствор замещения. Чем крупнее зерно, тем выше μ , B_s , ниже H_c и магнитные потери.

Напряженно-деформированное состояние способствует росту плотности дефектов и искажению решетки, измельчению зерна, что приводят к резкому падению μ и возрастанию H_c .

В связи с этим наилучшей термообработкой для магнитомягких материалов является **отжиг**. При отжиге снимаются напряжения, уменьшается плотность дефектов, образуется равновесная крупнозернистая структура. В результате улучшаются магнитные свойства: возрастают μ , B_s и снижается H_c .

Из всех магнитных характеристик наибольшим изменениям в эксплуатации подвержены магнитная проницаемость (особенно в слабых полях μ_n) и коэрцитивная сила H_c .

5.7.2. Низкочастотные магнитомягкие материалы

К низкочастотным магнитомягким материалам относятся:

- железо (техническое, электролитическое, карбонильное);
- электротехническая сталь (нелегированная и легированная);
- пермаллои (сплавы Fe-Ni);
- альсифер (сплав Al-Si-Fe).

Железо и электротехническая сталь относятся к материалам с высокой индукцией насыщения, а пермаллои и альсифер - к высокопроницаемым материалам.

Значения основных характеристик низкочастотных магнитомягких материалов представлены в табл. 22.

Таблица 22

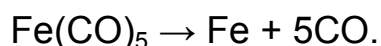
Основные характеристики низкочастотных магнитомягких материалов

Материал	$\mu_{нач}$	μ_{max}	$H_c, A/m$	$B_m, Tл$	$\rho, мКОм\cdot м$
Техническое железо	400	4000	50...100	2,2	0,1
Электролитическое железо	600	15000	30	2,2	0,1
Карбонильное железо	3000	20000	6,4	2,2	0,1
Монокристалл чистого железа	20000	$1,4 \cdot 10^6$	0,8	-	0,1
Электротехническая сталь	200...600	3000...8000	10...65	2,0	0,25...0,6
Низконикелевые пермаллои	4000	$(15...60) \cdot 10^3$	5...30	1,0...1,6	0,45...0,9
Высоконикелевые пермаллои	$7 \cdot 10^3 ... 10^5$	$10^4 ... 3 \cdot 10^5$	0,65...5	0,65...1,05	0,16...0,85
Супермаллой: 79НМ: 79%Ni, 5%Mo, 15%Fe, 0,5%Mn	100000	$1,5 \cdot 10^6$	0,3	0,8	0,6
Альсифер: 5,6%Al, 9,5%Si Fe ост.	35400	117000	1,8		0,8

Железо является основным компонентом большинства магнитных материалов. Из простых магнитомягких материалов железо обладает наибольшей индукцией насыщения. Магнитные свойства железа существенно зависят от содержания примесей. Наибольшей магнитной проницаемостью обладает электролитическое и карбонильное железо, содержащее не более 0,05% примесей. В техническом железе примесей до 0,1%.

Электролитическое железо получают путем электролиза сернокислого или хлористого железа.

Карбонильное железо получают в виде тонкого порошка путем термического разложения пентакарбонила железа:



Сердечники изготовляют прессованием.

Кремнистая электротехническая сталь является магнитомягким материалом массового применения. Основным легирующим элементом - кремний. Кремний повышает удельное электрическое сопротивление стали, что приводит к снижению потерь на вихревые токи. Кроме того, кремний способствует укрупнению зерна, увеличению μ и снижению H_c . Положительное влияние кремния на магнитную проницаемость стали обусловлено также уменьшением констант магнитной анизотропии и магнитострикции. Различают нелегированную и легированную электротехническую сталь. В нелегированных электротехнических сталях $\text{Si} < 0,4\%$.

В легированных электротехнических сталях Si до 5%. Она изготавливается в виде листов и лент толщиной до 1 мм.

Кремнистая сталь обладает магнитной анизотропией подобно чистому железу: направление легкого намагничивания (100), а трудного - (111).

Свойства стали значительно улучшаются за счет образования магнитной текстуры при холодной прокатке и последующего отжига в водороде. При прокатке получают преимущественную ориентацию зерен (текстуру деформации), а при последующем отжиге (900...1000°C) в процессе рекристаллизации - крупнозернистую структуру с ориентировкой зерен осями легкого намагничивания в направлении прокатки. Получается так называемая ребровая текстура (рис. 50).

Текстурованная сталь анизотропна. Вдоль направления прокатки у стали более высокая магнитная проницаемость и меньшие потери на гистерезис. Применение текстурованной стали позволяет снизить массу и габариты сердечников силовых трансформаторов на 20...25%, а радиотрансформаторов до 40%.

Пермаллой - это сплав железа с никелем. Различают низконикелевые (Ni до 50%) и высоконикелевые пермаллои. На рис. 51 показаны зависимости μ , H_c и ρ от содержания никеля.

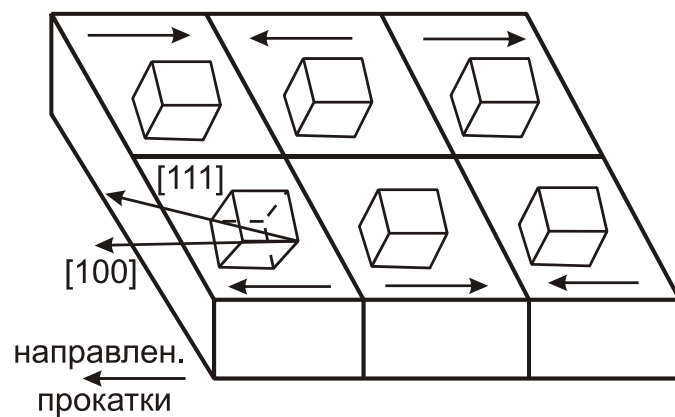


Рис. 50. Схема ориентации зерен в холоднокатаной кремнистой стали (ребровая текстура)

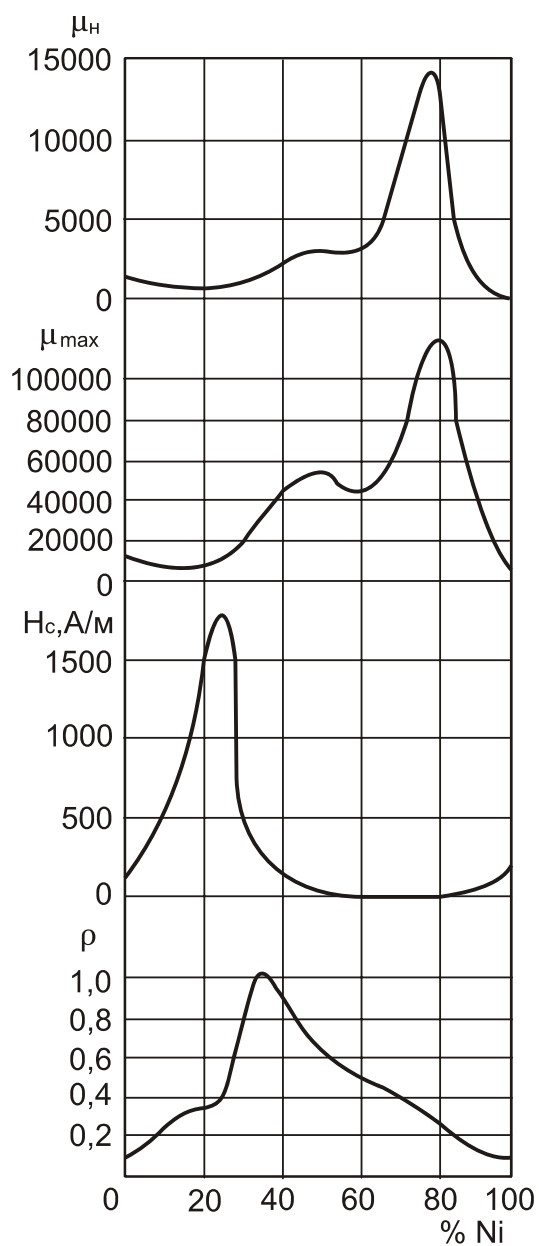


Рис. 51. Зависимость магнитных свойств пермаллоев от содержания никеля

Маркировка пермаллоев: 45Н, 50Н, 42НС, 50НХС, 76НХС, 79НМ, 50НП, 65НП и т.д. Цифры показывают содержание никеля в процентах. Буквенные обозначения: Н - никель, Х - хром(1-3%), С - кремний(1-2%), Д - медь (5-14%), М - молибден(3-5%); П - с прямоугольной петлей гистерезиса.

Кремний и хром повышают ρ . Молибден повышает μ , ρ и снижает чувствительность к деформациям. Медь способствует постоянству μ при изменении температуры.

Пермаллои обладают высокой магнитной проницаемостью в слабых полях и низкой коэрцитивной силой. Высокие магнитные свойства пермаллоев обусловлены нулевыми значениями констант магнитострикции и магнитной анизотропии. Магнитные свойства пермаллоев чрезвычайно чувствительны к напряжениям и деформации. Поэтому термообработка пермаллоев проводится с особой тщательностью и направлена на получение равновесной крупнозернистой структуры типа гомогенного твердого раствора. Кроме того, в электротехнических устройствах предусматривают специальные меры защиты пермалловых сердечников от механических нагрузок. Наивысшей магнитной проницаемостью обладает супермаллой 79НМ (табл. 22), подвергнутый специальной термомагнитной обработке. Она заключается в нагреве до 1100...1200°C в вакууме или среде водорода, выдержке в течение 3...5 часов для снятия магнитострикционного эффекта и медленном охлаждении со скоростью 20...50°C/ч в слабомагнитном поле.

Свойства пермаллоев:

- высоконикелевые пермаллои имеют высокие μ_n , μ_{max} и низкую H_c , что связано с нулевыми значениями констант магнитострикции и магнитной анизотропии;
- низконикелевые пермаллои имеют более высокую индукцию насыщения (в 1,5 раза), и более низкое ρ (почти в 3 раза). Низкое ρ определяет высокие потери на вихревые токи, для них проще термообработка.

Пермаллои широко используются в автоматике и вычислительной технике для изготовления малогабаритных трансформаторов различного типа и назначения, реле, магнитных усилителей, бесконтактных переключателей, магнитных экранов и т.д.

Альсифер - это тройной сплав системы Al-Si-Fe. Оптимальный состав альсифера: 5,6%Al, 9,5%Si, остальное - Fe. По своим магнитным свойствам альсифер не уступает высоконикелевым пермаллоям. Альсифер отличается высокой твердостью и хрупкостью. Изделия из альсифера (магнитные экраны, корпуса приборов) изготовляют методом литья с толщиной стенок 2...3 мм. Альсифер, размолотый в виде порошка, наряду с карбонильным железом, используется для изготовления высокочастотных пресованных сердечников.

5.7.3. Высокочастотные магнитомягкие материалы

К высокочастотным магнитомягким материалам относятся **магнитодиэлектрики и ферриты**. На высоких частотах магнитные потери обусловлены, главным образом, релаксационными и резонансными явлениями. Для оценки допустимого частотного диапазона материала вводят понятие **критической частоты $f_{кр}$** , при которой $\operatorname{tg}\delta = 0,1$.

Частотные диапазоны:

- низкие радиочастоты - НЧ ($f_{кр} = 0,1 \dots 20$ МГц);
- высокие радиочастоты - ВЧ ($f_{кр} = 30 \dots 300$ МГц);
- высокие (< 800 МГц) и сверхвысокие (≥ 800 МГц) частоты.

В диапазоне звуковых и ультразвуковых частот в средних и сильных полях и $\mu_n = 400 \dots 2000$ применяют рулонные холоднокатные кремнистые стали ($h = 25 \dots 30$ мкм) и пермаллои ($h = 2 \dots 3$ мкм).

Магнитодиэлектрики - это композиции из порошков высокопроницаемого магнитного материала (альсифера, карбонильного железа, пермаллоя) с диэлектрической связкой (фенолформальдегидной смолой, полистиролом, стеклом и т.д.). Диэлектрик образует между зернами ферромагнетика сплошную пленку и прочно связывает зерна между собой. Суммарные потери в магнитодиэлектрике складываются из магнитных и диэлектрических потерь. Для уменьшения потерь, особенно от вихревых токов, нужно применять мелкий порошок ферромагнетика с тщательной изоляцией отдельных зерен. Средний размер зерен карбонильного железа 1...5 мкм. Сердечники на основе карбонильного железа отличаются достаточно высокой стабильностью, малыми потерями, положительным темпе-

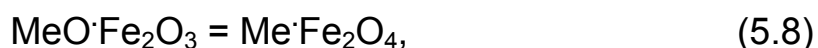
ратурным коэффициентом магнитной проницаемости и используется в широком диапазоне частот. Альсифер в зависимости от содержания кремния и алюминия может иметь температурный коэффициент магнитной проницаемости α_μ от положительных до отрицательных значений и можно создавать сердечники с термостабильными свойствами.

Магнитодиэлектрики на основе суперпермаллоя 79НМ имеют наибольшую начальную магнитную проницаемость, магнитные потери у них меньше, чем у альсиферовых (при равных μ), а стабильность параметров выше.

Для магнитодиэлектриков характерна невысокая магнитная проницаемость $\mu_n = 10 \dots 250$, верхний предел рабочих температур составляет $100 \dots 120^\circ\text{C}$, $\rho = 10^2 \dots 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Однако высокая стабильность магнитных свойств во времени (снижение μ_n за год - на $0,2 \dots 2\%$) является важным преимуществом магнитодиэлектриков перед другими магнитомягкими материалами.

Магнитодиэлектрики применяют при изготовлении прессованных сердечников в индуктивных катушках фильтров, частотомеров, контуров радиоаппаратуры и т.д.

Ферриты - это оксидные материалы, у которых спонтанная намагниченность доменов обусловлена нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой природного минерала шпинели. Общая формула ферритов



где Me - 2-валентный металл (Ni, Mg, Zn, Mn и др.).

Элементарная ячейка шпинели сложная кубическая (рис. 52). В нее входят 8 структурных единиц MeFe_2O_4 , т.е. 32 иона кислорода, 16 ионов 3-валентного железа и 8 ионов 2-валентного металла. Кислородные ионы имеют плотную кубическую упаковку и образуют 8 тетраэдрических (А) и 16 октаэдрических (В) междуузлий, в центре которых располагаются ионы металлов.

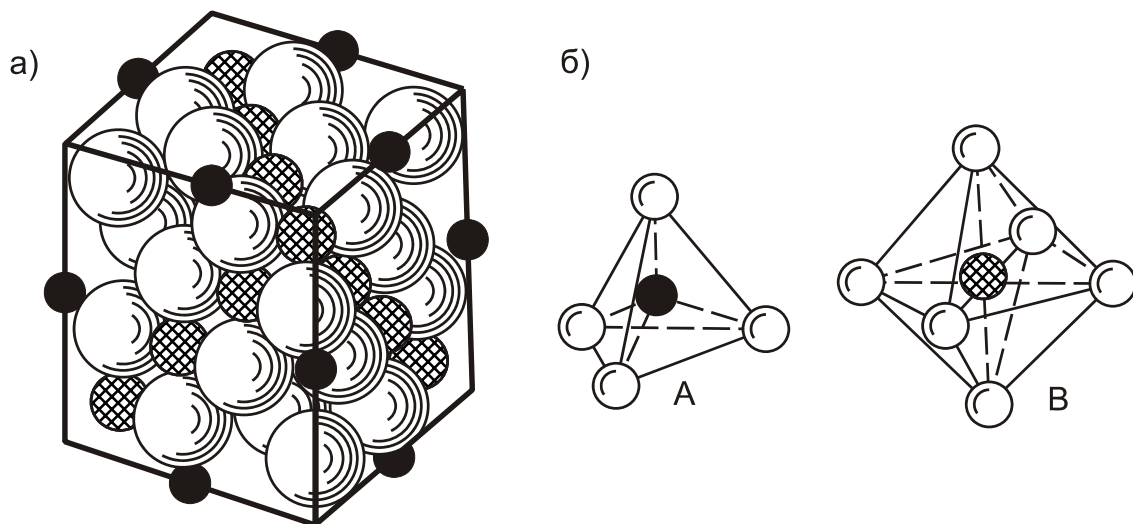


Рис. 52. Элементарная ячейка шпинели (а) и кислородные междуузлия (б) тетраэдрического (А) и октаэдрического (В) типа, в центре - катионы металлов

Природа ферромагнетизма. В ферромагнетиках магнитоактивные ионы металлов разделены ионами кислорода. Прямое обменное взаимодействие между ионами металлов отсутствует, их электронные оболочки не перекрываются. В соответствии с теорией ферромагнетизма, основы которой разработаны Неелем, в ферромагнетиках решающую роль играет косвенное взаимодействие ионов металлов при участии ионов кислорода.

На рис. 53 показана схема косвенного обменного взаимодействия в феррите никеля. Внешняя $2p$ -оболочка кислородного аниона полностью заполнена электронами, причем спиновые моменты попарно скомпенсированы. В то же время незаполненные $3d$ -оболочки катионов никеля и железа имеют соответственно два и пять нескомпенсированных спинов. Предполагается, что в кристаллической решетке феррита диамагнитный ион кислорода может возбуждаться и отдавать один из своих валентных электронов ближайшему катиону, например катиону никеля Ni^{2+} . Принцип Паули требует, чтобы спин переходящего электрона был антипараллелен магнитному моменту катиона. Отдавая электрон, кислородный анион тоже приобретает магнитный момент и участвует в обменном взаимодействии с другим соседним катионом, в данном случае - с катионом железа. Благодаря сильному перекрытию электронных оболочек, $a/d < 1,5$, это обменное взаимодействие носит антиферромагнитный характер. Конечным результатом такого сложного электронного процесса яв-

ляется антипараллельная ориентация магнитных моментов взаимодействующих катионов.

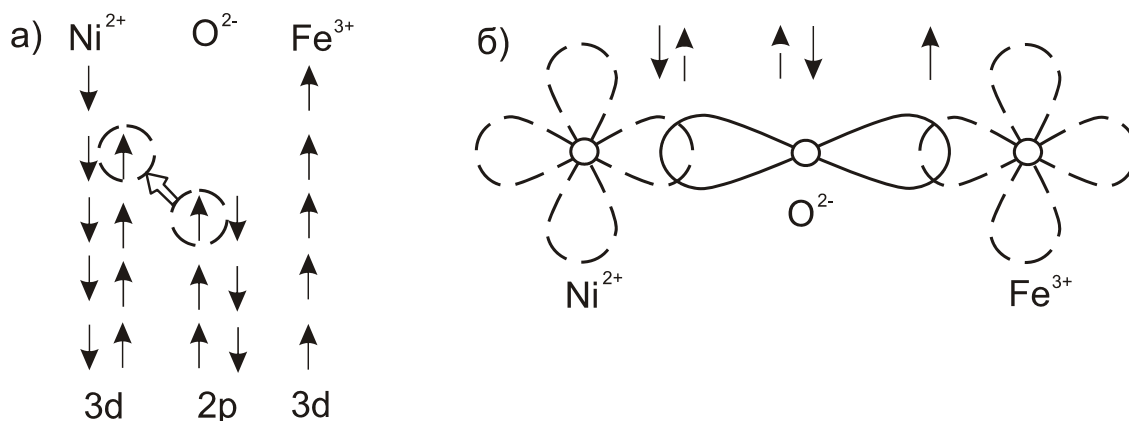
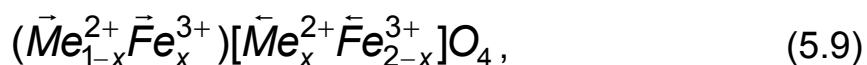


Рис. 53. Схема косвенного обменного взаимодействия никеля в феррите: а – расположение спинов в наружных оболочках взаимодействующих ионов; б – перекрытие электронных оболочек ионов

Большинство ферритов имеют структуру, в которой ионы 2-валентного металла и 3-валентного железа занимают позиции А и В (рис. 52), т.е. структурная формула имеет вид:



в круглых скобках указаны ионы, занимающие тетраэдрические междоузлия (А), в квадратных - октаэдрические (В), стрелки условно указывают направления магнитных моментов ионов.

Структурная формула показывает, что решетка феррита состоит из двух подрешеток А и В с антипараллельной намагниченностью. Такая структура феррита обеспечивает максимальную эффективность обменного взаимодействия, если три взаимодействующих иона находятся на одной прямой (рис. 53,б). Спонтанная намагниченность феррита - шпинели равна разности намагниченностей двух подрешеток:

$$| I_M = I_{MB} - I_{MA} |.$$

Магнетизм ферритов проявляется как нескомпенсированный антиферромагнетизм. С повышением температуры ослабляются силы обменного взаимодействия между ионами, намагниченность уменьшается и при некоторой температуре полностью

исчезает. Температура перехода феррита в парамагнитное состояние называется точкой Нееля или антиферромагнитной точкой Кюри (T_K).

Электропроводность ферритов обусловлена процессами электронного обмена между ионами переменной валентности. В ферритах-шпинелях кроме ионов 3-валентного железа Fe^{3+} всегда имеются ионы 2-валентного Fe^{2+} . Концентрация ионов 2-валентного железа - основной фактор, влияющий на электропроводность ферритов. В феррите железа Fe_3O_4 концентрация Fe^{2+} максимальна, $\rho = 5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. В феррогранатах концентрация Fe^{2+} ничтожно мала, $\rho = 10^{10}$ Ом·м. Чем больше в феррите Fe^{2+} , тем ниже ρ . Концентрация электронов в феррите неизменна, но с ростом температуры растет интенсивность теплового движения ионов, электроны Fe^{2+} чаще перескакивают к Fe^{3+} , понижая их валентность, концентрация Fe^{2+} возрастает, ρ уменьшается по экспоненте

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp[\mathcal{E}_0/kT],$$

где ρ_0 - постоянная величина для данного феррита; $\mathcal{E}_0 = 0,1 \dots 0,5$ эВ - энергия активации электропроводности.

Снижение ρ ослабляет магнитострикцию и анизотропию, что способствует увеличению μ_n , поэтому ферриты с высокой μ_n имеют более низкие значения ρ . У ферритов одной группы (по составу) с повышением μ_n снижается точка Кюри T_K (рис. 54).

Особенности ферритов:

- по электрическим свойствам ферриты являются диэлектриками или полупроводниками p -типа ($\rho = 0,1 \dots 10^{10}$ Ом·м);
- малые магнитные потери;
- радиопрозрачны;
- по механическим свойствам - это керамика, обладающая высокой твердостью и хрупкостью;
- для ферритов характерна сильная зависимость свойств от состава, дисперсности, режима спекания, температуры эксплуатации и др.

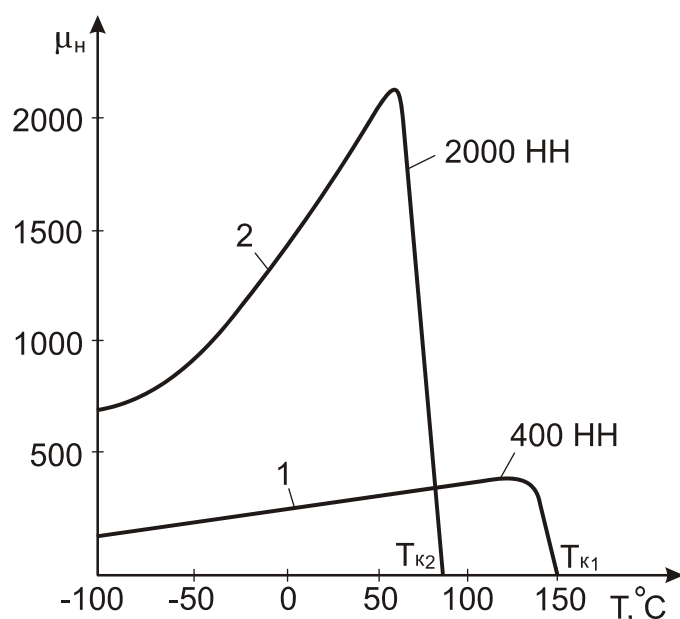


Рис. 54. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости μ_n никель-цинковых ферритов

Ферриты получают в виде поликристаллической керамики и монокристаллов. Для получения ферритов с заданными магнитными свойствами предъявляются жесткие требования к химической чистоте и дисперсности исходного сырья. В отличие от электрокерамики ферритовая керамика не содержит стекловидной фазы; все процессы массопереноса при синтезе соединений и спекания изделия происходят путем диффузии в твердой фазе. Формирование изделий осуществляется либо прессованием (предварительная пластификация водным раствором поливинилового спирта), либо литьем под давлением (пластификатор и связующее - парафин).

Изделия подвергают спеканию при температуре 1200...1400°C в контролируемой газовой среде. В процессе спекания завершаются химические реакции в твердой фазе, материал приобретает определенную структуру и магнитные свойства.

Ферриты, применяемые на радиочастотах

В качестве высокопроницаемых ферритов широко используются никель-цинковые и марганец-цинковые ферриты. Они кристаллизуются в структуре шпинели и представляют собой твердые растворы замещения, образованные двумя простыми ферритами, один из которых, NiFe_2O_4 или MnFe_2O_4 , является ферримагнетиком, а другой, ZnFe_2O_4 - немагнитен. Для никель-цинкового феррита максималь-

ному значению начальной магнитной проницаемости соответствует состав: 50%Fe₂O₃, 15%NiO и 35%ZnO. Этому составу соответствует твердый раствор Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ - с X = 0,7.

Маркировка ферритов: на первом месте стоит численное значение начальной магнитной проницаемости μ_n , затем - буквы, определяющие частотный диапазон применения, Н - низкочастотные ($f_{кр} = 0,1 \dots 20$ МГц), ВЧ - высокочастотные, с $f_{кр} = 30 \dots 300$ МГц. Далее следуют буквы, указывающие состав феррита: «Н» - никель-цинковый, «М» - марганец-цинковый.

Свойства некоторых ферритов показаны в табл. 23.

Таблица 23

Ферриты, применяемые на радиочастотах

Марка	μ_n	ρ , Ом·м	$f_{кр}$, МГц при $\text{tg}\delta = 0,1$	Применение
4000 НМ	4000	10^3	0,1	до 3 МГц
1000 НМ	1000	$3 \cdot 10^3$	1,0	
1000 НМЗ	1000	10^5	2,2	
1000 НН	1000	10^5	0,4	до 2 МГц в слабых и средних полях
400 НН	400	10^6	2,0	
300 НН	300	10^8	5,0	до 55 МГц
60 НН	60	10^8	5,5	
100 ВЧ	100	10^{10}	35	до 200 МГц в слабых полях
30 ВЧ2	30	10^{11}	200	

Марганец-цинковые ферриты имеют более высокую магнитную проницаемость и точку Кюри, но сравнительно невысокое $\rho = 10^3 \dots 10^5$ Ом·м, что ограничивает их использование до 3 МГц, а никель-цинковые ферриты – высокое ρ (до 10^{11} Ом·м) и лучшие частотные характеристики.

Ферриты, применяемые на высоких и сверхвысоких частотах (СВЧ)

На высоких частотах (до 800 МГц) применяют литиевый (Li₂O·5Fe₂O₃), кобальт-бариевый (Co·Ba)O·Fe₂O₃ и др. более сложные ферриты с ГПУ решеткой.

В устройствах СВЧ диапазона (>800 МГц) необходимо управлять электромагнитным потоком: переключать поток энергии с одного направления на другое, изменять фазу колебаний, поворачивать

плоскость поляризации волны, частично или полностью поглощать мощность потока. Электромагнитные волны могут распространяться в пространстве, заполненном диэлектриком, а от металлов они почти полностью отражаются. Поэтому металлические поверхности используют для направления волн, их концентрации или рассеяния. Электромагнитная энергия СВЧ чаще всего передается по волноводам, представляющим собой полые или частично заполненные твердым материалом металлические трубы. В качестве твердых материалов для управления потоком энергии в волноводах используют ферриты СВЧ и некоторые активные диэлектрики.

Применение ферритов в СВЧ диапазоне основано на магнитооптическом эффекте Фарадея и явлении ферромагнитного резонанса.

Эффект Фарадея состоит в повороте плоскости поляризации высокочастотной поляризованной волны, распространяющейся вдоль феррита, подмагниченного постоянным полем. Угол поворота φ пропорционален длине стержня феррита и напряженности подмагничивающего поля. Чем меньше напряженность, требуемая для поворота плоскости поляризации на заданный угол φ , тем эффективнее феррит. Такие ферриты используются в антенных переключателях, циркуляторах, фазовращателях для распределения потока энергии СВЧ по отдельным волноводам.

Ферромагнитный резонанс возникает в тех случаях, когда на феррит, перемагничиваемый высокочастотным полем, наложено перпендикулярное постоянное магнитное поле H_0 . Это поле вызывает прецессию орбитального момента электронов, частота которой ω_0 изменяется пропорционально напряженности постоянного магнитного поля H_0 . При определенной H_0 значение ω_0 совпадает с частотой высокочастотного поля и возникает ферромагнитный резонанс. Он проявляется в уменьшении μ_1 феррита (вдоль высокочастотного поля) и росте μ_2 (поперек феррита) в некоторой области ΔH_0 , (рис. 55). В этой области резко возрастает $\operatorname{tg}\delta$ и происходит полное или частичное поглощение потока энергии обратной электромагнитной волны. На этом принципе основано использование ферритов в высокочастотных вентилях, быстродействующих переключателях, управление мощностью потока СВЧ и др. устройствах. Большинство СВЧ преобразователей работают в до- и зарезонанс-

ных областях, поэтому важно обеспечить узкую линию резонанса (ΔH_0). Чем больше плотность и меньше анизотропия материала, тем меньше ΔH_0 .

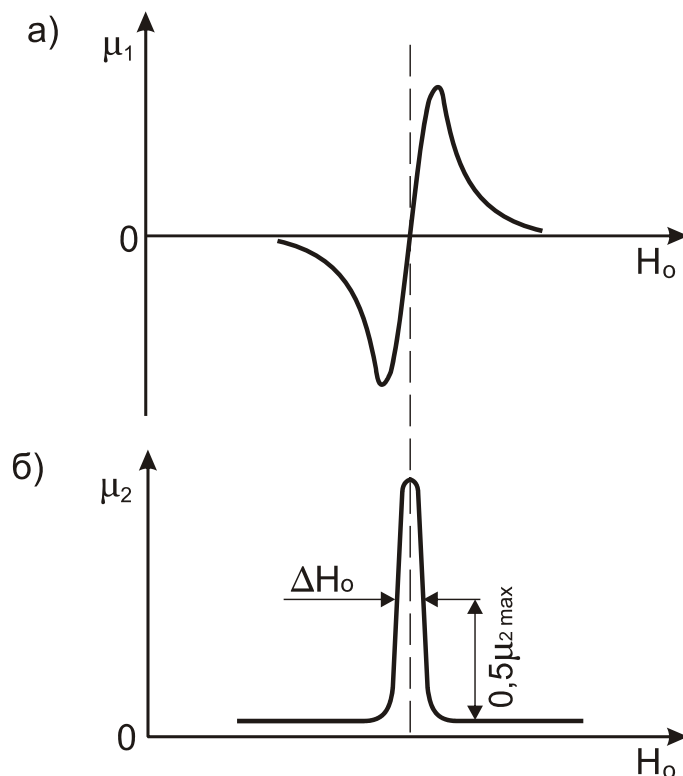


Рис. 55. Зависимость магнитной проницаемости феррограната от напряженности управляющего магнитного поля при ферромагнитном резонансе H_0 : а - $\mu_1(H_0)$ - вдоль феррита (вдоль распространения СВЧ поля); б - $\mu_2(H_0)$ - поперек феррита. Напряженность H_0 перпендикулярна напряженности СВЧ поля. ΔH_0 - ширина линии резонанса

Ферриты СВЧ устройств должны иметь высокое $\rho=10^8 \dots 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, температурную стабильность свойств и высокую точку Кюри.

Маркировка ферритов СВЧ: 1СЧ, 2СЧ, 3СЧ...80СЧ. Цифра указывает длину волны в см, а СЧ - сверхвысокочастотный.

Применяемые ферриты

Для длин волн $\lambda = 1 \dots 3 \text{ см}$ применяются никелевый феррит, магний-марганцевый, никель-магниевый и др. $\Delta H_0 > 100 \text{ А/м}$. При $\lambda = 4 \dots 10 \text{ см}$ используются тройные ферриты, содержащие MgO, MnO, ZnO, и полиферриты, содержащие кроме перечисленных оксидов CuO и CoO. CuO уменьшает пористость, а CoO - снижает константу

анизотропии. Для уменьшения намагниченности насыщения и снижения магнитных потерь вводят Cr_2O_3 , Al_2O_3 .

При $\lambda \geq 10$ см применяют феррогранаты $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10СЧ6, 30СЧ3, 40СЧ2, 60СЧ, 80СЧ и др.). Поликристаллические феррогранаты имеют узкую резонансную линию ($\Delta H_0 = 10 \dots 100$ А/м). Наиболее ценные свойства у монокристалла феррограната: $\Delta H_0 = 3 \dots 8$ А/м. Их используют на частотах 4000...5000 МГц.

5.7.4. Магнитные материалы специального назначения

Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) находят широкое применение в устройствах автоматики, вычислительной технике, в аппаратуре телеграфной связи. Сердечники из материала с ППГ имеют два устойчивых магнитных состояния, соответствующих различным направлениям остаточной магнитной индукции. Именно благодаря этой особенности их можно использовать в качестве элементов для хранения и переработки двоичной информации. Запись и считывание информации осуществляются переключением сердечника из одного магнитного состояния в другое с помощью импульсов тока, создающих требуемую напряженность магнитного поля.

Двоичные элементы на магнитных сердечниках с ППГ характеризуются высокой надежностью, малыми габаритами, низкой стоимостью, стабильностью характеристик. Они обладают практически неограниченным сроком службы, сохраняют записанную информацию при отключенных источниках питания. Они имеют коэффициент прямоугольности $\alpha = Br/Bm = 0,9$ и высокое быстродействие.

Наибольшее применение получили магний-марганцевые и литиевые ферриты. Наилучшие характеристики у ферритов состава $\text{MgO} \cdot 3\text{MnO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, а также у полиферритов, содержащих дополнительно оксиды цинка, кальция, лития. Ферритам свойственна спонтанная прямоугольная петля гистерезиса. Магнитная текстура формируется непосредственно при охлаждении после спекания в результате магнитострикционных явлений.

Устройства вычислительной техники из ферритов изготавливают в виде тонких пленок и слоистых матриц, что обеспечивает их малые размеры и высокое быстродействие.

Маркировка ферритов и их применение. Ферриты 10 ВТ, 30 ВТ, 56 ВТ применяются в переключающих устройствах, $T_K = 115...160^\circ\text{C}$. Ферриты 100 ВТ, 140 ВТ, 180 ВТ - в запоминающих устройствах $T_K = 160...230^\circ\text{C}$. Расшифровка: цифры показывают значение коэрцитивной силы, А/м; а буквы ВТ - вычислительная техника.

Кроме ферритов используются микронные сердечники из пермаллоев 50 НП, 65 НП и 79НМП (ленты толщиной 1,5...3 мкм). Прямоугольную петлю гистерезиса получают кристаллографической текстурой при прокатке с большими степенями обжатия, либо магнитной текстурой (термомагнитной обработкой, рис. 56). Сердечники из анизотропной ленты толщиной 1,5 мкм могут работать при частоте до 1 МГц. По сравнению с ферритами сердечники из пермаллоев обладают высокой точкой Кюри $400...630^\circ\text{C}$ и температурной стабильностью свойств. Но технология изготовления гораздо сложнее и дороже.

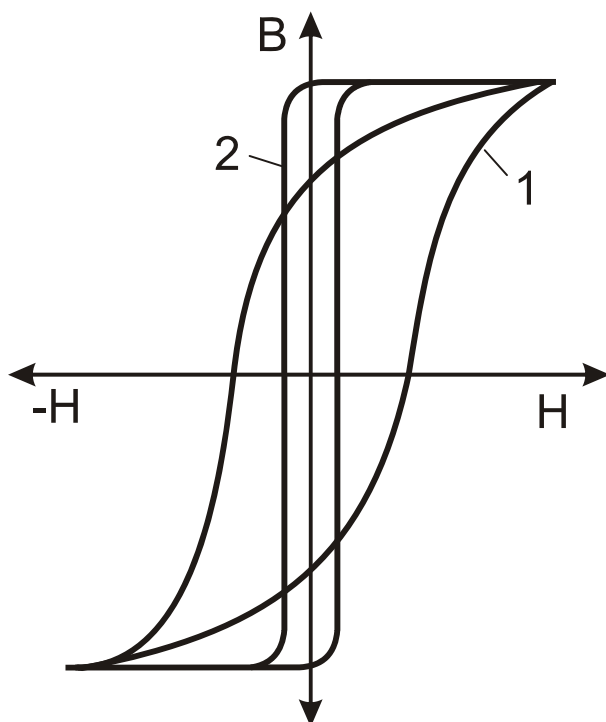


Рис. 56. Петля гистерезиса пермаллоя 65НП до (1) и после (2) термомагнитной обработки

Доменные структуры в тонких магнитных пленках

Наиболее интересны монокристаллические пленки ферритов с одноосной магнитной анизотропией, в которых одна ось легкого намагничивания перпендикулярна плоскости пленки. В отсутствие

внешнего поля пленка имеет лабиринтную доменную структуру (рис. 57,а), светлые и темные участки - это домены с противоположным направлением спонтанной намагниченности. Во внешнем магнитном поле, напряженность которого направлена вдоль оси легкого намагничивания, образуются цилиндрические магнитные домены - ЦМД (рис. 57,б). При большой напряженности поля пленка намагничивается однородно и ЦМД исчезают.

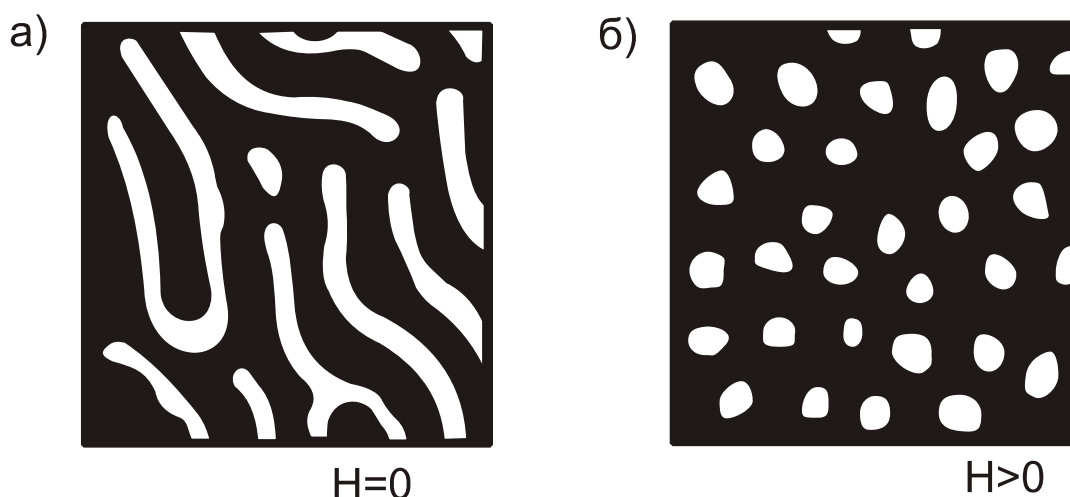


Рис. 57. Доменные структуры в тонких магнитных пленках

ЦМД существуют в определенном интервале напряженности магнитного поля. Их используют для создания логических и запоминающих устройств. В большинстве случаев (на различных ферритах) толщина пленки составляет десятки и сотни микрометров. В пленках феррогранатов линейный размер ЦМД - единицы микрометров.

Разработаны способы для генерации ЦМД, управления их перемещением и считывания информации. Управление осуществляется магнитоэлектрическими ловушками путем нанесения пермаллоевых аппликаций определенной конфигурации на поверхность ферритовой пленки (рис. 58). Изменяя направление управляющего поля, действующего в плоскости пленки, можно изменять полярность магнитных зарядов на элементах аппликаций. Полярность полюсов условно обозначена «+» и «-». Предполагается, что ЦМД выходят на поверхность пленки отрицательными полюсами, т.е. притягиваются к положительным зарядам на элементах аппликаций.

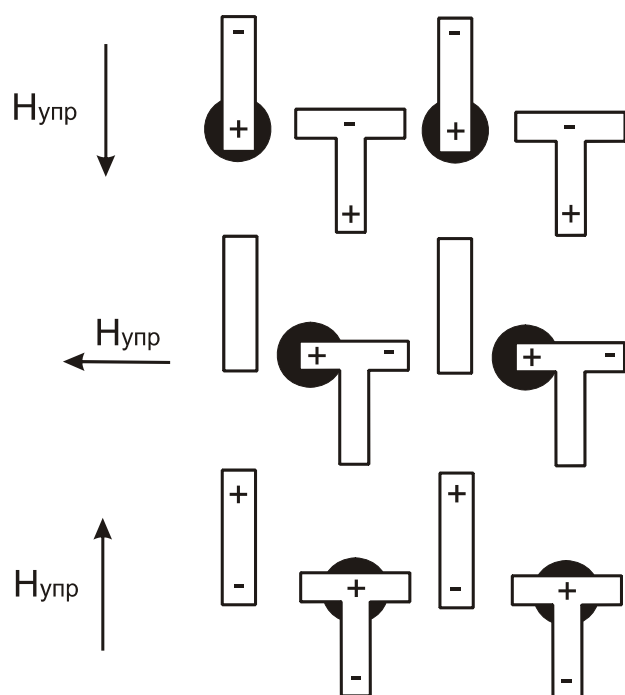


Рис. 58. Схема управления цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД) с помощью пермалловых аппликаций

При коммутации управляющего поля напряженностью $H_{упр}$ ЦМД переходит с одной аппликации на другую. Считывать информацию можно с помощью датчиков Холла или магниторезисторов, электро-сопротивление которых изменяется в магнитном поле.

Устройства на цилиндрических магнитных доменах отличаются большой информационной емкостью и малой потребляемой мощностью.

Магнито-стрикционные материалы. Применение магнито-стрикционных материалов основано на явлении магнито-стрикции и магнитоупругом эффекте, т.е. изменении размеров тела в магнитном поле и магнитных свойств материала при механических воздействиях.

Для магнито-стрикционных материалов важно иметь высокие значения магнитных характеристик: константы магнито-стрикции λ_s , индукции насыщения B_s , коэрцитивной силы H_c , температуры Кюри T_K (чем выше T_K , тем выше стабильность характеристик).

Добротность магнито-стрикционного материала характеризует магнито-стрикционная постоянная $a = \sigma/B$, σ - напряжение, Па; B - индукция, Тл, соответствующая этому напряжению.

Значение магнитострикционной постоянной a определяют в процессе намагничивания сердечника при его фиксированной деформации (сердечник предварительно упруго сжат). Чем выше характеристики, тем лучше материал.

В качестве магнитострикционных материалов используют металлические сплавы (табл. 24) и ферриты.

Таблица 24

Свойства магнитострикционных сплавов

Марка, состав %	$\lambda_s \cdot 10^6$	B_s , Тл	H_c , А/м	T_K , °С	$a \cdot 10^7$ Па/Тл
49К2Ф (49Co, 2V, Fe - ост.)	70	2,4	140	980	2,2
65К (65Co, Fe - ост.)	90	2,2	100	980	1,5
14Ю (14Al, Fe - ост.)	40	1,2	25	500	1,2
12Ю (12Al, Fe - ост.)	40	1,6	10	600	0,9

Недостатком железокобальтовых и железоалюминиевых сплавов является низкая пластичность, затрудняющая механическую обработку, и низкая антикоррозионная стойкость, препятствующая их использованию в водной среде.

Широкое применение в высокочастотных магнитострикционных устройствах находит ферритовая керамика. По сравнению с металлическими сплавами магнитострикционные **ферриты имеют ряд преимуществ:**

- ничтожно малые магнитные потери, высокое ρ ;
- ферритовая керамика не подвержена действию агрессивных сред;
- из ферритовой керамики можно изготавливать преобразователи любых форм и размеров.

По составу магнитострикционная ферритовая керамика представляет собой либо чистый феррит никеля (NiFe_2O_4), либо твердые растворы феррита никеля, кобальта, меди с $\lambda = -25 \cdot 10^{-6}$.

Из магнитострикционных материалов изготавливают сердечники электромеханических преобразователей (излучателей и приемников) для электроакустической и ультразвуковой техники, сердечники

электромеханических и магнитоотрицательных фильтров и резонаторов, линии задержки. Их используют также в качестве чувствительных элементов магнитоупругих преобразователей, применяемых в устройствах автоматики и измерительной техники.

5.8. Магнитотвердые материалы

5.8.1. Основные характеристики магнитотвердых материалов

Основными характеристиками магнитотвердых материалов являются:

- максимальная магнитная энергия \mathcal{E}_{\max} , кДж/м³;
- коэрцитивная сила H_c , кА/м;
- остаточная индукция B_r , Тл;
- коэффициент выпуклости η_v , характеризующий форму кривой размагничивания ($\eta_v < 1$).

Чем больше H_c , B_r и ближе η_v к единице, тем выше максимальная энергия магнита.

Чтобы получить высокую коэрцитивную силу H_c , необходимо затруднить процесс размагничивания. Наиболее эффективный способ - создать в сплаве после термообработки структуру с однодоменными неравноосными удлиненными частицами ($l_1/l_2 \geq 20$) сильно-магнитной фазы в слабомагнитной матрице. В таких сплавах размагничивание путем вращения векторов намагниченности ферромагнитных включений затруднено.

Магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми, т.е. иметь рабочий воздушный зазор. Магнитный поток в зазоре возникает после предварительного намагничивания материала в сильном магнитном поле. Свойства магнитотвердых материалов характеризуются кривой размагничивания, которая является участком предельной гистерезисной петли (рис. 59). При наличии зазора за счет свободных полюсов создается внутреннее размагничивающее поле H , которое уменьшает индукцию внутри магнита до значения B . Положение рабочей точки, характеризующей состояние магнитного материала, зависит от величины зазора.

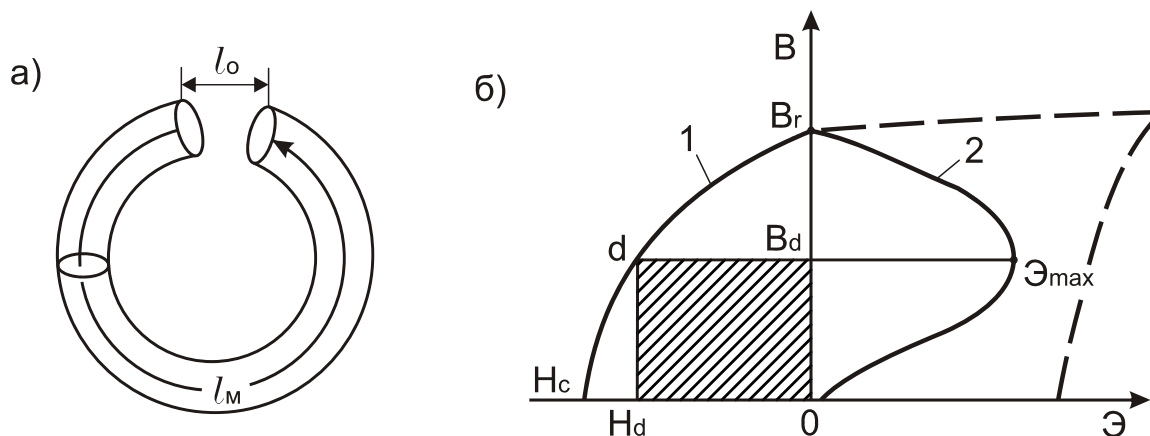


Рис. 59. Схема постоянного магнита (а), кривые размагничивания (1) и магнитной энергии (2) в воздушном зазоре постоянного магнита (б)

При отсутствии внешнего магнитного поля микроскопические токи отсутствуют. В соответствии с законом полного тока

$$\oint H dl = 0.$$

Это справедливо для любого контура интегрирования, в частности, вдоль пути по всей оси магнита. Отсюда следует, что

$$H \cdot l_M - H_o \cdot l_o = 0,$$

где \$l_M\$ и \$l_o\$ - длины магнита и воздушного зазора соответственно; \$H_o\$ - напряженность магнитного поля в зазоре.

Важнейшее требование к постоянному магниту - наличие максимальной удельной энергии \$\Theta_o\$ в рабочем зазоре:

$$\Theta_o = \frac{B_o \cdot H_o}{2}.$$

Пренебрегая потоком рассеяния и учитывая, что магнитная индукция непрерывна, запишем

$$B \cdot S_M = B_o \cdot S_o.$$

Следовательно,

$$\Theta = \frac{B \cdot H}{2}.$$

Чем меньше длина магнита и относительно больше зазор, тем больше размагничивающее поле полюсов и меньше B .

На рис. 59 представлена кривая, выражающая зависимость удельной энергии \mathcal{E} от значения индукции B .

При замкнутом магните $B = B_r$, энергия равна нулю, так как $H = 0$. Если зазор между полюсами очень велик, то индукция $B = 0$, $H = H_c$ и энергия также равна нулю.

Кривая магнитной энергии в зазоре имеет явно выраженный максимум, соответствующий точке « d » на рабочем участке кривой размагничивания. Эта точка определяет оптимальный зазор, обеспечивающий \mathcal{E}_{\max} .

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{(B \cdot H)_{\max}}{2}. \quad (5.10)$$

Графически энергию \mathcal{E}_{\max} в определенном масштабе можно представить площадью прямоугольника со сторонами B_d и H_d .

$$\eta_e = (B \cdot H)_{\max} / B_r \cdot H_c.$$

С увеличением прямоугольности петли гистерезиса η_e приближается к единице.

5.8.2. Основные группы магнитотвердых материалов

К основным группам магнитотвердых материалов относятся:

- литые высококоэрцитивные сплавы;
- магниты из порошков;
- магнитотвердые ферриты;
- деформируемые магнитотвердые сплавы;
- магнитотвердые сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ).

Литые высококоэрцитивные сплавы - это системы Fe - Ni - Al - Co (Ni - до 35%, Al - до 16%, Co - до 40%), модифицированные различными добавками (4...8%Cu, 5...8%Ti). Они используются во многих приборах и имеют хорошее сочетание свойств и стоимости. Высококоэрцитивное состояние этих сплавов обусловлено дисперсионным распадом при термической обработке.

Их подвергают высокотемпературной закалке с 1200...1280°C для получения пересыщенного твердого раствора с последующим отпуском при температуре 600...650°C. В результате твердый раствор претерпевает дисперсионный распад на две фазы: одна из фаз по составу близка к чистому железу и является сильномагнитной; её выделения имеют форму пластинок или стержней однодоменной толщины, другая фаза, состоящая из Ni и Al - слабомагнитная. Таким образом, получается структура из слабомагнитной матрицы и однодоменных магнитных включений. Намагничивание такой структуры происходит за счет поворота магнитных моментов доменов. Легирующие добавки Cu, Ti, Nb не только улучшают магнитные свойства, но и обеспечивают лучшую повторяемость характеристик. Магнитные свойства сплавов значительно улучшаются, если создать кристаллическую и магнитную текстуру.

Кристаллическая текстура создается кристаллизацией сплава, залитого в форму, с направленным теплоотводом в магнитном поле. При этом образуется т.н. столбчатая структура, длина таких кристаллов достигает 300 мм. Ось кристалла совпадает с направлением легкого намагничивания.

Магнитная текстура создается терромагнитной обработкой - охлаждением сплава при термообработке в сильном магнитном поле с напряженностью $H > 1200$ кА/м. При этом достигается упорядоченное расположение пластинчатых выделений сильномагнитной фазы, которые своими осями легкого намагничивания ориентируются в направлении поля. Текстурированный материал магнитно анизотропен. Для создания магнитной текстуры содержание кобальта в сплаве должно быть не менее 24%.

Создание кристаллической и магнитной текстур приводит к улучшению всех характеристик H_c , B_r , \mathcal{E}_{\max} , коэффициент выпуклости η_b . В табл. 25 даны характеристики некоторых литых сплавов.

Очень высокими магнитными свойствами обладают монокристаллические материалы ЮНДК35Т5АА, ЮНДК40Т8АА (символ АА означает монокристаллическую структуру).

К недостаткам литых сплавов относятся их повышенная хрупкость и высокая твердость, что исключает все виды обработки кроме шлифования. Этим недостатком лишены порошковые сплавы системы Fe-Ni-Al.

Таблица 25

Основные характеристики магнитотвердых литых сплавов

Сплав	\mathcal{E}_{\max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл	Особенности структуры
ЮНДК18	9,7	55	0,9	магнитоизотропен
ЮНДК35Т5Б	16	96	0,9	магнитная текстура
ЮНДК35Т5БА*	36...40	110	1,02	магнитная и кристаллическая текстуры
ЮНДК40Т8		>145		магнитная текстура

* символ А в конце маркировки означает - столбчатая структура, у всех остальных - равноосная. Сплав ЮНДК40Т8 применяется при повышенном воздушном зазоре.

Магниты из порошков получают путем спекания порошков исходных металлов Fe, Ni, Al при 1300°C в атмосфере аргона. Порошки используют мелкодисперсные и желательнее с неравноосными частицами. После прессования проводится термообработка такая же, как для литых сплавов. Из порошков изготовляют мелкие и точные по размеру магниты. По магнитным свойствам они уступают литым (табл. 26).

Таблица 26

Основные характеристики магнитов из порошков

Сплав	\mathcal{E}_{\max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл	Магнитная анизотропия
ММК6	5	44	0,65	нет
ММК7	10,5	44	0,95	есть
ММК11	16	118	0,7	есть

Магнитотвердые ферриты получают спеканием окислов Fe₂O₃, BaO, CoO. По магнитным свойствам (табл. 27) они уступают литым сплавам, но как диэлектрики (по высокому удельному сопротивлению), могут использоваться в качестве постоянных магнитов в высокочастотных электромагнитных полях без тепловых потерь. Значение H_c у ферритов выше, чем у литых сплавов из-за наличия в структуре однодоменных неравноосных частиц оксида и большой константы кристаллографической анизотропии.

Таблица 27

Магнитные свойства бариевых и кобальтовых ферритов

Сплав	Химическая формула	\mathcal{E}_{\max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл
1БИ	BaO·6Fe ₂ O ₃	3,2	128	0,2
3БА		12,4	168	0,4
3БА2		10,4	240	0,35
2КА	CoO·6Fe ₂ O ₃	7,2	130	0,3

В маркировке: И - изотропный; А - анизотропный. Магнитная текстура у анизотропных ферритов создается путем прессования порошков в сильном магнитном поле с $H > 800$ кА/м.

Бариевые ферриты имеют высокую структурную и магнитную стабильность. Кобальтовые ферриты уступают бариевым по основным свойствам. Достоинство кобальтовых ферритов - высокая температурная стабильность свойств.

Деформируемые магнитотвердые сплавы - сплавы на основе Fe, Co, Cr, Cu. Основные свойства сплавов представлены в табл. 28. Магниты изготовляют в виде проволоки и тонких лент. Хорошие магнитные свойства получают после термообработки, состоящей из закалки и старения, в результате образуются мелкодисперсные ферромагнитные фазы в слабомагнитной матрице.

Таблица 28

Свойства магнитотвердых деформируемых сплавов

Сплав	\mathcal{E}_{\max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл	Магнитная анизотропия
Хромко (30ХК25)	7,7	56	0,8	нет
30%Cr, 25%Co, Fe-ост.	16,3	62	0,9	есть
Викаллой (52КФА)	8,8	28	0,8	есть
52%Co, 14%V, Fe-ост.				
Кунифе 60%Cu, 20%Ni, 20%Fe	6,7	47	0,55	есть
Платинакс (ПлК78)	40	320	0,8	-
78%Pt, 22%Co				

В процессе пластической деформации возможно формирование кристаллической текстуры, что дополнительно улучшает магнитные свойства. Платинакс обладает наиболее высокими магнитными

свойствами, из него изготавливают микроминиатюрные магниты для высокоточной ответственной аппаратуры.

Магнитотвердые сплавы на основе редкоземельных металлов

Магнитотвердые материалы этой группы весьма перспективны. Редкоземельные металлы образуют с металлами переходных групп бинарные соединения, из которых наибольший интерес представляют соединения типа RCo_5 и R_2Co_{17} , где R - редкоземельный элемент. Указанные соединения имеют гексагональную структуру. Им присуща сильная кристаллографическая магнитная анизотропия, высокая точка Кюри. Константа анизотропии K на два порядка выше, чем у железа. Из редкоземельных металлов используют самарий (Sm), празеодим (Pr), иттрий (Y), неодим (Nd). Свойства некоторых промышленных сплавов на основе РМЗ представлены в табл. 29.

Таблица 29

Магнитные свойства промышленных сплавов на основе РЗМ

Сплав	Состав, %	\mathcal{E}_{\max} , кДж/м ³	H_c , кА/м	B_r , Тл
КС37	37 Sm, 63 Co	55	1300	0,77
КС37А		65	1000	0,82
КСП37	37 (Sm+Pr), 63 Co	65	800	0,85
КСП37А		80	640	0,9

А - анизотропный.

Технология изготовления магнитов сложная, но это единственный путь достижения исключительно высоких значений магнитной энергии и коэрцитивной силы. Магниты изготавливают из порошков тонкого размола, частицы которых - это монокристаллы с размерами, близкими к размерам домена (~ 3...10 мкм). Прессование порошков проводится в магнитном поле для получения магнитной и кристаллической текстуры. Последующее спекание в вакууме или инертной среде, для повышения прочности, плотности, формирования структуры и магнитных свойств.

Например, технология производства порошка из сплава $Nd_2Fe_{14}B$ с использованием скоростной закалки расплава ($v_{охл} = 10^6$ °C/c) позволила получить частицы удлиненной формы до 200 мкм, повысить

плотность и получить кристаллическую текстуру. Изготовленные по этой технологии магниты имеют: $\mathcal{E}_{\max} = 400 \text{ кДж/м}^3$; $H_c = 800 \dots 1000 \text{ кА/м}$; $B_r = 1,05 \dots 1,35 \text{ Тл}$.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова природа ферромагнетизма?
2. Перечислите главные особенности ферромагнитных материалов.
3. Какие процессы происходят при намагничивании ферромагнетика?
4. Как влияет кремний на свойства электротехнической стали?
5. Назовите причины появления магнитных потерь при циклическом перемагничивании ферромагнетика. Как уменьшить магнитные потери?
6. Как добиться высоких магнитных свойств в электротехнической стали?
7. Какие магнитомягкие материалы имеют высокую магнитную проницаемость в слабых полях?
8. В чем различие свойств высоконикелевых и низконикелевых пермаллоев?
9. Какая термообработка обеспечивает высокую магнитную проницаемость пермаллоя 79НМ?
10. Какую структуру имеют магнитодиэлектрики и где они используются?
11. В чем состоит физическая сущность магнетизма ферритов?
12. Какие ферриты применяются на радиочастотах?
13. На каких физических эффектах основано применение ферритов СВЧ-диапазона?
14. Какие материалы имеют прямоугольную петлю гистерезиса и их применение?
15. Какие материалы обладают сильно выраженной магнитострикцией и где они используются?
16. Назовите основные характеристики магнитотвердых материалов.
17. Перечислите основные группы магнитотвердых материалов.
18. Каким образом можно получить высокие значения основных характеристик магнитотвердых материалов?

6. СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

6.1. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКР) показывает характер зависимости линейных размеров образца из данного материала от температуры $\alpha_l = 1/l \cdot dl/dT$, K^{-1} . Металлические материалы при нагреве расширяются, т.е. их α_l имеет положительное значение. В приборостроении широко используются сплавы с особыми свойствами теплового расширения на основе системы Fe-Ni. Они имеют структуру твердого раствора с ГЦК решеткой и сложную зависимость ТКР от содержания никеля (рис. 60). Низкие значения ТКР соответствуют содержанию Ni = 29...48%. Такие сплавы называют **инварными**, а низкие значения температурного коэффициента линейного расширения в них объясняются ферромагнитной природой (п. 5.4, рис. 45).

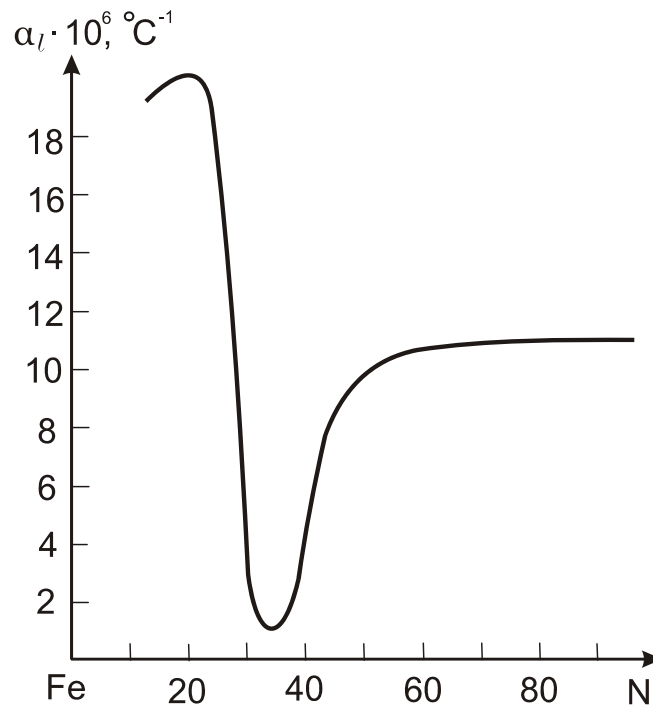


Рис. 60. Зависимость коэффициента линейного расширения α_l от содержания Ni в Fe-Ni сплавах

Для сплавов инварного типа коэффициент линейного расширения складывается из двух составляющих:

$$\alpha_l = \alpha_0 - \alpha_M, \quad (6.1)$$

где α_l - температурный коэффициент линейного расширения инварного сплава; α_0 - коэффициент линейного расширения, обусловленный тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки; α_M - магнитная составляющая ТКР, вызванная объемной магнитострикцией доменов.

При температурах ниже точки Кюри значения α_0 и α_M соизмеримы:

$$\alpha_0 \approx (10 \dots 15) \cdot 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}; \alpha_M \approx (5 \dots 10) \cdot 10^{-6}, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Их разность равна ТКР инварного сплава. При изменении температуры влияние α_0 и α_M на линейный размер детали взаимно противоположно.

Длину детали из инварного сплава можно определить по формуле

$$l = l_0(1 + \alpha_l T), \quad (6.2)$$

а также представить графически в виде суммы (рис. 61)

$$l = l_0 + \Delta l,$$

где l_0 - составляющая линейного размера, обусловленная тепловыми колебаниями атомов; Δl - составляющая линейного размера, обусловленная магнитострикционной деформацией парапроцесса ферромагнетика.

При нагреве детали из инварного сплава в области температур ниже T_K , увеличение ее длины за счет теплового расширения компенсируется уменьшением линейного размера из-за снижения спонтанной намагниченности и магнитострикционной деформации доменов. В результате размер детали остается практически постоянным или незначительно возрастает.

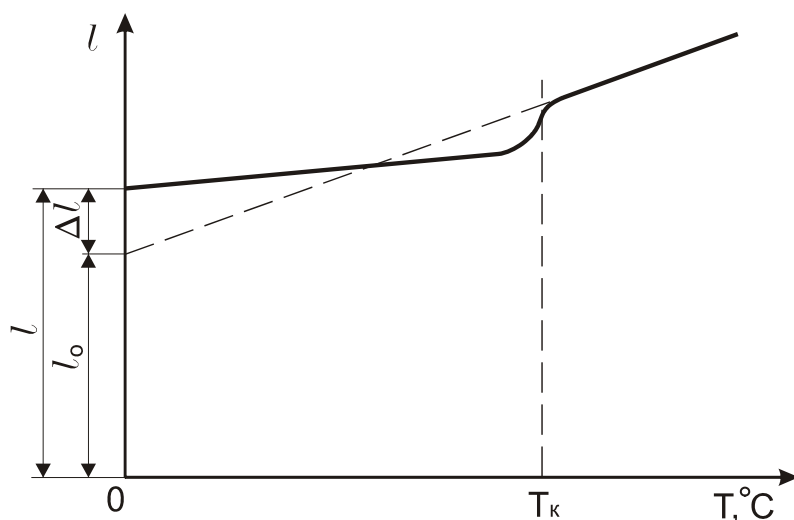


Рис. 61. Температурная зависимость длины образца из инварного сплава, T_k – точка Кюри

При температурах, близких к точке Кюри, намагниченность доменов резко снижается, и при достижении T_k ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние, магнитная составляющая α_M становится равной нулю. В этой переходной зоне наблюдается скачок увеличения линейного размера детали, так как $\alpha_0 > \alpha_l$ инварного сплава в 2...8 раз. Изменение линейного размера детали из инварного сплава от температуры показано на рис. 61.

Различают две группы сплавов инварного типа:

- **сплавы с минимальным ТКР** применяются для деталей высокоточных приборов и устройств, требующих стабильности размеров в условиях климатических изменений температуры. Для них значение α_l близко к нулю в интервале температур $-60...+100^\circ\text{C}$, и линейные размеры таких деталей практически не изменяются при нагреве до $50...60^\circ\text{C}$;
- **сплавы с заданным ТКР** используются для создания вакуумплотных спаев и соединений с другими материалами (стеклами, керамикой и т.д.). Для них значение α_l должно быть близким к коэффициенту линейного расширения соответствующего материала в интервале температур $-70...+500^\circ\text{C}$ для обеспечения надежности соединения.

Свойства сплавов с минимальным ТКР

Сплав 36Н (*инвар* - неизменный) - основной представитель этой группы сплавов.

Минимальное значение ТКР ($\alpha_l = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) достигается путем термообработки, состоящей из закалки (830°C), в результате которой образуется однофазный твердый раствор, и отпуска (315°C) для выделения избыточных мелкодисперсных фаз, в результате чего твердость и прочность сплава снижаются, а пластичность возрастает. Последующее старение при 95°C в течение 48 часов снимает остаточные напряжения и стабилизирует значение коэффициента α_l .

Значения ТКР инварных сплавов сильно зависят от содержания примесей, особенно углерода, который образует пересыщенные твердые растворы внедрения, а со временем выделяется, изменяя параметр кристаллической решетки и величину магнитострикции, что приводит к увеличению ТКР. Содержание углерода допускается не более 0,05%.

Помимо низкого значения α_l инвар 36Н обладает хорошими механическими ($\sigma_e = 460 \text{ МПа}$, $\delta = 45\%$), технологическими и антикоррозионными свойствами. Поэтому его используют как основной конструкционный материал для деталей измерительных и контрольных приборов, требующих постоянных размеров.

Свойства инвара дополнительно улучшают легированием кобальтом и медью. Сплав такого типа - 32НКД (*суперинвар*) имеет еще более низкое значение ТКР ($\alpha_l = 1 \cdot 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Сплавы 39Н и 36НХ (дополнительно легированный хромом) имеют низкий коэффициент линейного расширения в интервале температур $+20 \dots -258^\circ\text{C}$ и применяются для деталей, работающих при низких температурах.

Нержавеющий инвар, содержащий 54%Co, 9%Cr и 37%Fe, за счет повышенного содержания хрома обладает высокими антикоррозионными свойствами. Кроме того, его особенностью является отрицательный коэффициент линейного расширения ($\alpha_l = -1,2 \cdot 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) в температурном интервале $20 \dots 70^\circ\text{C}$. Состав и свойства основных сплавов инварного типа представлены в табл. 30.

Свойства сплавов с заданным ТКР

Составы сплавов подобраны таким образом, чтобы коэффициент α_l сплава соответствовал коэффициенту α_l материала, с которым производится соединение, в широком интервале температур.

Это обеспечивает герметичность спая при нагреве и охлаждении в процессе изготовления и эксплуатации. Кроме того, к сплавам предъявляются требования повышенной пластичности и обрабатываемости давлением.

Таблица 30

Сплавы с особыми свойствами теплового расширения

Марка	Состав, %			$\alpha_i \cdot 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$T_{\text{раб}}, \text{ } ^\circ\text{C}$
	Ni	Co	Cu		
С минимальным ТКР					
36Н	36	-	-	1,5	-60...+100
32НКД	32	4	0,7	1,0	-60...+100
39Н	39	-	<0,2	4,0	-258...+20
С заданным ТКР					
29НК	29	17,5	-	4,5...6,5	-70...+420
33НК	33	17	-	6...12	-70...+500
47НД	47	-	5	8...11	-70...+460

Основной представитель этой группы - сплав 29НК (ковар) имеет такой же ТКР, как термостойкое стекло, вольфрам и молибден. Его применяют для спаев с этими материалами. Замена части никеля кобальтом повышает точку Кюри сплава и расширяет область применения до 420°C, что соответствует температуре размягчения термостойкого стекла.

Для пайки с керамикой применяют сплав 33НК, являющийся аналогом ковара, но с повышенным содержанием никеля.

Сплав 47НД (платинит) применяют в электровакуумной промышленности для пайки с платиной, слюдой и нетермостойкими стеклами.

Все эти сплавы подвергают термообработке, состоящей из двойного отжига (1 - 800°C в вакууме, 2 - 1100°C в среде водорода) с охлаждением в печи.

6.2. Сплавы с особыми упругими свойствами

Сплавы с особыми упругими свойствами широко применяются в приборостроении для изготовления упругих элементов приборов: мембран, диафрагм, датчиков давления, трубок Бурдона, пружин,

растяжек и подвесок (заменяют опоры в высокочувствительных приборах) и др.

Эти материалы должны иметь:

- высокий предел упругости (близкий к пределу прочности);
- высокий предел выносливости;
- высокое отношение предела упругости к модулю упругости $\sigma_{упр}/E$.

Кроме того, к ним предъявляют ряд дополнительных требований: высокая коррозионная стойкость, немагнитность, высокая электропроводность, низкое значение термо-ЭДС в паре с медью.

Упругий элемент оценивают **характеристикой - зависимостью перемещения элемента от величины нагрузки**. Наклон характеристики зависит от модуля упругости материала и геометрии упругого элемента.

На рис. 62 показаны характеристики двух упругих элементов. При одинаковой деформации для первого элемента требуется меньшая нагрузка, что вызывает меньшие неупругие эффекты. При одинаковой нагрузке упругое перемещение первого элемента больше. Это значит, что чувствительность первого элемента выше и меньше относительная ошибка измерения.

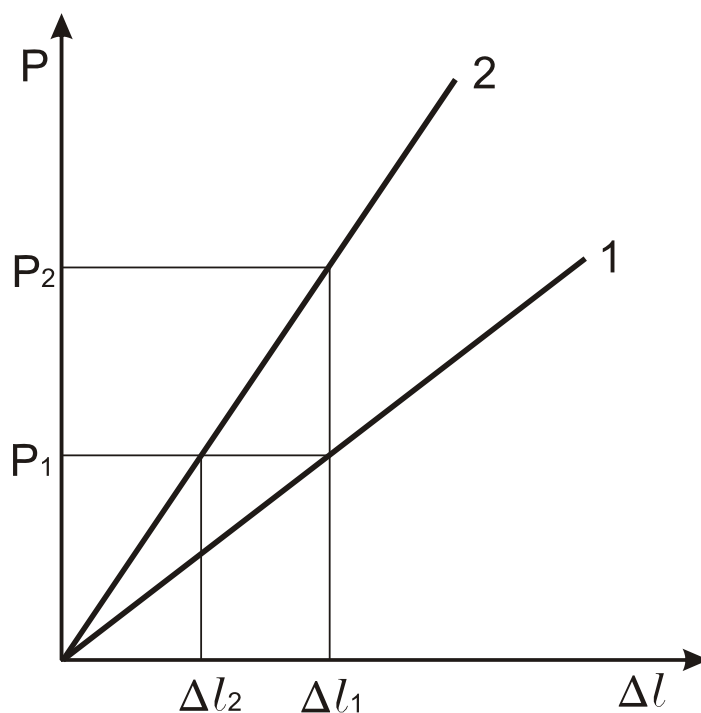


Рис. 62 Характеристики 2-х упругих элементов

Чем выше предел упругости материала, тем меньше неупругие эффекты при рабочих нагрузках и выше класс точности прибора. К неупругим эффектам относятся упругое последствие, релаксация, гистерезис и внутреннее трение.

Упругое последствие проявляется в отставании упругой деформации от напряжения. После снятия нагрузки деформация упругого элемента не сразу исчезает до нуля.

Релаксация заключается в уменьшении напряжений в упругом элементе под нагрузкой. После снятия нагрузки упругий элемент сохранит остаточную деформацию и показание прибора не исчезнет до нуля.

Гистерезис проявляется в несовпадении кривой деформирования при нагрузке и разгрузке (петля гистерезиса). Не совпадают и показания прибора, связанного с упругим элементом.

Перечисленные неупругие эффекты являются результатом неоднородности структуры реальных поликристаллов, вследствие чего в отдельных микрообъемах поликристаллов наряду с упругой появляется пластическая деформация.

Внутреннее трение проявляется при циклической нагрузке и заключается в необратимой потере энергии за счет теплообмена с окружающей средой, движения дислокаций, вихревых токов и магнитострикционного эффекта.

Для элементов ответственного назначения широко используется бериллиевая бронза Бр Б2 (2%Be, Cu - ост.). Это объясняется тем, что бериллиевая бронза наряду с высокими значениями предела упругости обладает высокой коррозионной стойкостью, высокой электропроводностью, немагнитностью и ценными технологическими свойствами (штампруемость, свариваемость и т.д.).

Учитывая, что модуль упругости у бронзы почти в 2 раза меньше, чем у стали, то из закона Гука ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) следует, что при одной и той же упругой деформации действующие напряжения в упругих элементах из бронзы будут значительно меньше. Поэтому будут меньше и неупругие эффекты.

Термообработка Бр Б2 состоит из закалки в воде с $T = 770 \dots 780^\circ\text{C}$ с последующим старением при $350 \dots 370^\circ\text{C}$. После закалки получают пересыщенный α -твердый раствор, из которого при последующем старении в объеме зерен выделяется в мелкодисперс-

ном виде мартенситоподобная γ' -фаза, что способствует значительному упрочнению сплава: $\sigma_{\epsilon} = 1600$ МПа, $\sigma_{0,005} = 1200$ МПа, $E = 1,4 \cdot 10^4$ МПа и $\rho = 0,07$ мкОм·м. Максимально допустимая рабочая температура $T_{раб} = 350^{\circ}\text{C}$.

Один из эффективных путей повышения свойств бронзы - микролегирование магнием, который является одним из наиболее поверхностно активных компонентов бериллиевых бронз. Так, введение 0,1% Mg приводит к увеличению предела упругости на 15%. Возрастает также предел выносливости, уменьшаются неупругие эффекты. Улучшение прочностных свойств бериллиевых бронз при микролегировании магнием объясняется увеличением степени дисперсности и однородности выделений при старении.

Значительное повышение статической и усталостной прочности можно достигнуть путем термомеханической обработки (ТМО) с пластической деформацией $\epsilon = 50 \dots 75\%$, обеспечивающей получение мелкого зерна. Так, например, ленты малой толщины $\Delta = 20 \dots 40$ мкм, применяемые для изготовления растяжек электроизмерительных приборов, подвергнутые значительным степеням обжатия, после старения имеют исключительно высокие прочностные свойства: $\sigma_{\epsilon} = 1800$ МПа, $\sigma_{0,002} = 1400$ МПа.

Кроме бериллиевых бронз для растяжек и подвесок в контрольно-измерительных приборах используются оловянно-цинковая бронза и платино-серебряный сплав. Их свойства таковы:

- БрОЦ4-3(4%Sn, 3%Zn, Cu - ост.): $\sigma_{\epsilon} = 1150$ МПа, $\sigma_{0,002} = 800$ МПа, $\rho = 0,09$ мкОм·м, $T_{раб} = 250^{\circ}\text{C}$.
- ПлСр20 (80%Pt, 20%Ag): $\sigma_{\epsilon} = 2000$ МПа, $\sigma_{0,002} = 1600$ МПа, $\rho = 1,0$ мкОм·м, $T_{раб} = 800^{\circ}\text{C}$.
- Сплав 36НХТЮ (36%Ni, 12%Cr, 3%Ti, 1%Al, Fe - основа) после термической обработки имеет $\sigma_{0,002} = 1100$ МПа.

Вопросы для самоконтроля

1. Как объяснить стабильность линейных размеров ферромагнетика из инварного сплава при нагреве ниже T_K ?

2. Какая термообработка проводится для инварного сплава 36Н и с какой целью?

3. Для чего применяются сплавы с заданным ТКР?
4. Какие неупругие эффекты проявляются при работе упругих элементов и в чем их суть?
5. Какие материалы применяются для упругих элементов приборов?
6. Как повысить упругие характеристики бериллиевой бронзы БрБ2?

Литература

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники: учебник, 5-е изд. - СПб.: Лань, 2003. – 368 с.
2. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Материаловедение: учебник для вузов. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с.
3. Справочник по электротехническим материалам. Т.1 // Под ред. Ю.В. Корецкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Киреева. - Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 307с.
4. Справочник по электротехническим материалам. Т.2 // Под ред. Ю.В. Корецкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Киреева. - Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 464с.
5. Справочник по электротехническим материалам. Т.3 // Под ред. Ю.В. Корецкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Киреева. - Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 728с.
6. Потапов М.А. Электротехнические материалы. Проводниковые материалы. Диэлектрики: Учебное пособие/ МАДИ. – М., 1989. – 81 с.
7. Потапов М.А. Электротехнические материалы. Полупроводниковые и магнитные материалы: учебное пособие / МАДИ. – М., 1993. -92 с.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕС

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П Ы				
		I	II	III	IV	V
I	1	¹ H ВОДОРОД 1,00797				
II	2	³ Li ЛИТИЙ 6,939	⁴ Be БЕРИЛИЙ 9,012	⁵ B БОР 10,01115	⁶ C УГЛЕРОД 12,01115	⁷ N АЗОТ 14,007
III	3	¹¹ Na НАТРИЙ 22,990	¹² Mg МАГНИЙ 241,312	¹³ Al АЛЮМИНИЙ 26,982	¹⁴ Si КРЕМНИЙ 28,086	¹⁵ P ФОСФОР 30,974
IV	4	¹⁹ K КАЛИЙ 39,102	²⁰ Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	^{Sc} ²¹ СКАНДИЙ 44,956	^{Ti} ²² ТИТАН 47,90	^V ²³ ВАНАДИЙ 50,942
	5	²⁹ Cu МЕДЬ 63,546	³⁰ Zn ЦИНК 65,37	³¹ Ga ГАЛИЙ 69,72	³² Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	³³ As МЫШЬЯК 74,922
V	6	³⁷ Rb РУБДИЙ 85,47	³⁸ Sr СТРОНЦИЙ 87,62	^Y ³⁹ ИТТРИЙ 88,905	^{Zr} ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ 91,22	^{Nb} ⁴¹ НИОБИЙ 92,906
	7	⁴⁷ Ag СЕРЕБРО 107,868	⁴⁸ Cd КАДМИЙ 112,40	⁴⁹ In ИНДИЙ 114,82	⁵⁰ Sn ОЛОВО 118,69	⁵¹ Sb СУРЬМА 121,75
VI	8	⁵⁵ Cs ЦЕЗИЙ 132,905	⁵⁶ Ba БАРИЙ 137,34	^{La*} ⁵⁷ ЛАНТАН 138,91	^{Hf} ⁷² ГАФНИЙ 178,49	^{Ta} ⁷³ ТАНТАЛ 180,948
	9	⁷⁹ Au ЗОЛОТО 196,967	⁸⁰ Hg РТУТЬ 200,59	⁸¹ Tl ТАЛЛИЙ 204,37	⁸² Pb СВИНЕЦ 207,19	⁸³ Bi ВИСМУТ 208,980
VII	10	⁸⁷ Fr ФРАНЦИЙ 223,09	⁸⁸ Ra РАДИЙ 226,03	^{Ac**} ⁸⁹ АКТИНИЙ 227,03	^{Rf} ¹⁰⁴ РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	^{Db} ¹⁰⁵ ДУБНИЙ [262]

* ЛАНТАНОИДЫ	⁵⁸ Ce ЦЕРИЙ 140,12	⁵⁹ Pr ПРАЗОДИМ 140,907	⁶⁰ Nd НЕОДИМ 144,24	⁶¹ Pm ПРОМЕТИЙ 144,91	⁶² Sm САМАРИЙ 150,36	⁶³ Eu ЕВРОПИЙ 151,96
** АКТИНОИДЫ	⁹⁰ Th ТОРИЙ 232,038	⁹¹ Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,035	⁹² U УРАН 238,03	⁹³ Np НЕПТУНИЙ 237,048	⁹⁴ Pu ПЛУТОНИЙ 244,064	⁹⁵ Am АМЕРИЦИЙ 243,06

КИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В								
VI	VII	VIII						
	(H)							2 He ГЕЛИЙ 4,003
8 O КИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,998							10 Ne НЕОН 20,183
16 S СЕРА 32,064	17 Cl ХЛОР 35,453							18 Ar АРГОН 39,948
Cr 24 ХРОМ 51,996	Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,938	Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,847	Co 27 КОБАЛЬТ 58,933	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,71				
34 Se СЕЛЕН 78,96	35 Br БРОМ 79,904							36 Kr КРИПТОН 83,80
Mo 42 МОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ [99]	Ru 44 РУТЕНИЙ 101,07	Rh 45 РОДИЙ 102,905	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4				
52 Te ТЕЛЛЕР 127,60	53 I ИОД 126,904							54 Xe КСЕНОН 131,30
W 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	Re 75 РЕНИЙ 186,2	Os 76 ОСМИЙ 190,2	Ir 77 ИРИДИЙ 192,2	Pt 78 ПЛАТИНА 195,09				
84 Po ПОЛОНИЙ 208,98	85 At АСТАТ 209,98							86 Rn РАДОН [222]
Sg 106 СИБОРГИЙ [263]	Bh 107 БОРИЙ [262]	Hs 108 ХАССИЙ [265]	Mt 109 МЕЙТНЕРИЙ [266]	Ds 109 ДАРМСТАДИУМ [266]				
Gd 64 ГАДОЛИНИЙ 157,25	Tb 65 ТЕРБИЙ 158,925	Dy 66 ДИПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 ГОЛЬМИЙ 164,930	Er 68 ЭРБИЙ 167,26	Tm 69 ТУЛИЙ 168,934	Yb 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 ЛЮТЕЦИЙ 174,97	
Cm 96 КЮРИЙ 247,07	Bk 97 БЕРКЛИЙ 247,07	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ 251,079	Es 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ 252,08	Fm 100 ФЕРМИЙ 257,095	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ 258,098	No 102 НОБЕЛИЙ 259,1	Lr 103 ЛОУРЕНСИЙ 260,1	

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....	6
1.1. Классификация материалов по применению	6
1.2. Основы зонной теории твердого тела	8
Вопросы для самоконтроля	11
2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	13
2.1. Свойства проводниковых материалов.....	13
2.1.1. Физическая природа электропроводности металлов	13
2.1.2. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов	16
2.1.3. Влияние примесей и дефектов структуры на удельное сопротивление металлов	20
2.1.4. Удельное сопротивление металлических сплавов.....	21
2.1.5. Электросопротивление тонких металлических пленок	23
2.2. Материалы высокой проводимости	25
2.2.1. Проводниковая медь и ее сплавы.....	25
2.2.2. Проводниковый алюминий.....	30
2.2.3. Благородные металлы	32
2.2.4. Тугоплавкие металлы	35
2.2.5. Сверхпроводящие металлы и сплавы	38
2.3. Неметаллические проводники.....	43
2.3.1. Материалы на основе графита.....	43
2.3.2. Контактные материалы.....	44
2.4. Материалы для электрических контактов	45
2.4.1. Неподвижные контакты	45
2.4.2. Разрывные контакты	47
2.4.3. Скользящие контакты	49
2.5. Материалы высокого удельного сопротивления	51

2.5.1. Сплавы для образцовых резисторов и технических сопротивлений	52
2.5.2. Материалы для нагревательных элементов	54
2.5.3. Сплавы для термопар	55
2.5.4. Материалы для тонкопленочных резисторов.....	56
Вопросы для самоконтроля	57
3. ДИЭЛЕКТРИКИ	59
3.1. Основные электрические свойства диэлектриков	60
3.1.1. Поляризация диэлектриков	60
3.1.2. Электропроводность диэлектриков.....	64
3.1.3. Диэлектрические потери	67
3.1.4. Пробой диэлектриков	71
3.2. Газообразные диэлектрики.....	72
3.3. Жидкие диэлектрики.....	76
3.3.1. Нефтяные масла	76
3.3.2. Синтетические жидкие диэлектрики	78
3.4. Неорганические твердые диэлектрики	79
3.4.1. Слюда	80
3.4.2. Стекла.....	80
3.4.3. Ситаллы	84
3.4.4. Керамика	85
3.4.5. Оксидная изоляция.....	90
3.5. Органические твердые диэлектрики на основе полимеров	91
3.5.1. Строение и свойства полимеров	91
3.5.2. Высокочастотные линейные полимеры	93
3.5.3. Низкочастотные линейные полимеры (полярные термопласты)	95
3.5.4. Пластмассы.....	96
3.5.5. Электроизоляционные компаунды. Лаки	99
3.5.6. Резина	101
Вопросы для самоконтроля	102
4. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	104
4.1. Собственная проводимость полупроводников.....	104

4.1.1. Концентрация собственных носителей заряда в полупроводнике	106
4.2. Примесная проводимость полупроводников.....	108
4.2.1. Концентрация носителей заряда в примесном полупроводнике	110
4.2.2. Подвижность носителей заряда	111
4.2.3. Удельная проводимость полупроводников	113
4.2.4. Неравновесные носители заряда. Рекомбинация	115
4.3. Фотопроводимость полупроводников. Люминесценция	119
4.4. Элементарные полупроводники.....	122
4.4.1. Германий	123
4.4.2. Кремний	126
4.4.3. Применение полупроводникового германия и кремния	128
4.5. Полупроводниковые химические соединения.....	130
4.5.1. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{IV}$	130
4.5.2 Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$	132
4.5.3. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$	137
4.5.4. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$	139
Вопросы для самоконтроля	140
5. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	142
5.1. Классификация материалов по магнитным свойствам	142
5.2. Природа ферромагнетизма	144
5.3. Особенности ферромагнитных материалов.....	146
5.4. Процессы намагничивания и перемагничивания ферромагнетиков.....	148
5.5. Магнитные потери	152
5.6. Классификация магнитных материалов	154
5.7. Магнитомягкие материалы	155
5.7.1. Основные характеристики магнитомягких материалов	155
5.7.2. Низкочастотные магнитомягкие материалы.....	155
5.7.3. Высокочастотные магнитомягкие материалы	160
5.7.4. Магнитные материалы специального назначения.....	169

5.8. Магнитотвердые материалы	174
5.8.1. Основные характеристики магнитотвердых материалов	174
5.8.2. Основные группы магнитотвердых материалов	176
Вопросы для самоконтроля	181
6. СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ	182
6.1. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения	182
6.2. Сплавы с особыми упругими свойствами	186
Вопросы для самоконтроля	189
Литература	191

Лариса Георгиевна ПЕТРОВА,
Михаил Алексеевич ПОТАПОВ,
Ольга Викторовна ЧУДИНА

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Редактор Ю.К.Фетисова
Технический редактор Ю.К.Фетисова

Подписано в печать	16.01.2008 г.	Формат 60×84/16
Печать офсетная	Усл. печ. л. 12,4	Уч.-изд. л. 9,9
Тираж 300 экз.	Заказ	Цена 85 руб.

Ротапринт МАДИ(ГТУ). 125319, Москва, Ленинградский просп., 64