

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

В. А. Гольдаде

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию
в качестве пособия для студентов
учреждения высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника»

В двух частях

Часть 1

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2014

УДК 621.382
ББК 31.2я73
Г63

Рецензенты:

д-р технических наук, профессор В. А. Рудницкий;
д-р технических наук, профессор О. В. Холодилов

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Гольдаде, В. А.

Г63 Материалы электронной техники : пособие : в 2 ч. Ч. 1 /
В. А. Гольдаде ; М-во образования РБ, Гом. гос. ун-т
им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им Ф. Скорины, 2014. – 168 с.
ISBN 978-985-439-932-4 (Ч. 1)
ISBN 978-985-439-934-8

В учебном пособии изложены основные данные о строении материалов и физике явлений, происходящих в проводниках, полупроводниках, диэлектриках и магнитных материалах. Приведены сведения о свойствах материалов указанных классов, методах изготовления изделий из них и их применении. В основу пособия положен курс лекций, читаемый автором на физическом факультете ГГУ им. Франциска Скорины.

В первой части пособия рассмотрены основные свойства двух классов материалов: проводников и диэлектриков.

Адресовано студентам учреждений высшего образования, обучающихся по специальности 1-31 04 03 «Физическая электроника».

УДК 621.382
ББК 31.2я73

ISBN 978-985-439-932-4 (Ч. 1)
ISBN 978-985-439-934-8

© Гольдаде В. А., 2014

© УО «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», 2014

ВВЕДЕНИЕ:

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с расширением масштабов применения радиотехнических систем и систем телекоммуникаций. Составной частью этих систем является радиоэлектронная аппаратура (РЭА), содержащая огромное количество радиокомпонентов, для изготовления которых используются современные радиоматериалы. Повышение эффективности систем и улучшение параметров РЭА невозможно без совершенствования элементной базы РЭА, разработки и освоения новых радиоматериалов. Именно радиоматериалы и радиокомпоненты стали ключевым звеном, определяющим успех многих инженерных решений при создании сложнейшей РЭА.

Весь арсенал средств, которым располагает современная электроника, был создан всего за несколько десятилетий. Еще в начале XX в. человечество обходилось без радио, до середины XX в. не существовало телевидения, не было электронно-вычислительных машин. Использование электронных приборов в радиотехнике началось с того, что в 1904 г. Д. Флеминг (английский учёный в области радиотехники и электротехники) изобрел двухэлектродную лампу (диод) с накаливаемым катодом. В диоде использовалась термоэлектронная эмиссия, открытая в 1884 г. Т. Эдисоном (американский изобретатель), сущность которой он, не зная об электронах, не мог объяснить. Диод – это уже электроника. Он был создан для конкретных технических нужд, а именно для детектирования высокочастотных колебаний.

В 1907 г. Л. Форест (американский изобретатель) ввел в лампу управляющую сетку, лампа стала трехэлектродной, появилась возможность управлять током, протекающим в лампе между катодом и анодом, что позволило решить проблему усиления электрических сигналов. К середине 30-х гг. ламповая электроника была в основном сформирована.

Другим направлением в развитии электроники в 1930-е гг. было создание специальных электронных приборов для сверхвысоких частот (СВЧ). В 1939 г. построены первые приборы для усиления и генерирования колебаний СВЧ, названные пролетными клистронами. В 1940 г. изобретен более простой отражательный клистрон. В 1938–40-х гг. сконструированы вакуумные триоды с плоскими дисковыми электродами, нашедшие применение в СВЧ-диапазоне. В эти же годы для генерирования мощных СВЧ-колебаний разрабатываются магнетроны.

С 1930-х гг. интенсивно начала развиваться полупроводниковая электроника. Ученые исследовали физические процессы в полупроводниках, влияние примесей на эти процессы, термоэлектрические и фотоэлектрические свойства полупроводников, выпрямление переменного тока полупроводниковыми приборами. Была разработана квантовая теория полупроводников, введено понятие подвижности свободных мест кристаллической решетки полупроводника, получивших впоследствии название дырок, создана теория генерации пар «электрон-дырка». Была экспериментально подтверждена теория полупроводников, созданная школой советского академика А. Ф. Иоффе.

С появлением транзистора в 1948 г. (за изобретение транзистора американским ученым Д. Бардину, У. Браттейну и У. Шокли в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия по физике) начался новый этап в развитии радиоэлектроники – этап *микроминиатюризации* РЭА. Применение транзисторов вместо ламп позволило существенно сократить размеры радиокомпонентов, уменьшить массу и объем РЭА и, что не менее важно, снизить потребление электроэнергии и повысить надежность аппаратуры.

Развитие транзисторной электроники, совершенствование технологии изготовления транзисторов привели к возникновению нового направления в электронике – микроэлектроники. В 1960-х гг. были созданы интегральные схемы (ИС), в которых все элементы разрабатываются в едином технологическом процессе, нераздельно связаны и электрически соединены между собой как единое целое, что позволило резко повысить надежность РЭА, еще более уменьшить габариты и массу РЭА, повысить экономичность.

Интегральные схемы в середине 1960-х гг. содержали до 100 элементов на полупроводниковом кристалле при размере элементов около 100 мкм. В начале 70-х гг. появились большие интегральные схемы (БИС), содержащие на кристалле от 100 до 104 элементов при размере элементов от 3 до 100 мкм. В конце 70-х гг. созданы сверхбольшие интегральные схемы (СБИС), содержащие от 104 до 106 элементов на кристалле при размере элементов от 1 до 3 мкм. Дальнейшее развитие микроэлектроники привело к освоению субмикронных размеров элементов микросхем. Исследования показали, что пределом уменьшения размеров элементов является значение 0,2 мкм. Однако достижение таких размеров связано с преодолением определенных технологических трудностей. Иначе говоря, существуют физические пределы развития интегральной микроэлектроники.

Параллельно с интегральной микроэлектроникой в 1980-е гг. развивалась функциональная электроника, позволяющая реализовать

определенную функцию аппаратуры без применения стандартных базовых элементов (диодов, резисторов, транзисторов и т. д.), базируясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле. В функциональной электронике используются такие механизмы, как оптические явления (оптоэлектроника), взаимодействие потока электронов с акустическими волнами в твердом теле (акустоэлектроника) и ряд других.

Вступление в третье тысячелетие электроника отметила зарождением нового направления – наноэлектроники. В начале 1990-х гг. были созданы атомно-силовые микроскопы (АСМ), позволяющие не только наблюдать атомы, но и манипулировать ими.

Нанотехнологии позволяют, последовательно размещая нужные атомы и атомные структуры в четком порядке и в точно определенном месте, конструировать такие технологические диковинки, которым пока еще и название не придумали. Сейчас разработки в области нанотехнологий ведутся во многих странах.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

1.1 Общая классификация материалов электронной техники

Материалы, используемые в электронной технике, подразделяют на электротехнические, конструкционные и специального назначения.

Электротехническими называют материалы, характеризующиеся определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учетом этих свойств (рисунок 1.1). Практически различные материалы подвергаются воздействиям как отдельно электрического или магнитного полей, так и их совокупности.



Рисунок 1.1 – Классификация материалов электронной техники

По поведению в магнитном поле электротехнические материалы подразделяют на сильномагнитные (магнетики) и слабомагнитные. Первые нашли особенно широкое применение в технике благодаря их магнитным свойствам.

По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабомагнитным или практически немагнитным. Однако и среди магнетиков следует различать проводящие, полупроводящие и практически непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

Проводниковыми называют материалы, основным электрическим свойством которых является сильно выраженная электропроводность. Их применение в технике обусловлено в основном этим свойством, определяющим высокую удельную электрическую проводимость при нормальной температуре.

Полупроводниковыми называют материалы, являющиеся по удельной проводимости промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими материалами и отличительным свойством которых является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также в большинстве случаев от внешних энергетических воздействий (температуры, освещенности и т. п.).

Диэлектрическими называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. Реальный (технический) диэлектрик тем более приближается к идеальному, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее у него выражены замедленные механизмы поляризации, связанные с рассеянием электрической энергии и выделением теплоты.

Условно к проводникам относятся материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а к диэлектрикам – материалы, у которых $\rho > 10^8$ Ом·м. При этом надо заметить, что удельное сопротивление хороших проводников может составлять всего 10^{-8} Ом·м, а у лучших диэлектриков превосходит 10^{16} Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах 10^{-5} – 10^8 Ом·м. Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Металлы составляют наибольшую часть известных в природе химических элементов: из 108 элементов таблицы Менделеева лишь 19 не являются металлами. За исключением Au, Ag, Pt, Cu, встречающихся в самородном состоянии, остальные металлы в природе существуют в составе химических соединений – оксидов, сульфидов и других, образующих руды.

Но кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свойствами проводников, полупроводников или диэлектриков. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является

основным, а для полупроводников и диэлектриков – возбужденным. Электрические свойства тесно связаны с тем, как атомы связаны между собой.

1.2 Виды химической связи

Разделение химически активных элементов на металлы и неметаллы позволяет подразделить химические связи на три основных типа: металлическую, ковалентную и ионную. Связь между сильно электроположительными атомами металлов и электроотрицательными атомами неметаллов трактуют как ионную связь. Поскольку она существует между противоположно заряженными ионами, то ее называют *гетерополярной*. Металлическую и ковалентную связи относят к *гомополярным*. Металлическая связь реализуется между металлом и металлом, ковалентная – между неметаллом и неметаллом. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия.

Ионная связь возникает из-за притяжения противоположно заряженных ионов. Наиболее ярким примером конденсированных тел, в которых этот тип связи доминирует, являются щелочно-галогидные кристаллы: NaCl, LiF и др. Образование ионов в таких соединениях энергетически выгодно, поскольку потенциал ионизации атома щелочного металла превосходит сродство к электрону атома галогена. Энергия электростатического (кулоновского) притяжения $E_{\text{пр}}$ для пары ионов с зарядом $\pm e$, находящихся на расстоянии r , составляет $E_{\text{пр}} = -e^2 / r$. В кристалле, где ионы образуют упорядоченную решетку, полная энергия кулоновского взаимодействия (отнесенная к паре ионов) становится равной

$$E_{\text{пр}} = -\alpha \frac{e^2}{r}, \quad (1.1)$$

где α – постоянная Маделунга (E. Madelung – немецкий физик-теоретик), зависящая только от структуры кристалла. Для NaCl $\alpha = 1,748$.

В формировании стабильной структуры твердых тел существенную роль играет энергия отталкивания $E_{\text{от}}$, резко возрастающая при уменьшении расстояния между атомами и ионами. Энергия $E_{\text{от}}$ имеет квантовомеханическую природу и обусловлена прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов (ионов), экранированных окружающими их электронами. Эта энергия, отнесенная к паре ионов, равна

$$E_{\text{от}} = \frac{\beta}{r^m}, \quad (1.2)$$

где $6 < m < 10$;

β – постоянная;

r – расстояние между частицами.

Сумма энергий $E_{\text{пр}}$ и $E_{\text{от}}$ дает полную энергию взаимодействия пары ионов. Как видно из рисунка 1.2, график $E(r)$ имеет минимум при некотором расстоянии r_0 между ионами, которое определяет равновесный параметр структуры твердого тела, а соответствующая энергия $E(r_0)$ – является энергией связи ионов в нем.

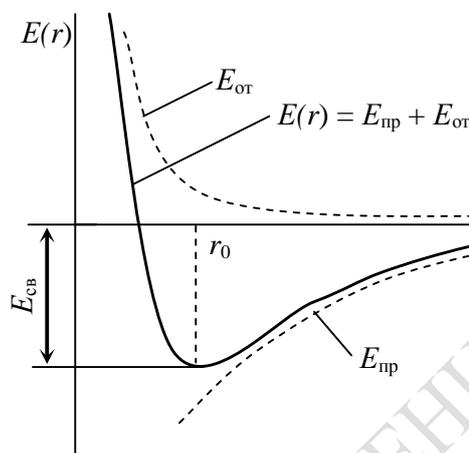


Рисунок 1.2 – Зависимость энергии взаимодействия двух ионов от расстояния между ними

Ковалентная связь образуется путем обменного электронного взаимодействия между атомами, которое реализуется в виде сгущений электронной плотности при обобществлении внешних электронов у атомов с перекрывающимися орбитами. В отличие от ионной связи, ковалентно могут быть связаны и одинаковые, и разные атомы. Ковалентная связь имеет место: в гомополярных молекулах H_2 , Cl_2 , I_2 и др.; в веществах, атомы которых расположены в периодической системе элементов в отдалении от инертных газов (кристаллы алмаза, Si, Ge, Te); в молекулах органических соединений; в полупроводниковых кристаллах типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$.

Расчет энергии ковалентных связей затруднен необходимостью привлечения представлений квантовой механики для описания электронной плотности. Это вызвано тем, что движение электронов в изолированных и взаимодействующих атомах существенно отличается. Ковалентная связь обычно образуется парой электронов с антипараллельными спинами, по одному от каждого из соединяющихся атомов.

В молекуле метана CH_4 (рисунок 1.3) атом углерода с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$ окружен четырьмя атомами водорода с электронной конфигурацией $1s^1$. Орбиты внешних гибридизированных

$2s-2p$ электронов углерода и электронов атомов водорода перекрываются, и эти электроны обобществляются. В органической химии это трактуется как образование «связей» между атомами С и Н (рисунок 1.3, а).

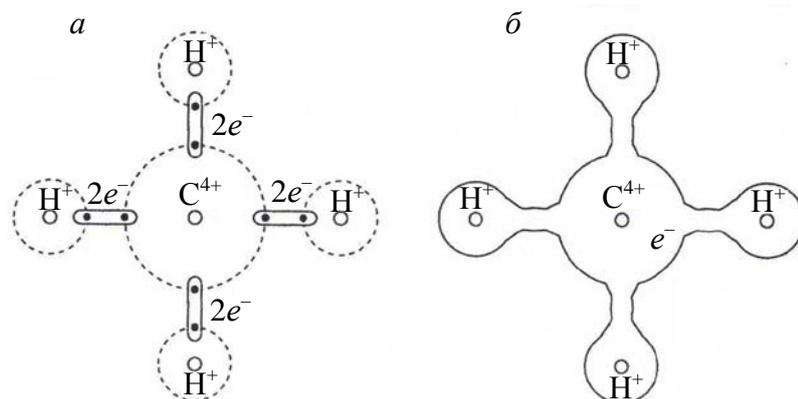


Рисунок 1.3 – Ковалентная связь в молекуле метана:

а – модель образования связей в результате обобществления электронов;

б – сгущения электронной плотности

Однако, согласно принципам квантовой механики, четыре гибридных $2s^2$ и $2p^2$ электрона углерода индивидуально не различимы, и можно говорить лишь об образовании сгущений электронной плотности между атомами водорода и углерода (рисунок 1.3, б). С позиций квантовой теории химической связи образование таких локализованных сгущений энергетически выгодно, что подтверждается образованием устойчивых молекул.

Важными свойствами ковалентной связи являются насыщенность и направленность. *Насыщенность* – свойство атома образовывать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Так, атом водорода может устанавливать связь только с одним соседом. В алмазе или графите несколько валентных электронов являются общими для атома углерода и его соседей, и потому невозможно считать какую-либо группу атомов химически насыщенной (рисунок 1.4). С этой точки зрения кристалл алмаза представляет собой огромную молекулу.

Направленность ковалентной связи состоит в том, что связь образуется в тех направлениях, по которым локализована максимальная электронная плотность. Вследствие направленности связей ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

Ковалентные связи между парами атомов можно рассматривать как короткодействующие силы. В молекуле H_2 энергия химической связи зависит только от расстояния между атомами, а в алмазе, где атом углерода находится в тетраэдрическом окружении аналогичных атомов

(рисунок 1.4, б), для расчета энергии надо знать еще и значения валентных углов (примерно 109°).

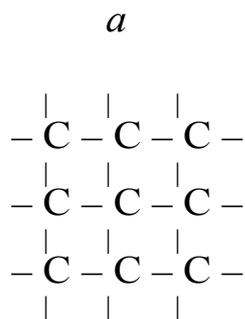


Рисунок 1.4 – Схемы связей (а) и тетраэдрического расположения атомов углерода (б) в структуре алмаза.

Стрелками обозначены направления обмена электронами

В конденсированных телах ковалентные связи в чистом виде реализуются редко и имеют частично ионную природу. Веществ только с ионными связями также чрезвычайно мало. Степень «ионности» связи в химических соединениях атомов *A* и *B* можно оценить, исходя из электроотрицательности X_A и X_B . Относительная плотность связи равна

$$\xi = 1 - \exp\left[-0,25(X_A - X_B)^2\right].$$

Если $\xi = 1$, т. е. ионность составляет 100 %, то связь между атомами чисто ионная, если $\xi = 0$, то связь чисто ковалентная. В таблице 1.1 приведены приблизительные значения ионности связи для некоторых соединений. Из таблицы видно, что NaCl можно считать ионным кристаллом, а SiC и GaAs – преимущественно ковалентными. Атомы с почти заполненными оболочками (F, Cl, Br, I) обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV, и V групп периодической системы элементов – к ковалентной связи. В таблице 1.2 приведены значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов.

Энергия ионной связи в полупроводниках $A^{III}B^V$ возрастает при переходе к более тяжелым соединениям – от GaAs к InSb. С другой стороны, в кристаллах, которые называют «ионными», в частности, в состав которых входят ионы элементов шестой группы (O^{2-} , S^{2-} и др.), всегда наряду с ионной реализуется ковалентная связь, т. е. некоторая доля электронной плотности «обобществлена» соседними атомами.

Даже в галогенидах щелочных металлов вклад ковалентной связи хотя и мал, но не равен нулю. Таким образом, твердых тел, в которых связь была бы чисто ионной, не существует. В отличие от ионной, только ковалентная связь имеет место в диэлектрических монокристаллах, например, в алмазе.

Таблица 1.1 – Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности	Кристалл	Степень ионности
Si	0,00	GaSb	0,26
SiC	0,18	GaAs	0,32
Ge	0,00	CuBr	0,74
ZnTe	0,61	CuCl	0,75
ZnO	0,62	AgI	0,77
ZnS	0,62	AgBr	0,85
ZnSe	0,63	AgCl	0,86
CdTe	0,67	MgS	0,79
CdS	0,69	MgSe	0,79
CdSe	0,70	MgO	0,84
CdO	0,79	LiF	0,92
InSb	0,32	NaCl	0,94
InAs	0,35	RbF	0,96

Таблица 1.2 – Энергии ковалентной связи

Связь	Энергия связи	
	эВ	кДж/моль
O–O	1,4	138
Te–Te	1,4	138
Ge–Ge	1,6	159
Si–Si	1,8	176
P–P	2,2	213
Cl–Cl	2,5	243
C–C	3,6	347
H–H	4,5	435

Металлическая связь – разновидность гомополярной химической связи, характерна для металлов и сплавов. Металлическая связь, так же,

как и ковалентная, осуществляется обобществленными электронами, но принадлежащим не соседним атомам, а всему объему конденсированного тела. Внешние валентные электроны в атомах металлов связаны с ядрами довольно слабо. В металле они коллективизированы и образуют «электронный газ» (или «электронную жидкость»), заполняющий межионное пространство. Положительно заряженные ионы «стягиваются» отрицательно заряженным электронным газом. Таким образом, металлическая связь возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.

С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. С другой стороны, по мере сближения ионов, увеличивается сила отталкивания между ними. Расстояние между ионами, при котором силы притяжения уравновешены силами отталкивания, характеризуют устойчивое состояние решетки. Это принципиально верное представление недостаточно точно. В действительности металлическая связь имеет более сложную природу, и методы ее расчета основаны на зонной теории твердого тела. В наиболее простом варианте энергия металлической связи определяется двумя факторами. С одной стороны, при сближении металлических атомов волновые функции электронов перекрываются, и электрон получает возможность перемещаться в более широкой (чем в изолированном атоме) зоне, где он имеет более низкую потенциальную энергию. С другой стороны, при «сжатии» электронного газа возрастает средняя кинетическая энергия электронов. Равновесная плотность электронов соответствует минимуму полной энергии взаимодействия двух атомов (ионов). Расстояние между ними, при котором это условие реализуется, можно считать атомным (ионным) радиусом металла.

Наличие свободных электронов в металле обуславливает *ненаправленный* и *ненасыщенный* характер металлической связи. Чистая ненаправленная металлическая связь наблюдается у одновалентных металлов (Na, Li и др.) с кубической плотно упакованной структурой. У металлов с несколькими электронами на внешней оболочке не все электроны делокализуются. Поэтому определенную составляющую в связь вносит ковалентное взаимодействие ионов. Металлическая связь определяет электрические и тепловые свойства металлов, обуславливая высокие электро- и теплопроводность. Металлическая связь является довольно сильной, о чем свидетельствуют прочность и высокая температура плавления многих (хотя и не всех) металлов.

Помимо упомянутых химических связей – ионной, ковалентной и металлической – атомы связываются посредством ван-дер-ваальсовой и водородной связей.

Ван-дер-ваальсовая связь имеет место в кристаллах, состоящих из молекул с насыщенными связями (O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 и др.) или из атомов инертных элементов. Название связи происходит от имени нидерландского физика Я. Д. Ван-дер-Ваальса (J.D. Van der Waals), который для объяснения свойств газов и жидкостей предложил в 1873 г. уравнение состояния, учитывающее межмолекулярные взаимодействия. Механизм этого вида связи состоит в мгновенном возникновении электрических диполей в молекуле вследствие флуктуаций межатомных расстояний (отсюда еще одно название – *флуктуационная связь*). Квантовомеханический расчет энергии взаимодействия диполей показал, что она обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами. Ван-дер-ваальсовую связь называют также *молекулярной*, поскольку она связывает частицы в молекулярных кристаллах. Энергия этой связи очень мала, о чем свидетельствуют чрезвычайно низкие температуры плавления веществ, в которых они реализуются.

Водородная связь осуществляется в результате кулоновского взаимодействия иона H^+ (протона) с «дополнительным» отрицательным ионом азота, кислорода, хлора и др. Она не образуется с ионами, с которыми водород вступает в ковалентную связь. Энергия водородной связи приблизительно равна 0,1 эВ, т. е. на порядок меньше энергии ковалентной связи.

Образование водородной связи можно объяснить следующим образом. Электроотрицательный атом, «оттягивая» электрон от ядра атома водорода, приобретает положительный заряд, равный заряду протона. Этот протон и осуществляет связь между атомами. Из-за малого размера ядра атома водорода водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

Типичным примером водородной связи является связь между молекулами воды (рисунок 1.5). Атом кислорода одной молекулы воды и атом водорода другой молекулы образуют диполь с зарядами $+q$ и $-q$ на полюсах. Притяжение между этими зарядами приводит к возникновению водородной связи. Длина водородной связи $r_{OH} = 2,76 \text{ \AA}$ значительно больше длины ковалентной связи $H-O$ в молекуле воды ($r_0 = 0,96 \text{ \AA}$).

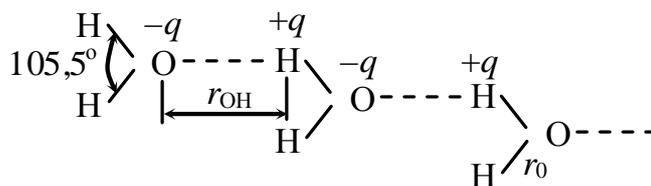


Рисунок 1.5 – Водородная связь (пунктир) между молекулами воды

Наличием водородных связей объясняется своеобразие структуры и физических свойств воды и водных растворов. Кристаллическая структура льда представляет собой тетраэдрическую сетку водородных связей, в которой имеется большое количество пустот. При плавлении льда эти пустоты частично заполняются молекулами воды, и поэтому плотность воды выше плотности льда.

Водородные связи могут быть не только межмолекулярными, но и внутримолекулярными. Внутримолекулярные водородные связи стабилизируют глобулярную структуру атомов белков; влияют на свойства древесины и бумаги, построенных из волокон целлюлозы; ответственны за уникальную структуру молекул нуклеиновых кислот, содержащихся во всех живых организмах.

На рисунке 1.6 приведены схемы основных видов межатомного взаимодействия в конденсированных телах.

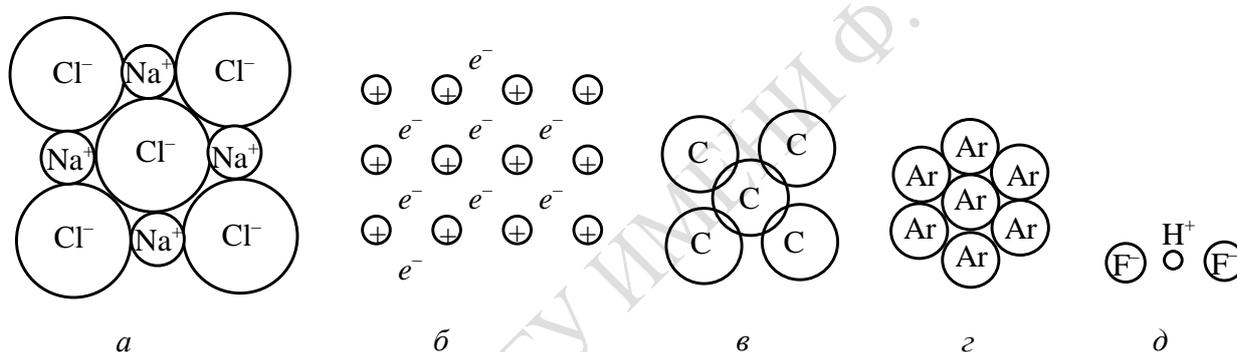


Рисунок 1.6 – Основные виды связи между атомами (ионами) в конденсированных телах: *а* – ионная связь в кристалле хлористого натрия; *б* – металлическая связь; *в* – ковалентная связь между атомами алмаза; *г* – силы Ван-дер-Ваальса между атомами аргона; *д* – водородная связь в молекуле HF₂

Химические связи классифицируют по ряду других признаков. Важнейшим из них является энергетический. Энергию связи многоатомных молекул определяют как энергию диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения. По энергетическому признаку связи подразделяют на сильные (≥ 500 кДж/моль), слабые (от 100 до 15 кДж/моль) и ван-дер-ваальсовы (≤ 5 кДж/моль). Параметрами связей являются: равновесные межъядерные расстояния (длины связей); валентные углы; частоты колебаний, отнесенные к паре связанных атомов; поляризуемость; электрический дипольный и магнитный моменты химической

связи. Значения параметров получают экспериментально, например, оценивая распределение электронной плотности рентгенографическими методами.

1.3 Особенности строения твердых тел

Твердое тело – агрегатное состояние вещества, которое характеризуется стабильностью формы и тепловым движением атомов, совершающих малые колебания около положений равновесия. Изучением свойств твердого тела занимается самостоятельная область науки – физика твердого тела, развитие которой привело к познанию фундаментальных свойств материального мира и стимулируется потребностями техники. Около половины физиков мира работают в области физики твердого тела, почти половина всех научных публикаций по физике относится к исследованию твердого тела.

В природе существует две разновидности твердых тел, различающихся по своим свойствам: кристаллические и аморфные. *Кристаллические* тела остаются твердыми, т. е. сохраняют свою форму до определенной температуры ($T_{пл}$), при которой они переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. *Аморфные* тела при нагревании размягчаются в большом температурном интервале, становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние. При охлаждении процесс идет в обратном направлении. Большинство кристаллических тел состоит из кристаллов.

Кристаллы – твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной структурой и имеющие (при равновесных условиях образования) естественную форму правильных симметричных многогранников. Присущее кристаллам регулярное расположение частиц (атомов, ионов, молекул), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях, названо *кристаллической решеткой*. Для обозначения кристаллического строения химических соединений вместо термина «кристаллическая решетка» употребляют термин «кристаллическая структура». Одним из основных свойств кристаллов является симметрия.

Симметрия – одно из фундаментальных понятий физики и естествознания. В широком смысле слова *симметрия* – это неизменность (инвариантность) объектов и явлений природы по отношению к некоторым преобразованиям в пространстве переменных величин, описывающих эти объекты и явления.

Понятие симметрии используют в кристаллографии – науке об атомно-молекулярном строении, свойствах, образовании и росте кристаллов.

Кристаллы при росте в термодинамически равновесных условиях приобретают правильную внешнюю форму в виде многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Если грани и ребра многогранников периодически повторяются, то такой кристалл обладает симметрией. Многогранник поворотом вокруг какой-либо оси, отражением в точке или плоскости может совмещаться сам с собой всеми своими точками. Операции (поворот, отражение, смещение), в результате которых объект (кристалл, геометрическая фигура) может быть совмещен сам с собой, называются *преобразованием симметрии* или *симметрическими преобразованиями*.

После преобразования симметрии части объекта, находившиеся в одном месте, совпадают с частями этого же объекта, находящимися в другом месте. Это значит, что в симметричном объекте есть подобные друг другу части – совместимые или зеркальные. В первом случае части объекта совмещаются всеми своими точками путем наложения, во втором – совмещение возможно только после предварительного отражения одной из частей в зеркале. Два объекта, являющиеся зеркальными отражениями друг друга, называются *энантиоморфными*, например, правая и левая рука, кристаллы кварца, молекулы аминокислот и др. Геометрические образы (точки, прямые линии, плоскости), относительно которых осуществляются симметрические преобразования, называют *элементами симметрии*.

Кристаллу может быть присуще не одно, а несколько преобразований симметрии. Совокупность операций симметрии данного кристалла образует *группу симметрии* G . Число операций, образующих группу G , называют *порядком группы*.

Группы симметрии классифицируют по числу n измерений пространства, в которых они определены, и по числу m измерений пространства, в которых объект периодичен (их соответственно обозначают G_m^n). Для описания кристаллов используют несколько групп симметрии, из которых важнейшими являются *пространственные* группы симметрии G_3^3 , описывающие атомную структуру кристаллов, и *точечные* группы симметрии G_0^3 , описывающие их внешнюю форму. Последние называют также кристаллографическими *классами*.

Точечные группы симметрии. Основные элементы симметрии геометрических фигур (конус, шар, цилиндр, многогранник) – поворотная *ось симметрии* (простая и зеркальная), зеркальная *плоскость симметрии*, *центр симметрии* или *центр инверсии*. Соответственно операциями точечной симметрии являются:

– поворот фигуры вокруг оси симметрии порядка N на угол $\alpha = 360^\circ/N$ (рисунок 1.7, а);

- отражение в плоскости симметрии m (зеркальное отражение, рисунок 1.7, б);
- инверсия $\bar{1}$ (симметрия относительно точки, рисунок 1.7, в);
- инверсионные повороты \bar{N} фигуры (комбинация поворота на угол $360^\circ/N$ с одновременной инверсией, рисунок 1.7, г).

Геометрически возможные сочетания операций точечной симметрии определяют ту или иную точечную группу симметрии. При преобразованиях точечной симметрии по крайней мере одна точка объекта остается неподвижной – преобразуется сама в себя. В ней пересекаются все элементы симметрии.

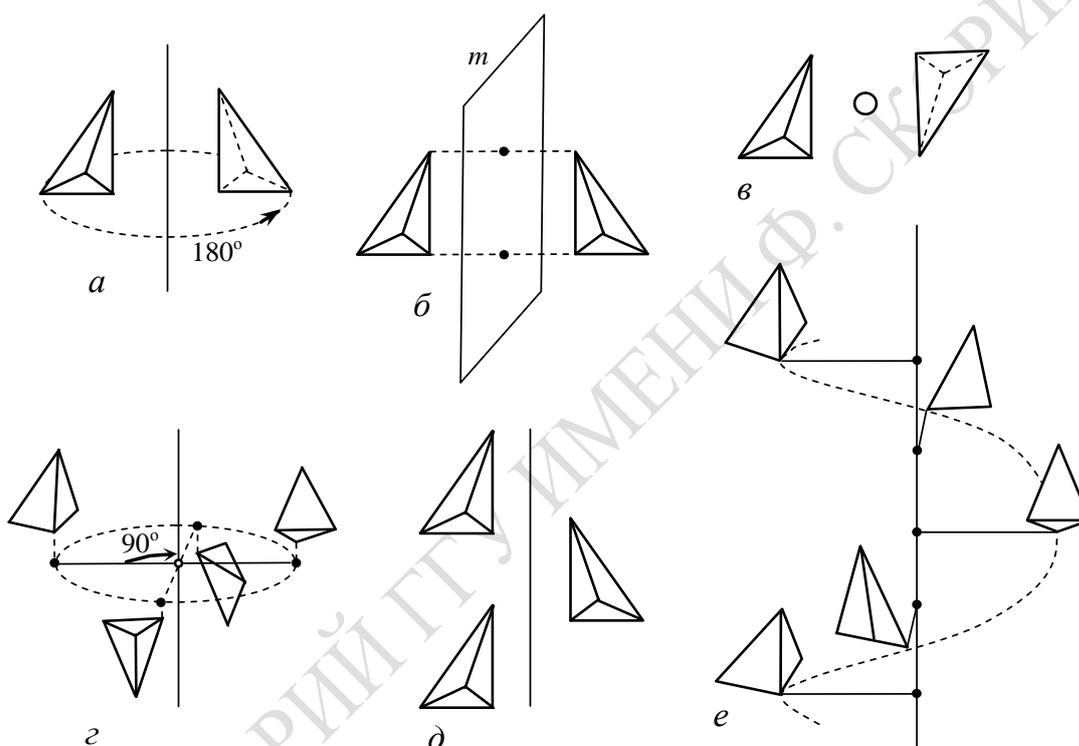


Рисунок 1.7 – Примеры операций симметрии: а – поворот; б – отражение; в – инверсия; г – инверсионный поворот 4-го порядка; д – скользящее отражение; е – винтовой поворот 4-го порядка

Число точечных групп G_0^3 бесконечно. Однако в кристаллах возможны только операции и соответственно оси симметрии до шестого порядка, кроме пятого. В кристаллической решетке не может быть оси симметрии 5-го порядка, так как с помощью пятиугольных фигур нельзя заполнить пространство без промежутков). Элементы симметрии обозначаются символами: оси 1, 2, 3, 4, 6, инверсионные оси $\bar{1}$ (она же – центр симметрии или центр инверсии), $\bar{2}$ (она же плоскость симметрии m), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Количество точечных кристаллографических групп симметрии, описывающих внешнюю форму кристаллов, ограничено – их всего 32.

Эти группы объединяют по признаку точечной симметрии формы элементарной ячейки в 7 сингоний.

Пространственные группы симметрии. Пространственную симметрию атомной структуры кристаллов описывают пространственными группами симметрии G_3^3 (их называют также федоровскими в честь обнаружившего их в 1890 г. русского кристаллографа Е. С. Федорова). Характерными для атомной структуры кристаллов операциями являются три некопланарных переноса (т. е. в непараллельных плоскостях), называемых *трансляциями*, которые задают трехмерную периодичность атомной структуры кристаллов. Сдвиг элемента атомной структуры на векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} или на вектор $\mathbf{t} = p_1\mathbf{a} + p_2\mathbf{b} + p_3\mathbf{c}$, где p_1, p_2, p_3 – любые целые числа, совмещает сдвигаемый элемент с собой и, следовательно, является операцией симметрии (так называемая *трансляционная симметрия*).

Вследствие комбинирования в решетке операций трансляций и точечной симметрии в группах G_3^3 возникают элементы симметрии с трансляционной компонентой – плоскости скользящего отражения и винтовые оси различных порядков (рисунок 1.7, *d, e*).

Существование кристаллической решетки в твердом теле объясняется тем, что равновесие сил притяжения и отталкивания между атомами, соответствующее минимуму его потенциальной энергии, достигается при условии трехмерной периодичности.

Кристалл есть однородное анизотропное тело. Однородность означает, что физические свойства кристалла одинаковы во всех его точках. Для описания кристаллической решетки нужно знать координаты центров атомов (или *узлы решетки*) в элементарной ячейке кристалла (рисунок 1.8).

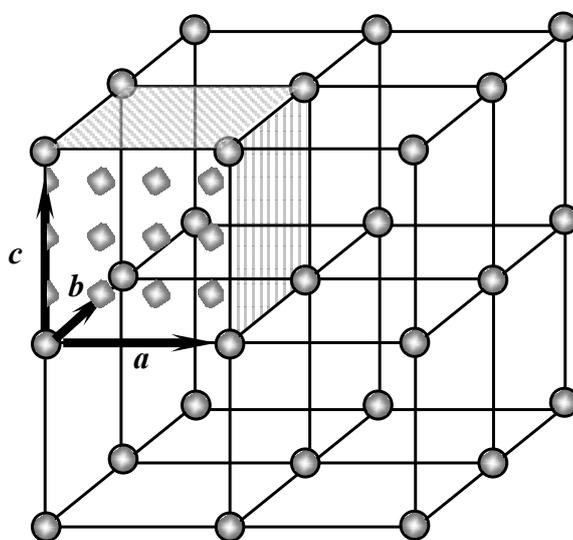


Рисунок 1.8 – Элементарная ячейка кристаллической решетки (заштрихована); кружками обозначены узлы решетки

Элементарная ячейка – часть атомной структуры кристалла, параллельными переносами которой (трансляциями) в трех измерениях можно построить всю кристаллическую решетку. Длины ребер элементарной ячейки a , b , c называют постоянными, или периодами кристаллической решетки, а в векторной форме – векторами трансляции. Элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда, её выбор определяется симметрией кристаллов.

В элементарной ячейке кристалла может размещаться от одного атома (химические элементы) до сотен (химические соединения) и миллионов атомов (белки, вирусы). Соответственно периоды кристаллических решеток составляют от нескольких десятых до 10^2 нм (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Параметры элементарных ячеек некоторых кристаллов

Тип кристаллов	Периоды кристаллической решетки, нм	Число атомов в элементарной ячейке
Химические элементы, простейшие соединения	0,5–1,0	1–10
Неорганические и простые молекулярные соединения	1,0–2,0	до сотен
Сложные органические соединения	2,0–4,0	до тысяч
Белки	до 10–30	10^3 – 10^5
Вирусы	до 200	10^6 – 10^9

По признаку точечной симметрии элементарной ячейки все кристаллы делят на семь групп, получивших название кристаллографических *сингоний*, которые различаются соотношением между длинами ребер a , b , c ячейки и углами α , β , γ между ними (рисунок 1.9):

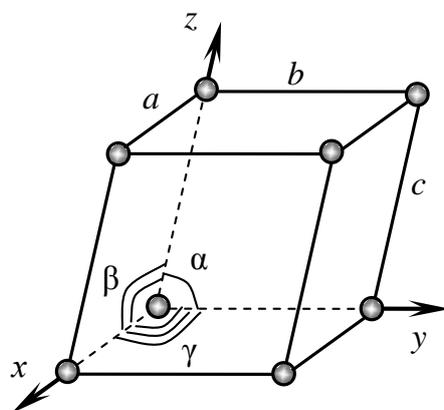


Рисунок 1.9 – Конфигурация элементарной ячейки с параметрами a , b , c , α , β , γ ; x , y , z – кристаллографическая система координат

- кубическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- тетрагональная ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- гексагональная ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$);
- тригональная ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$);
- ромбическая ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- моноклинная ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$);
- триклинная ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Каждую кристаллическую структуру можно охарактеризовать определенным набором трансляций. Разным соотношениям значений векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и взаимной ориентации основных трансляций соответствуют решетки, отличающиеся друг от друга по симметрии.

В 1848 г. швейцарский математик Браве (A. Bravais) математическим путем доказал, что существует 14 типов трехмерных геометрических фигур, характеризующих все возможные типы трансляционной симметрии кристаллической решетки (рисунок 1.10).

Различают *примитивные* решетки Браве, в которых узлы расположены только в вершинах элементарных параллелепипедов, *базоцентрированные* (узлы в вершинах и в центрах двух противоположных граней), *объемноцентрированные* (узлы в вершинах и в центре параллелепипедов) и *гранецентрированные* (узлы в вершинах и в центрах всех граней). Понятие «решетки Браве» используют при описании атомной структуры кристаллов. В простейших случаях (например, у металлов) структура кристалла описывается одной решеткой Браве. Сложную кристаллическую структуру можно описывать несколькими решетками Браве, «вдвинутыми» одна в другую. Полное описание кристаллической решетки содержит характеристику пространственной группы симметрии, параметры элементарной ячейки, координаты атомов в ячейке. В этом случае понятие «кристаллическая решетка» эквивалентно понятию атомной структуры кристалла.

Структура кристаллических твердых тел отличается от идеализированной схемы, описываемой понятием «кристаллическая решетка». Идеализацией является представление о дискретности кристаллической решетки. В действительности электронные оболочки атомов, составляющих кристаллическую решетку, перекрываются, образуя непрерывное периодическое распределение заряда с максимумами около дискретно расположенных ядер. Идеализацией является также неподвижность атомов. Атомы и молекулы кристаллической решетки колеблются около положений равновесия, а параметры колебаний зависят от взаимодействия атомов. С повышением температуры амплитуда колебаний увеличивается, что в конечном итоге приводит к разрушению кристаллической решетки и переходу твердого вещества в жидкое состояние. Кроме того, в кристаллах всегда имеются дефекты, искажающие кристаллическую решетку.

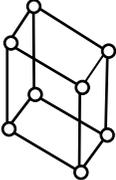
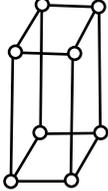
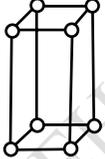
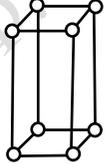
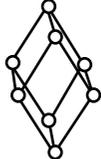
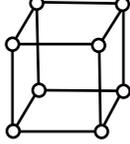
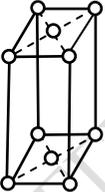
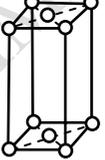
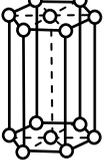
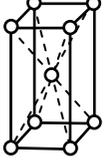
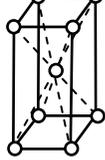
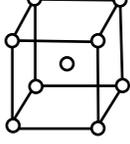
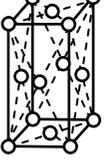
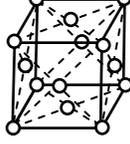
Сингония Тип решетки	Три- клинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\neq 90^\circ$	Моно- клинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Ромби- ческая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90^\circ$	Тетра- гональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90^\circ$	Три- гональная (ромбоэд- рическая) $a = b = c$	Гекса- гональная $a = b \neq c$ $\gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$	Кубичес- кая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90^\circ$
Примитивный							
Базоцентрированный							
Объемноцентрированный							
Объемноцентрированный							

Рисунок 1.10 – Трансляционные решетки Браве

1.4 Элементы зонной теории твердого тела

Зонная структура энергетического спектра электронов возникает в кристалле, образованном из N атомов, потому что каждый из них в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром. Кристалл можно трактовать как гигантскую молекулу, в которой электроны всех атомов обобществлены и которую следует рассматривать как единую квантовомеханическую систему. В ней происходят квантовые переходы между уровнями энергии атомов, из которых состоит кристалл. Эти переходы связаны с изменением энергетического состояния электронов. Электронные уровни атомов образуют энергетические зоны. Если в каждом атоме Z электронов, то полное число электронов в кристалле равно NZ , и они занимают уровни в разрешенных зонах, начиная с нижних и заполняя более высокие. Нижние зоны целиком заполнены электронами внутренних оболочек атомов.

Физические свойства кристаллов определяются в основном электронами верхних разрешенных зон. Энергетический интервал E_g (рисунок 1.11) между «дном» E_c (минимум энергии) самой верхней содержащей электроны зоны и «потолком» E_v (максимум энергии) соседней нижней целиком заполненной зоны, называется *запрещенной зоной*. Ниже по шкале энергии может быть еще несколько запрещенных и разрешенных зон. Зона, заполненная электронами частично (может стать пустой при $T = 0$ К), называется *зоной проводимости*. Самая верхняя зона, целиком заполненная электронами даже при $T = 0$ К, называется *валентной зоной*.



Рисунок 1.11 – Схема энергетических зон в диэлектриках (а), полупроводниках (б), металлах (в) и полуметаллах (г). E_F – уровень Ферми

Кристаллы, у которых нижние зоны (в том числе валентная) полностью заполнены электронами, а зона проводимости пуста, являются

диэлектриками или полупроводниками (рисунок 1.11). Вещества с широкой запрещенной зоной, разделяющей валентную зону и зону проводимости ($E_g > 2-3$ эВ), условно относят к *диэлектрикам*, а вещества с более узкой запрещенной зоной ($E_g < 2-3$ эВ) – к *полупроводникам*.

Необходимым условием электрической проводимости твердого тела является наличие в зоне проводимости свободных энергетических уровней, на которые под действием внешнего электрического поля могли бы перейти электроны. Если зона проводимости заполнена частично и содержит свободные верхние уровни, твердое тело будет проводником. *Металлы* – это кристаллы с частично заполненной зоной проводимости. Проводниками являются также *полуметаллы*, у которых имеется перекрытие зон с образованием гибридной зоны, причем нижняя зона заполнена, а верхняя пуста, но перекрывается нижней (рисунок 1.11, *г*).

Большинство металлов состоит из атомов с не полностью заполненными наружными электронными оболочками. Например, одиннадцать электронов в атоме Na распределены по состояниям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении N атомов в кристалл энергетические уровни атомов группируются в зоны. Электроны внутренних оболочек атома полностью заполняют зоны, образованные из уровней $1s$ -, $2s$ - и $2p$ - оболочек. Зону проводимости образуют электроны в $3s$ -состоянии. В ней имеется $2N$ энергетических состояний, в которых находятся N электронов из $3s$ -оболочки. Таким образом, в кристалле натрия зона проводимости заполнена лишь наполовину.

Кристаллы, составленные из атомов или ионов с полностью заполненными оболочками, обычно являются диэлектриками или полупроводниками. Например, щелочно-галогидные кристаллы типа NaCl, у которых все s -электроны катиона переходят на p -оболочку аниона, полностью заполняя ее, – диэлектрики. Однако многие из таких кристаллов в результате перекрытия зон приобретают свойства металлов. Типичный пример металла с подобной зонной структурой – магний. У каждого атома Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) в валентной оболочке имеются два электрона. В кристалле магния валентные электроны полностью заполняют $3s$ -зону. Однако эта зона перекрывается со следующей разрешенной зоной, образованной из $3p$ -уровней.

В полупроводниках при $T > 0$ К заметное число электронов перебросено в зону проводимости. При температурах, близких к абсолютному нулю, любой полупроводник становится хорошим диэлектриком. Таким образом, между металлами и диэлектриками существует принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками – только количественное. В таблице 1.4 приведены значения ширины запрещенной зоны для некоторых диэлектриков и полупроводников.

Таблица 1.4 – Ширина запрещенной зоны в кристаллах

Кристалл	Al ₂ O ₃	C (алмаз)	BN	GaAs	Si	Ge	InSb
E_g , эВ	7,0	5,2	4,6	1,43	1,08	0,66	0,17

Электронная структура атомов, образующих твердое тело, не единственный фактор, обуславливающий различие в заполнении зон. Степень заполнения энергетических зон зависит также от структуры кристалла и природы химической связи. Так, например, углерод в структуре алмаза – диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает свойствами проводника.

При $T = 0$ К уровень Ферми E_F определяет границу между заполненными и незаполненными электронными уровнями энергии. В чистых веществах – полупроводниках и диэлектриках E_F находится в запрещенной зоне, разделяющей валентную зону и зону проводимости; а в металлах и полуметаллах – в разрешенной зоне (см. рисунок 1.11). При повышении температуры в полупроводниках и диэлектриках электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, образуя пустые места в валентной зоне, называемые *дырками*. Движение носителей заряда в валентной зоне обычно описывают как движение дырок. Каждой дырке приписывают заряд и волновой вектор, равные с обратным знаком заряду и волновому вектору отсутствующего электрона.

1.5. Основные свойства материалов

К основным свойствам относятся: механические, тепловые, электрические, магнитные и технологические, а также их сопротивление коррозии.

Механические свойства материалов характеризуют возможность их использования в изделиях, эксплуатируемых при воздействии механических нагрузок. Основными показателями таких свойств служат параметры прочности и твердость. Они зависят не только от природы материалов, но и от формы, размеров и состояния поверхности образцов, а также режимов испытаний, прежде всего, от скорости нагружения, температуры, воздействия сред и других факторов.

Прочность – свойство материалов сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы образца под действием внешних нагрузок.

Предел прочности – напряжение, соответствующее максимальному (в момент разрушения образца) значению нагрузки. Отношение наибольшей силы, действующей на образец, к исходной площади его поперечного сечения называют *разрушающим напряжением* и обозначают σ_B .

Деформирование – изменение относительного расположения частиц в материале. Наиболее простые его виды – растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг. *Деформация* – изменение формы и размеров образца в результате деформирования.

Параметры деформирования – *относительное удлинение* $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ (где l_0 и l – длина образца исходная и после деформирования), *угол сдвига* – изменение прямого угла между лучами, исходящими из одной точки в образце, при его деформировании. Деформацию называют упругой, если она исчезает после снятия нагрузки, или пластической, если она не исчезает (необратима). Пластическими свойствами материалов при малых деформациях часто пренебрегают.

Предел упругости – напряжение, при котором остаточные деформации (т. е. деформации, обнаруживаемые при разгрузке образца) достигают значения, установленного техническими условиями. Обычно допуск на остаточную деформацию составляет $10^{-3} \div 10^{-2}$ %. Предел упругости σ_y ограничивает область упругих деформаций материала.

Понятие о модуле как о характеристике упругости материалов возникло при рассмотрении идеально упругих тел, деформация которых линейно зависит от напряжения. При простом растяжении (сжатии)

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1.3)$$

где E – модуль Юнга, или модуль продольной упругости, который характеризует сопротивление материалов упругой деформации (растяжению, сжатию);

ε – относительная деформация.

При сдвиге в материале по направлению сдвига и по нормали к нему действуют только касательные напряжения

$$\tau = G\gamma, \quad (1.4)$$

где G – модуль сдвига, характеризующий упругость материала при изменении формы образца, объем которого остается постоянным;

γ – угол сдвига.

При всестороннем сжатии в материале по всем направлениям действует нормальное напряжение

$$\sigma = K\Delta, \quad (1.5)$$

где K – модуль объемной упругости, который характеризует сопротивление материала изменению объема образца, не сопровождающемуся изменением его формы;

Δ – относительное объемное сжатие.

Постоянной величиной, характеризующей упругость материалов при одноосном растяжении, является *коэффициент Пуассона*:

$$\nu = |\varepsilon' | / \varepsilon, \quad (1.6)$$

где ε' – относительное поперечное сжатие;

ε – относительное продольное удлинение образца.

Твердость является механической характеристикой материалов, комплексно отражающей их прочность, пластичность, а также свойства поверхностного слоя образцов. Она выражается сопротивлением материала местному пластическому деформированию, возникающему при внедрении в образец более твердого тела – *индентора*. Вдавливание индентора в образец с последующим измерением размеров отпечатка является основным технологическим приемом при оценке твердости материалов. В зависимости от особенностей приложения нагрузки, конструкции инденторов и определения чисел твердости различают методы Бринелля, Роквелла, Виккерса, Шора. При измерении микротвердости по ГОСТ 9450–76 на поверхности образца остаются отпечатки незначительной глубины, поэтому такой метод используют, когда образцы выполнены в виде фольги, пленок, покрытий малой толщины. Метод определения пластической твердости заключается во вдавливании в образец сферического наконечника путем последовательного приложения различных нагрузок.

Коррозия – физико-химический процесс изменения свойств, повреждения структуры и разрушения материалов вследствие перехода их компонентов в химические соединения с компонентами окружающей среды. Под коррозионным повреждением понимают любой дефект структуры материала, возникший в результате коррозии. Если механические воздействия ускоряют коррозию материалов, а коррозия облегчает их механическое разрушение, имеет место *коррозионно-механическое* повреждение материалов. Потери материалов из-за коррозии и затраты на защиту от нее машин и оборудования непрерывно увеличиваются вследствие активизации производственной деятельности человека и загрязнения окружающей среды отходами производства.

Наиболее часто сопротивление материалов коррозии характеризуют с помощью параметра *коррозионной стойкости* – величины, обратной технической скорости коррозии материала в данной коррозионной системе. Условность этой характеристики заключается в том, что она относится не к материалу, а к коррозионной системе. Коррозионную стойкость материала нельзя изменить, не изменив других параметров коррозионной системы. Противокоррозионная защита – это модифицирование коррозионной системы, ведущее к снижению скорости коррозии материала.

Температурные характеристики. Основными температурными параметрами материалов являются следующие.

Жаростойкость – свойство материалов сохранять или незначительно изменять механические параметры при высоких температурах. Свойство металлов противостоять коррозионному воздействию газов при высоких температурах называют *жароупорностью*. В качестве характеристики жаростойкости легкоплавких материалов используют *температуру размягчения*.

Жаропрочность – свойство материалов длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при высоких температурах. Это важнейшая характеристика материалов, эксплуатируемых при температурах $T > 0,3 T_{пл}$. Такие условия имеют место в двигателях внутреннего сгорания, паросиловых установках, газовых турбинах, металлургических печах и др.

При низких температурах (в технике – от 0 до -269 °С) увеличивается статическая и циклическая прочность материалов, снижаются их пластичность и вязкость, повышается склонность к хрупкому разрушению. Хладноломкость – возрастание хрупкости материалов при понижении температуры. Склонность материала к хрупкому разрушению определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижении температуры.

Тепловое расширение материалов регистрируют по изменению размеров и формы образцов при изменении температуры. У газов оно обусловлено увеличением кинетической энергии частиц при нагревании, у жидкостей и твердых материалов связано с несимметричностью тепловых колебаний атомов, благодаря чему межатомные расстояния с ростом температуры увеличиваются.

Количественно тепловое расширение материалов характеризуют *температурным коэффициентом объемного расширения*:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_\xi, \quad (1.7)$$

а твердых материалов – и *температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР)*:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_\xi, \quad (1.8)$$

где Δl , ΔV и ΔT – изменения линейного размера, объема образцов и температуры (соответственно).

Индекс ξ служит для обозначения условий теплового расширения (обычно – при постоянном давлении).

Экспериментально α_v и α_l определяют методами *дилатометрии*, изучающей зависимость изменения размеров тел при воздействии внешних факторов. Специальные измерительные приборы – дилатометры – различаются устройством датчиков и чувствительностью систем регистрации размеров образцов.

Теплоемкость – отношение количества теплоты, полученной телом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному последним приращению температуры:

$$C = dQ/dT. \quad (1.9)$$

По признакам термодинамического процесса, в котором определяют теплоемкость материала, различают теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. В процессе нагревания при постоянном давлении (изобарный процесс) часть теплоты расходуется на расширение образца, а часть – на увеличение внутренней энергии материала. Теплота, сообщенная тому же образцу при постоянном объеме (изохорный процесс), расходуется только на увеличение внутренней энергии материала.

Удельная теплоемкость, [Дж/(кг·К)], – отношение теплоемкости к массе тела. Различают удельную теплоемкость при постоянном давлении (c_p) и при постоянном объеме (c_v). Отношение теплоемкости к количеству вещества называют *молярной теплоемкостью* (c_m), [Дж/(моль·К)]. Для всех веществ $c_p > c_v$, для разреженных (близких к идеальным) газов $c_{mp} - c_{mv} = R$ (где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная).

Теплопроводность – перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым в результате теплового движения и взаимодействия микрочастиц. Эта величина характеризует самопроизвольное выравнивание температуры твердых тел.

Для изотропных материалов справедлив закон Фурье, согласно которому вектор плотности теплового потока q пропорционален и противоположен по направлению градиенту температуры T :

$$q = -\lambda \text{grad}T, \quad (1.10)$$

где λ – коэффициент теплопроводности [Вт/(м·К)], зависящий от агрегатного состояния, атомно-молекулярного строения, структуры, температуры и других параметров материала.

Коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2/\text{с}$) является мерой теплоизоляционных свойств материала:

$$a^2 = \lambda / (\rho c_p), \quad (1.11)$$

где ρ – плотность;

c_p – удельная теплоемкость материала при постоянном давлении.

Технологические свойства материалов характеризуют податливость материалов технологическим воздействиям при переработке в изделия. Знание этих свойств позволяет обоснованно и рационально проектировать и осуществлять технологические процессы изготовления изделий. Основными технологическими характеристиками материалов являются обрабатываемость резанием и давлением, литейные параметры, свариваемость, склонность к деформации и короблению при тепловой обработке и др.

Обрабатываемость резанием характеризуют следующими показателями: качеством обработки материалов – шероховатостью обработанной поверхности и точностью размеров образца, стойкостью инструмента, сопротивлением резанию – скоростью и силой резания, видом стружкообразования. Значения показателей определяют при обтачивании образцов и сравнивают с параметрами материала, принятого за эталон.

Обрабатываемость давлением определяют в процессе технологических испытаний (проб) материалов на пластическую деформацию. Методы оценки обрабатываемости давлением зависят от вида материалов и технологии их переработки. Например, технологические испытания металлов *на изгиб* проводят, изгибая образцы до заданного угла (до появления первой трещины в растянутой зоне образца с фиксацией угла изгиба, до параллельности сторон или до их соприкосновения). Считают, что образец выдержал испытания, если в нем не появилось излома, расслоений, надрывов, трещин. Листы и ленты испытывают *на выдавливание* (метод Эриксона) с помощью специального пресса. В образце формируют сферическую лунку, прекращая вытяжку в момент достижения текучести материала. Результат определяют по наибольшей глубине лунки в неразрушенных образцах.

Обрабатываемость давлением порошковых материалов характеризуют их текучестью, уплотняемостью и формуемостью. Метод определения *текучести* основан на регистрации времени истечения навески порошка в процессе его самопроизвольного просыпания через калиброванное отверстие воронки. От этого параметра зависит скорость заполнения порошковыми материалами форм для обработки давлением. *Уплотняемость* порошка характеризуют зависимостью объема навески порошка от давления – диаграммой прессования. *Формуемость* – свойство

порошкового материала сохранять форму, полученную в процессе прес-сования.

Литейные характеристики материалов – совокупность технологических показателей, характеризующих формирование отливок путем заливки расплавленных материалов в литейную форму. *Жидкотекучесть* – свойство расплавленного материала заполнять литейную форму, зависит от вязкости расплава, температур расплава и литейной формы, степени смачивания расплавом стенок формы и т. д. Ее оценивают по длине заполнения расплавом прямолинейного или спирального канала в специальной литейной форме. *Усадка литейная* – уменьшение объема расплава при переходе из жидкого состояния в твердое. Практически усадку определяют как отношение соответствующих линейных размеров формы и отливки в виде безразмерного коэффициента усадки, индивидуального для каждого материала.

Свариваемость – свойство материала образовывать сварное соединение, работоспособность которого соответствует качеству основного материала, подвергнутого сварке. О свариваемости судят по результатам испытания сварных образцов и характеристикам основного материала в зоне сварного шва. Установлены правила определения следующих показателей свариваемости металлов: механических свойств сварных соединений, допускаемых режимов дуговой сварки и наплавки, качества сварных соединений и сварных швов, длительной прочности сварных соединений.

РАЗДЕЛ 1. ПРОВОДНИКИ

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВ

Проводники – вещества, хорошо проводящие электрический ток, т. е. обладающие высокой электропроводностью. К проводникам относят металлы, электролиты и плазму. В металлах носителями заряда являются квазисвободные электроны проводимости, в электролитах – положительные и отрицательные ионы, в плазме – свободные электроны и ионы. Металлы и углерод (в проводящей модификации) иногда называют проводниками первого рода, электролиты – проводниками второго рода.

2.1 Природа электропроводности металлов

Металлы представляют собой конденсированные тела, построенные из атомов, которые легко отдают электроны в процессе химических реакций. Характерные признаки металлов – высокие теплопроводность и электропроводность, которая повышается с понижением температуры. Одно из основных свойств металлов как проводников – линейная зависимость между плотностью тока и напряженностью приложенного электрического поля (закон Ома).

Удельная электропроводность металлов γ при комнатной температуре составляет 10^6 – 10^8 Ом⁻¹·м⁻¹. Электропроводность металлов сильно зависит от температуры. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ металлов (где $\rho = 1/\gamma$) показана на рисунке 2.1. В области высоких температур зависимость $\rho(T)$ – линейная, а вблизи абсолютного нуля ρ не зависит от T .

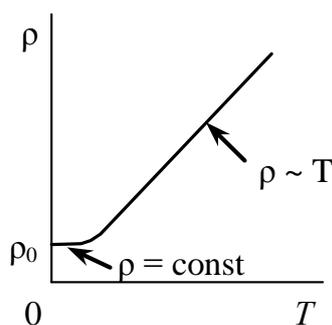


Рисунок 2.1 – Температурная зависимость удельного сопротивления металла

Носителями заряда в металлах являются электроны проводимости, обладающие высокой подвижностью. Согласно квантовомеханическим представлениям, в идеальном кристалле электроны проводимости при отсутствии тепловых колебаний не встречают сопротивления на своем пути. Существование у металлов электрического сопротивления – результат нарушения периодичности кристаллической решетки. Эти нарушения связаны как с тепловым движением атомов, так и с наличием дефектов в кристаллах – примесных атомов, вакансий, дислокаций и др. На колебаниях атомов и на дефектах происходит рассеяние электронов. Мерой рассеяния служит *пробег* или *длина l свободного пробега* электронов – среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями электронов с дефектами. Длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать $l \sim 10^{-6}$ см, т. е. составлять сотни межатомных расстояний.

Зависимость γ (или удельного сопротивления ρ) от температуры обусловлена зависимостью l от T . С понижением T пробег l растет, достигая в сверхчистых (специально очищенных) образцах значений 0,1–1 см. Соответственно возрастает проводимость.

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

$$\alpha_\rho = 1/\rho \cdot d\rho/dT \quad [K^{-1}].$$

Положительный знак α_ρ соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры. Величина α_ρ также является функцией температуры. В области линейной зависимости $\rho(T)$ на рисунке 2.1 справедливо выражение:

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

где ρ_0 и α_ρ – удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления, отнесенные к началу температурного диапазона, т. е. температуре T_0 ;

ρ – удельное сопротивление при температуре T .

Согласно экспериментальным данным большинство металлов имеют при комнатной температуре $\alpha_\rho \approx 0,004 K^{-1}$. Несколько большими значениями α_ρ характеризуются ферромагнитные металлы.

На практике при измерении α_ρ часто бывает полезной следующая формула:

$$\alpha_\rho = \alpha_R + \alpha_M,$$

где α_R – температурный коэффициент сопротивления данного резистора;

α_M – температурный коэффициент линейного расширения материала.

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

Согласно эмпирическому *правилу Маттиссенна* (немецкий физик L. Matthiessen, 1864 г.) общее сопротивление кристаллического металлического образца $\rho(T)$ есть сумма сопротивления $\rho_\phi(T)$, обусловленного рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях решетки (фононах), и сопротивления ρ_0 , обусловленного рассеянием электронов на дефектах решетки:

$$\rho(T) = \rho_\phi(T) + \rho_0. \quad (2.1)$$

Величина ρ_ϕ обращается в нуль при $T = 0$ К, а ρ_0 определяет так называемое *остаточное сопротивление* металла при $T = 0$ К (рисунок 2.1).

Температура Дебая разделяет область высоких температур, в которых колебания кристаллической решетки можно описывать классической теорией, и область низких температур, где становятся существенными квантовомеханические эффекты. При температурах, значительно превышающих температуру Дебая θ_D , сопротивление ρ зависит главным образом от колебаний атомов и возрастает с температурой линейно:

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha_p T). \quad (2.2)$$

При низких температурах ($T \ll \theta_D$) значения ρ соответствуют приближенной формуле:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT^5, \quad (2.3)$$

где A и B – величины, не зависящие от T .

Слагаемое BT^5 связано с электрон-фононным рассеянием, поэтому при снижении температуры оно быстро стремится к нулю. Это позволяет в ряде случаев выделить в зависимости $\rho(T)$ вклад электрон-электронного рассеяния, который пропорционален T^2 . На рисунке 2.2 точки соответствуют измеренным значениям ρ за вычетом остаточного сопротивления $\rho_0 = 8,8 \cdot 10^{-10}$ Ом·см. Сплошная линия – график зависимости $AT^2 + BT^5$, характеризующей суммарный вклад электрон-электронного (AT^2) и электрон-фононного (BT^5) рассеяния.

У большинства металлов при $T \rightarrow 0$ К наблюдается полное исчезновение электрического сопротивления – переход в сверхпроводящее состояние.

Рисунок 2.2 – Температурная зависимость удельного сопротивления меди в области температур, близких к абсолютному нулю.

Многие из упомянутых выше свойств металлов (высокая электропроводность, соответствие закону Ома и ряд других) объясняла классическая теория металлов или *теория свободных электронов Друде* (P. Drude, немецкий физик, 1900 г.). Согласно этой теории металл состоит из свободных электронов (электронный газ) и тяжелых положительных ионов, которые считают неподвижными. В отсутствие внешнего поля электроны движутся прямолинейно с постоянной скоростью. Это движение прерывается их столкновениями с ионами и между собой, но в промежутках между столкновениями взаимодействие электронов с ионами и между собой не учитывается. Во внешних полях движение электрона подчиняется классическим (ньютоновским) уравнениям, в которых действие столкновений представляют как некоторую силу трения, пропорциональную скорости направленного движения электрона v . Ее определяют из уравнения

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v = eE, \quad (2.4)$$

где e и m – заряд и масса электрона;

E – напряженность электрического поля;

τ – время свободного пробега электрона.

Решение этого уравнения с начальным условием $v(0) = 0$ позволяет найти плотность тока

$$\mathbf{j}(t) = env(t),$$

зависящую от внешнего поля (n – концентрация свободных электронов).

Теория Друде качественно объясняет ряд кинетических явлений – статическую и высокочастотную проводимость металлов, закон Ома, эффект Холла. В частности, из теории Друде следует закон Ома ($\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E}$), где проводимость γ связана со временем пробега электрона τ соотношением:

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.5)$$

Из этой формулы можно определить τ по измеренным значениям γ . При комнатной температуре $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ с.

Высокочастотную проводимость металлов можно вычислить по формуле Друде:

$$\gamma(\omega) = \gamma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.6)$$

где ω – частота электрического поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$;

γ_0 – статическая проводимость, определяемая по формуле (2.5).

Согласно теории Друде, в результате рассеяния свободных электронов (главным образом на ионах) возникает трение электронов, которое характеризуется коэффициентом m/τ при скорости v в формуле (2.4).

Однако теория металлов Друде не могла объяснить ряд экспериментальных фактов: 1) длина свободного пробега l электронов превосходит в сотни раз расстояние между ионами; 2) знак постоянной Холла может быть как отрицательным, так и положительным; 3) зависимость сопротивления многих металлов от внешнего магнитного поля и др.

Упомянутые факты удалось объяснить на основе квантовой механики, в частности, зонной теории твердых тел. В зонной теории отказываются от приближения свободных электронов и учитывают их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки. Электрон считают «блоховским», а функция Блоха для электронов представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки. Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания, а электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Нарушения идеальной периодичности в кристалле приводят к тому, что функция Блоха не удовлетворяет уравнению Шрёдингера и электрон испытывает рассеяние, т. е. изменяет направление движения. Длина свободного пробега становится конечной, что обуславливает конечное значение проводимости или удельного сопротивления металла. Нарушения периодичности решетки могут

быть вызваны примесями, дефектами кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (фононами).

Несмотря на недостатки теории металлов Друде, ее применяют для описания высокочастотных и магнитооптических свойств металлов и полупроводников. Это связано с тем, что формула Друде (2.6) может быть выведена и на основании квантовых представлений о движении электронов в кристаллах. В этом случае ряд величин, входящих в выражения (2.5) и (2.6), приобретают смысл, отличающийся от того, который им придавал Друде: масса m заменяется эффективной массой электрона m^* , а время свободного пробега τ определяется столкновениями не с периодически расположенными ионами кристаллической решетки, а с нерегулярностями, присущими каждому кристаллу (дефекты решетки, фононы и др.).

2.2 Работа выхода

Электроны проводимости в металле находятся в беспорядочном движении. Наиболее быстро движущиеся электроны, обладающие достаточно большой кинетической энергией, могут вырываться из металла в окружающее пространство. При этом они совершают работу как против сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникающего в металле в результате их вылета, так и против сил отталкивания со стороны ранее вылетевших электронов, образующих вблизи поверхности проводника электронное «облако». Между электронным газом, в металле и электронным «облаком» устанавливается динамическое равновесие. Работу, которую нужно совершить для удаления электрона из металла в вакуум, называют *работой выхода*. Она равна $A = e\phi$, где e – заряд электрона, ϕ – потенциал выхода. Работа выхода производится электронами за счет уменьшения их кинетической энергии. Поэтому понятно, что медленно движущиеся электроны вырываться из металла не могут.

Работа выхода зависит от химической природы металла и состояния его поверхности; загрязнения, следы влаги и пр. изменяют ее величину. Для чистых металлов работа выхода колеблется в пределах нескольких электронвольт ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Электрон проводимости может вылететь из какого-либо металла в том случае, если его энергия E_i превышает работу выхода A электрона из металла. Явление испускания электронов нагретыми металлами называется *термоэлектронной эмиссией*.

Концентрация n_0 электронов проводимости в металле весьма велика; их тепловые скорости при данной температуре различны и распределены,

по классическим представлениям, в соответствии с законом Максвелла. Это означает, что даже при средних температурах в металле имеется достаточно большое число электронов проводимости, способных совершить работу выхода и вылететь из металла. При этом работа выхода равна убыли кинетической энергии электронов:

$$A = e\varphi = \frac{mv_1^2}{2} - \frac{mv_2^2}{2},$$

где m , e – соответственно масса и заряд электрона;

v_1 и v_2 – скорости электрона до и после выхода из металла.

При обычных (комнатных) температурах количество электронов, имеющих скорость, достаточную для вылета, очень невелика. Существуют несколько способов сообщения электронам дополнительной энергии, необходимой для удаления их из металла: нагревание проводника (термоэлектронная эмиссия); облучение металлов видимым и ультрафиолетовым светом (фотоэлектронная эмиссия); воздействие ускоряющего внешнего электрического поля (автоэлектронная, или холодная эмиссия); бомбардировка металла электронами или ионами.

Для того чтобы получить значительный поток электронов, так называемый эмиттер (источник электронов) нагревают до температур порядка 2000÷2500 К.

2.3 Термоэлектрические явления

Термоэлектрические явления – это явления прямого преобразования теплоты в электричество в твердых или жидких проводниках, а также обратные явления прямого нагревания и охлаждения спаев двух проводников проходящим током. Они обусловлены связью между тепловыми и электрическими процессами в проводниках (полупроводниках). К термоэлектрическим явлениям относятся термоэлектрический эффект Зеебека и электротермические эффекты Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека состоит в том, что в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников, возникает электродвижущая сила (*термо-ЭДС*), если места контактов поддерживают при разных температурах (рисунок 2.3). Разность температур в соединениях проводников A и B вызывает появление тока в замкнутой цепи. Направление тока зависит от того, для какого из проводников удельная термо-ЭДС больше по абсолютной величине. Сила тока зависит от разности температур ($T_{гор} - T_{хол}$), удельных термо-ЭДС обоих проводников и от их удельных

сопротивлений. Эффект Зеебека характеризуется дифференциальным коэффициентом термо-ЭДС α_T .

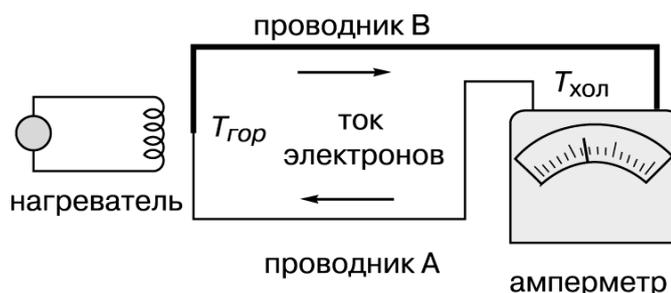


Рисунок 2.3 – Термоэлектрический эффект Зеебека

Эффект Пельтье является эффектом, обратным явлению Зеебека (рисунок 2.4). При протекании тока в цепи из различных проводников в местах контактов, в дополнение к теплоте Джоуля, выделяется или поглощается, в зависимости от направления тока в цепи, некоторое количество теплоты $Q_{\text{П}}$, пропорциональное протекающему через контакт количеству электричества (то есть силе тока I и времени t): $Q_{\text{П}} = \Pi It$, где Π – коэффициент Пельтье.

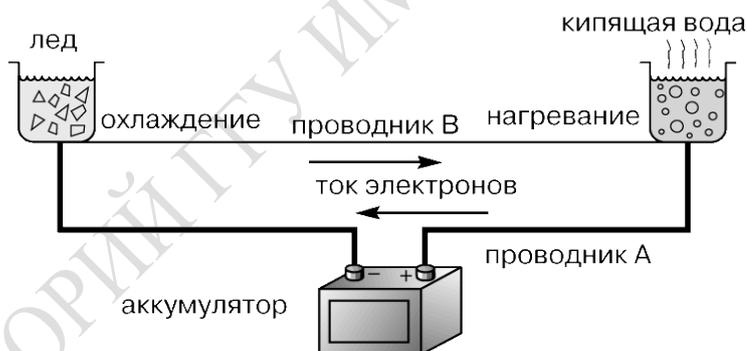


Рисунок 2.4 – Электротермический эффект Пельтье

Эффект Томсона заключается в выделении дополнительного количества тепла Q_T в однородном проводнике при одновременном действии проходящего тока и градиента температур. При пропускании тока через проводник, нагреваемый в средней точке (рисунок 2.5), один его конец немного нагревается, а другой слегка охлаждается. Какой именно нагревается, а какой охлаждается – зависит от направления тока в цепи. Количество выделенного тепла пропорционально коэффициенту Томсона. Этот эффект был предсказан У. Томсоном (Кельвином) на основании выведенного им термодинамического соотношения между коэффициентами Пельтье и Зеебека.



Рисунок 2.5 – Электротермический эффект Томсона

Все три термоэлектрических коэффициента, зависящие от параметров спаев и от свойств самих материалов, – дифференциальный коэффициент термоЭДС α_T , коэффициент Пельтье Π и коэффициент Томсона τ – связаны между собой соотношением Кельвина:

$$\alpha_T = \Pi/\tau.$$

Таким образом, к термоэлектрическим явлениям относятся три взаимосвязанных эффекта, характеризующиеся соответствующими коэффициентами, различающимися для разных материалов. Причина всех термоэлектрических явлений заключается в нарушении теплового равновесия в потоке носителей заряда, то есть в отличии средней энергии электронов в потоке от энергии Ферми. Абсолютные значения всех термоэлектрических коэффициентов растут с уменьшением концентрации носителей; поэтому в полупроводниках они в десятки и сотни раз больше, чем в металлах и сплавах. Именно поэтому термоэлектрические полупроводниковые материалы нашли в настоящее время широкое применение для создания различных приборов, принцип действия которых основан на термоэлектрических эффектах.

Термоэлектрические явления широко используются для создания термоэлектрических измерительных приборов, а также термоэлектрических генераторов и холодильников. Термоэлектрические генераторы и холодильники являются устройствами непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую или переноса тепла между спаями в термоэлектрических материалах при прохождении электрического тока. Перспективно сочетание термоэлектрических преобразователей с компактными, мощными и относительно дешевыми источниками тепла. Термоэлектрические приборы обладают принципиальными преимуществами перед обычными механическими системами: отсутствием движущихся частей, бесшумностью работы, компактностью, легкостью регулировки, малой инерционностью.

Термопара. Эффект Зеебека лежит в основе применения термопары – устройства для измерения температуры, которое имеет важное практическое значение. Если термоэлектрические свойства данной пары проводников известны и один из спаев (скажем, с температурой T_1 на рисунке 2.6) поддерживается при точно известной температуре (например, точке замерзания воды 0°C), то термо-ЭДС пропорциональна температуре T_2 другого спая. Знак термо-ЭДС зависит от того, для какого из проводников больше по абсолютной величине удельная термо-ЭДС. Величина термо-ЭДС термопары зависит от разности температур и от удельных термо-ЭДС обоих проводников. Термо-ЭДС металлической термопары при разности температур на ее концах, равной 100°C , – величина порядка 1 мВ.

Термопарами из платины и платино-родиевого сплава измеряют температуру от 0 до 1700°C , из меди и многокомпонентного сплава константана – от -160 до $+380^\circ\text{C}$, а из золота (с очень малыми добавками железа) и многокомпонентного сплава хромеля – до значений, лишь на доли градуса превышающих абсолютный нуль (0 К, или $-273,16^\circ\text{C}$).

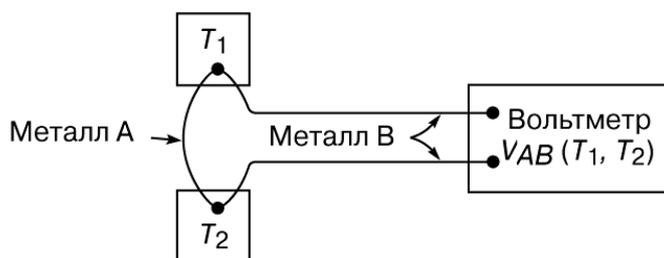


Рисунок 2.6 – Схема термопары (измерительный преобразователь температуры)

Чтобы повысить чувствительность измерительного преобразователя температуры, можно соединить несколько термопар последовательно (рисунок 2.7). Получится термобатарея, в которой один конец всех термопар находится при температуре T_1 , а другой – при температуре T_2 . Термо-ЭДС батареи равна сумме термо-ЭДС отдельных термопар.

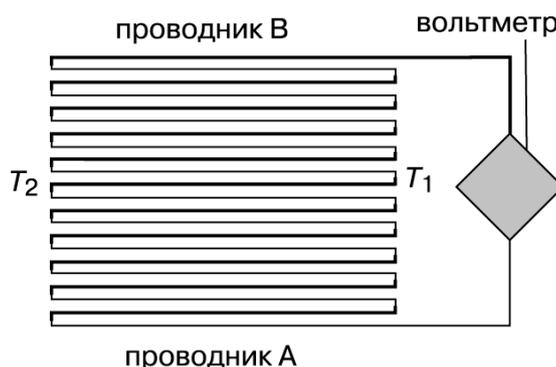


Рисунок 2.7 – Термобатарея

Поскольку термопары и их спаи могут быть выполнены небольшими по размерам и их удобно использовать в самых разных условиях, они нашли широкое применение в устройствах для измерения, регистрации и регулирования температуры.

Термоэлектрические свойства металлов. Эффект Зеебека обычно легче других термоэлектрических эффектов поддается надежным измерениям. Поэтому его обычно используют для измерения термоэлектрических коэффициентов неизвестных материалов. Поскольку термо-ЭДС определяется свойствами обеих ветвей термопары, одна ветвь должна быть из некоего «опорного» материала, для которого известна удельная термо-ЭДС (т. е. термо-ЭДС на один градус разности температур). Если одна ветвь термопары находится в сверхпроводящем состоянии, то ее удельная термо-ЭДС равна нулю, термо-ЭДС термопары определяется величиной удельной термо-ЭДС другой ветви. Таким образом, сверхпроводник – идеальный «опорный» материал для измерения удельной термо-ЭДС неизвестных материалов. До 1986 г. самая высокая температура, при которой металл можно было поддерживать в сверхпроводящем состоянии, составляла лишь 10 К ($-263\text{ }^{\circ}\text{C}$). В настоящее время сверхпроводники можно использовать приблизительно до 100 К ($-173\text{ }^{\circ}\text{C}$). При более высоких температурах приходится проводить измерения с несверхпроводящими опорными материалами. До комнатной и несколько более высоких температур опорным материалом обычно служит свинец, а при еще более высоких – золото и платина.

Эффект Зеебека в металлах имеет две составляющие – одна из них связана с диффузией электронов, а другая обусловлена их фононным увлечением. Диффузия электронов вызывается тем, что при нагревании металлического проводника с одного конца на этом конце оказывается много электронов с высокой кинетической энергией, а на другом – мало. Электроны с высокой энергией диффундируют в сторону холодного конца до тех пор, пока дальнейшей диффузии не воспрепятствует отталкивание со стороны избыточного отрицательного заряда накопившихся здесь электронов. Этим накоплением заряда и определяется компонента термо-ЭДС, связанная с диффузией электронов.

Компонента, связанная с фононным увлечением, возникает по той причине, что при нагревании одного конца проводника на этом конце повышается энергия тепловых колебаний атомов. Колебания распространяются в сторону более холодного конца, и в этом движении атомы, сталкиваясь с электронами, передают им часть своей повышенной энергии и увлекают их в направлении распространения фононов – колебаний кристаллической решетки. Соответствующим накоплением заряда определяется вторая компонента термо-ЭДС.

Оба процесса (диффузия электронов и их фононное увлечение) обычно приводят к накоплению электронов на холодном конце проводника. В этом случае удельная термо-ЭДС по определению считается отрицательной. Но в некоторых случаях из-за сложного распределения числа электронов с разной энергией в данном металле и из-за сложных закономерностей рассеяния электронов и колеблющихся атомов в столкновениях с другими электронами и атомами электроны накапливаются на нагреваемом конце, и удельная термо-ЭДС оказывается положительной. Наибольшие термо-ЭДС характерны для термопар, составленных из металлов с удельными термо-ЭДС противоположного знака. В этом случае электроны в обоих металлах движутся в одном и том же направлении.

2.4 Сверхпроводимость

Свойство многих проводников, состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже определенной *критической температуры* T_k , характерной для данного вещества, названо сверхпроводимостью.

Скачкообразное исчезновение сопротивления ртути при $T_k = 4,15$ К впервые наблюдал голландский физик Х. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Как выяснилось впоследствии, сверхпроводящее состояние при низких температурах свойственно примерно половине металлических элементов, большому числу металлических соединений, ряду полупроводников и оксидов. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у огромного числа сплавов и соединений. Измеренные значения T_k для металлов лежат в интервале температур от нескольких тысячных долей Кельвина до 10 К. Долгое время самым высокотемпературным сверхпроводником ($T_k = 23,4$ К) считали сплав NbGe. В 1986–88 гг. сверхпроводящий переход при $T_k \approx 120$ К был обнаружен в оксидных системах типа $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$. К 2000 г. в литературе появились сообщения об обнаружении сверхпроводников с $T_k = 180$ и даже 240 К.

Величина сопротивления металла в сверхпроводящем состоянии меньше 10^{-22} Ом·м (для сравнения, сопротивление несверхпроводящих чистых образцов Cu или Ag составляет около 10^{-11} Ом·м при температуре жидкого гелия). Сверхпроводящее состояние – особое физическое состояние вещества, не соответствующее модели «идеального» проводника с исчезающе малым сопротивлением (рисунок 2.8).

В 1933 г. немецкие физики Ф. В. Мейснер (F. W. Meissner) и Р. Оксенфельд (R. Ochsenfeld) на образцах олова и свинца установили, что слабое магнитное поле не проникает вглубь сверхпроводника, т. е. при $T < T_k$

магнитный поток «выталкивается» из проводника. Таким образом было показано, что в сверхпроводящем состоянии проводники становятся *идеальными диамагнетиками*. Идеальный диамагнетизм присущ всем сверхпроводникам при $T < T_k$. Явление, заключающееся в том, что внутри сверхпроводника магнитная индукция равна нулю, получило название *эффекта Мейснера*.

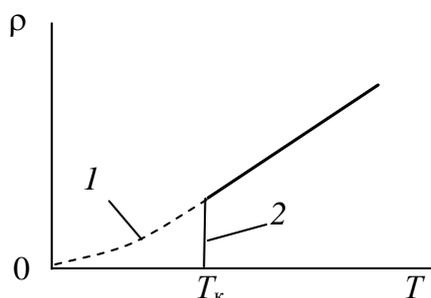


Рисунок 2.8 – Ожидаемая зависимость удельного сопротивления от температуры для «идеального» металла (1) и исчезновение сопротивления при низких температурах у сверхпроводника (2)

Исчезновение магнитного поля внутри сверхпроводника при его охлаждении ниже T_k во внешнем магнитном поле связано с появлением в образце поверхностных токов, которые создают внутри него магнитное поле, равное по величине и противоположное по знаку внешнему полю. Результатом является полная компенсация магнитного поля внутри образца. Магнитное поле проникает только в тонкий ($\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ мм) поверхностный слой сверхпроводника. Именно в этом слое текут поверхностные экранирующие токи, а также токи, создаваемые внешним источником.

«Выталкивание» магнитного поля из сверхпроводника наблюдается только в слабых полях. Сверхпроводящее состояние разрушается, если напряженность внешнего магнитного поля превышает некоторую величину H_k , называемую *критическим магнитным полем*. Эта величина уменьшается от значения H_{k0} при $T = 0$ К до нуля при $T = T_k$ (рисунок 2.9, а).

Экспериментально установлено, что напряженность критического магнитного поля сверхпроводников уменьшается с ростом температуры в соответствии с выражением:

$$H_k(T) = H_{k0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right]. \quad (2.7)$$

Значения H_{k0} для металлических сверхпроводников лежат в интервале от нескольких десятых до нескольких единиц ампер на метр.

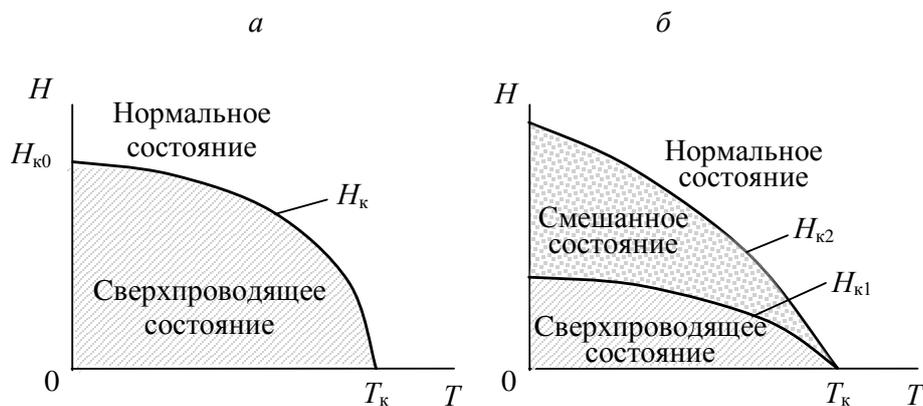


Рисунок 2.9 – Зависимость критического магнитного поля от температуры сверхпроводника 1-го (а) и 2-го (б) рода

В достаточно сильных магнитных полях свойства сверхпроводников не одинаковы, поэтому их подразделяют на две группы – сверхпроводники первого и второго рода.

В *сверхпроводники первого рода* магнитное поле не проникает до тех пор, пока его напряженность не превысит критическое значение $H_k(T)$. При $H > H_k$ весь образец возвращается в нормальное (несверхпроводящее) состояние и магнитное поле проникает в него (рисунок 2.10, а). В *сверхпроводниках второго рода* существует два критических поля $H_{k1}(T)$ и $H_{k2}(T)$, рисунок 2.9, б. При напряженности поля, меньшей нижнего критического значения H_{k1} , магнитный поток не проникает в образец. Если магнитное поле превышает верхнее критическое значение H_{k2} , образец переходит в нормальное состояние и поле полностью проникает в образец. В интервале полей $H_{k1} < H < H_{k2}$ возникает так называемое *смешанное состояние*, для которого характерно частичное проникновение магнитного потока в образец (рисунок 2.10, б). В образце образуется сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей.

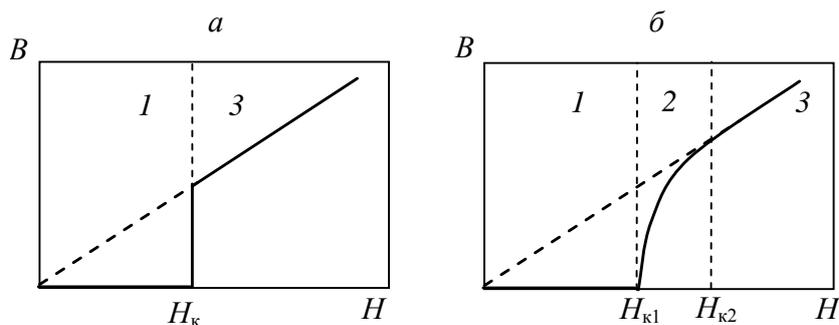


Рисунок 2.10 – Зависимость магнитной индукции B внутри сверхпроводника 1-го рода (а) и 2-го рода (б) от напряженности H внешнего магнитного поля: 1 – сверхпроводящее, 2 – смешанное, 3 – нормальное состояние

Природа сверхпроводимости была выяснена в 1957 г. (лишь через 46 лет после открытия этого явления) американским физиком-теоретиком Л. Купером. Согласно *эффекту Купера*, к сверхпроводимости металла приводит объединение электронов проводимости в пары. На основе этого эффекта американские физики Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер сформулировали микроскопическую теорию сверхпроводимости (модель БКШ). За ее создание они в 1972 г. были удостоены Нобелевской премии.

Согласно эффекту Купера, два электрона с противоположными спинами, в результате притяжения, вызванного колебаниями кристаллической решетки (т. е. обмениваясь фононами), могут образовать связанное состояние – *куперовскую пару*. Заряд такой пары (квазичастицы) равен $2e$, ее спин равен нулю, т. е. является целочисленным, поэтому куперовскую пару относят к бозонам. Бозоны, в отличие от фермионов, могут находиться в состоянии с одним и тем же импульсом (или энергией). При достаточно низкой температуре происходит фазовый переход квантового газа, состоящего из бозонов, в состояние с нулевым импульсом, т. е. в *бозе-конденсат*. Плавление такого конденсата приводит к сверхтекучести системы (например, жидкого гелия ^4He). Сверхпроводимость имеет родственную природу со сверхтекучестью и представляет собой «сверхтекучесть» куперовских электронных пар, образовавшихся в металле.

Сверхпроводники первого рода утрачивают сверхпроводимость скачком (фазовый переход I-го рода) при достижении соответствующей данному магнитному полю критической температуры $T_k(H)$ либо при повышении напряженности внешнего поля до критического значения $H_k(T)$. Критическое поле имеет простое термодинамическое истолкование: оно определяет разность удельных (на единицу объема) свободных энергий сверхпроводящей ψ_c и нормальной ψ_n фаз:

$$\psi_n - \psi_c = H_k^2 / 8\pi. \quad (2.8)$$

По измеренной зависимости $H_k(T)$ с помощью формулы (2.8) могут быть рассчитаны все термодинамические характеристики сверхпроводника первого рода. В частности, удельная теплота фазового перехода в сверхпроводящее состояние

$$Q = T(S_n - S_c) = -T \frac{\partial(\psi_n - \psi_c)}{\partial T} = -T \frac{H_k}{4\pi} \cdot \frac{\partial H_k}{\partial T},$$

где S_n и S_c – удельные энтропии соответствующих фаз.

Скачок удельной теплоемкости при $T = T_k$ равен

$$\Delta C = C_c - C_H = \frac{T_k}{4\pi} \left(\frac{\partial H_k}{\partial T} \right)^2.$$

Согласно модели БКШ, критическое поле связано с критической температурой соотношением:

$$H_{k0} = 1,41 T_k \sqrt{p_F^2 / (v_F \hbar^3)},$$

(где p_F и v_F – импульс и скорость электрона вблизи уровня Ферми), а его температурная зависимость в предельных случаях имеет вид:

$$H_k(T) = H_{k0} \cdot \begin{cases} 1 - 1,06(T/T_k)^2, & T \ll T_k \\ 1,73(1 - T/T_k), & T_k - T \ll T_k \end{cases}.$$

Обе последние формулы близки к эмпирическому соотношению (2.7), которое хорошо описывает экспериментальные данные (рисунок 2.9, а).

Сила притяжения между электронами, приводящая к образованию куперовских пар, зависит от многих факторов. Тем не менее, у всех известных сверхпроводников эти силы определяются взаимодействием электронов с фононами. Развитие теории сверхпроводимости стимулировало поиски других механизмов реализации этого явления в конденсированных телах. Особое внимание уделено так называемым нитевидным, слоистым и сэндвичевым структурам, обладающим экситонной проводимостью, в которых можно ожидать более интенсивного притяжения между электронами, чем в обычных сверхпроводниках, а следовательно – и более высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Практическое применение сверхпроводимости непрерывно расширяется. На использовании свойств сверхпроводников основан принцип действия сверхпроводящих магнитов, магнитометров, резонаторов, элементов ЭВМ и др. Перспективы применения эффекта сверхпроводимости связаны с разработкой высокотемпературных сверхпроводников ($T_k \sim 300\text{K}$), которые могли бы совершить переворот в технике.

Эффект Джозефсона. Протекание сверхпроводящего тока возможно через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника (так называемый *джозефсоновский контакт*). Этот эффект, предсказанный английским физиком, Нобелевским лауреатом (1973 г.) Б. Джозефсоном (B. Josephson) в 1962 г., был экспериментально обнаружен в 1963 г. Электроны проводимости проходят через диэлектрик (например, пленку оксида металла толщиной порядка 10^{-9} м) благодаря туннельному эффекту. Если ток через контакт не превышает критического

значения I_k , то падение напряжения на контакте отсутствует (*стационарный эффект Джозефсона*). Если пропускать ток, больший критического, то на контакте возникает падение напряжения и он излучает электромагнитные волны (*нестационарный эффект Джозефсона*). Частота излучения ν связана с падением напряжения U соотношением

$$\nu = 2eU/h, \quad (2.9)$$

где e – заряд электрона;

h – постоянная Планка.

Излучение вызвано тем, что куперовские пары, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт Джозефсона приобретают избыточную по отношению к основному состоянию энергию $2eU$. Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние – это излучить квант электромагнитной энергии $h\nu = 2eU$. Таким образом, переменное электромагнитное поле, а значит и переменный ток через контакт, возникают под действием постоянного электрического поля (приложенного напряжения U).

Согласно модели БКШ, куперовские пары электронов характеризуются единой волновой функцией, фаза φ которой плавно меняется. Иными словами, имеет место фазовая когерентность сверхпроводящих электронов (колебания называются когерентными, если разность их фаз остается постоянной или закономерно изменяется во времени и при сложении колебаний определяет амплитуду суммарного колебания). При прохождении сверхпроводящих электронов через несверхпроводящую диэлектрическую прослойку фазовая когерентность частично нарушается и происходит скачок фазы $\delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, где φ_2 и φ_1 – фазы волновой функции в сверхпроводниках по обе стороны от прослойки. Согласно квантовомеханическим представлениям, ток, протекающий через прослойку, должен быть пропорционален разности фаз:

$$I = I_k \sin \delta\varphi. \quad (2.10)$$

Экспериментальное обнаружение этого тока доказывает, что в природе существуют макроскопические явления, непосредственно определяемые фазой волновой функции электрона. Из формулы (2.10) видно, что ток через джозефсоновский контакт не может превысить I_k .

Величина I_k и механизм прохождения электронов через прослойку зависят от электрических свойств материала прослойки (диэлектрик, полупроводник, металл в нормальном состоянии). Типичный пример джозефсоновского контакта – *туннельный контакт*, состоящий из двух металлических электродов – одинаковых или различных пленочных

сверхпроводников, разделенных очень тонким слоем ($\sim 10\div 20 \text{ \AA}$) диэлектрика, например, оксидом металла одного из электродов.

На рисунке 2.11 приведена типичная вольтамперная характеристика туннельного контакта одинаковых сверхпроводников. При $I = I_k$ происходит переход из стационарного в нестационарный режим. При последующем уменьшении тока нестационарный режим может сохраняться даже при значениях тока, значительно меньших критического, т. е. в туннельном контакте проявляется гистерезис.



Рисунок 2.11 – Вольтамперная характеристика туннельного контакта Sn–Sn при температуре 1,4 К. Прослойка – пленка оксида олова; стрелками показано направление изменения напряжения

При нестационарном эффекте Джозефсона разность фаз на контакте зависит от времени:

$$\hbar = \frac{d\delta\varphi}{\partial t} = 2eU . \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) является следствием уравнения Шрёдингера для волновой функции пары сверхпроводящих электронов при наличии постоянного потенциала U и не связано с существованием прослойки между двумя сверхпроводниками, т. е. имеет общий характер. Соотношения (2.9) и (2.11) называют соотношениями Джозефсона.

Кроме туннельного контакта эффект Джозефсона наблюдается в структурах, где между сверхпроводниками находится тонкий слой полупроводника или металла в нормальном состоянии. Такие системы, как и джозефсоновский контакт, называют *слабосвязанными сверхпроводниками*.

Эффект Джозефсона подтверждает основную концепцию современной теории сверхпроводимости – наличие единой волновой функции

и фазовой когерентности спаренных электронов в сверхпроводящем состоянии. Благодаря относительной простоте и доступности эксперимента этот эффект представляет собой одну из уникальных возможностей изучать проявление квантовых свойств микромира в макроскопическом масштабе.

Эффект Джозефсона используют в криогенных приборах, в частности, в сверхпроводящих квантовых интерферометрах – *сквидах* (от англ. аббревиатуры SQUID – Superconducting Quantum Interference Device). С помощью сквидов могут быть измерены предельно малые величины: напряженности магнитного поля – 10^{-12} А/м, тока – 10^{-10} А, напряжения – 10^{-15} В. Джозефсоновские контакты применяют в качестве генераторов и детекторов излучения СВЧ-диапазона. На основе сквидов разрабатываются быстродействующие элементы памяти, логические устройства компьютеров и другие электронные приборы нового поколения.

2.5 Особенности свойств металлов в тонких слоях

Металлические пленки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем.

Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов. Одной из причин такого различия является разнообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме. При варьировании условий конденсации структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные плёнки).

Другая причина изменения свойств материала в пленочном состоянии связана с проявлением размерных эффектов, т. е. с возрастающей ролью поверхностных эффектов по сравнению с объёмными. В частности, в электропроводности размерный эффект возникает в том случае, когда толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливым. Структура пленок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации.

На рисунке 2.12 приведены типичные зависимости удельного сопротивления ρ_0 и температурного коэффициента удельного сопротивления

$\alpha_{\rho\delta}$ от толщины пленки. Пунктиром показаны значения ρ и α_{ρ} для объемного образца проводника.

У большинства пленок в функциональной зависимости $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области. Область I соответствует толщине около 0,1 мкм и выше. В этой области удельное сопротивление близко к сопротивлению массивного образца. Область II охватывает диапазон изменения δ от 10^{-1} до 10^{-2} мкм. На этом участке удельное сопротивление пленки уже существенно больше сопротивления массивного образца, а $\alpha_{\rho\delta}$ приближается к нулю. Область III, соответствующая толщине порядка 10^{-3} мкм, характеризуется очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

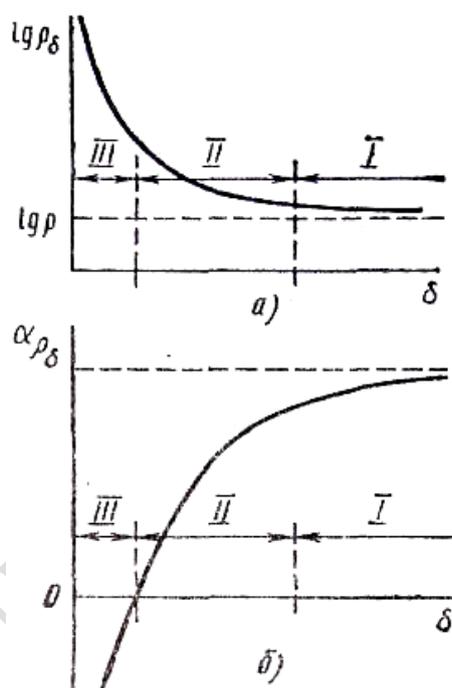


Рисунок 2.12 – Зависимость удельного сопротивления от толщины металлической плёнки

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

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

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

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

ГЛАВА 3

МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

3.1 Классификация проводников

К группе проводниковых материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях $\rho \leq 10^{-7}$ Ом·м. В электронной технике в качестве проводниковых используют три основные группы материалов: металлы, сплавы металлов и неметаллические проводящие материалы.

Металлы подразделяют на четыре группы:

1 Металлы с высокой удельной проводимостью (т. е. с низким значением удельного сопротивления). К ним относят медь и алюминий, у меди $\rho = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, у алюминия $\rho = 2,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Это наиболее широко применяемые в электронике металлы. Они применяются для изготовления радиомонтажных проводов и кабелей, а также в качестве тонких плёнок в интегральных микросхемах.

2 Благородные металлы. К ним относят золото, серебро, платину и палладий. Они обладают высокой химической стойкостью. Применяются в качестве контактных материалов и коррозионностойких покрытий.

3 Тугоплавкие металлы. Эти металлы имеют температуру плавления, превышающую 1700 °С. К ним относят вольфрам, молибден, хром, рений и др.

4 Металлы со средним значением температуры плавления. К ним относят железо, никель и кобальт, обладающие температурой плавления около 1500 °С. Эти металлы имеют сильно выраженные магнитные свойства.

Основные физические свойства некоторых металлов приведены в *Приложении А*.

Сплавы металлов подразделяют на три группы:

1 Сплавы высокого сопротивления. К ним относят манганин (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni), константан (60 % Cr, 40 % Ni), хромоникелевые сплавы. Эти сплавы имеют удельное электрическое сопротивление более $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Они применяются для изготовления резисторов и электронагревательных элементов.

2 Сверхпроводящие сплавы. Это сплавы, у которых при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. Среди таких сплавов наилучшими параметрами обладают сплавы ниобия (Nb_3Ga , Nb_3Ge).

3 Припой. Это низкотемпературные сплавы, применяемые при пайке. Различают мягкие и твёрдые припои. Мягкие припои имеют температуру

плавления ниже 300 °С. В их состав входит от 10 до 90 % олова, остальное – свинец. Наиболее распространенными твердыми припоями, имеющими температуру плавления более 300 °С, являются медно-цинковые и серебряные.

Неметаллические проводящие материалы подразделяют на три группы:

1 Углеродистые материалы. Наиболее широкое применение среди этих материалов имеет графит – одна из разновидностей чистого углерода. К ценным свойствам графита относятся малое удельное сопротивление, хорошая теплопроводность, а также стойкость ко многим агрессивным химическим средам.

2 Композиционные проводящие материалы. Они представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Наибольший интерес представляют контактолы и керметы. Контакттолами называют маловязкие или пастообразные композиции, применяемые в качестве токопроводящего клея или краски. Связующим веществом в них являются синтетические смолы, а токопроводящим наполнителем – мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Керметами называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим веществом. Они обладают высоким удельным поверхностным сопротивлением, поэтому применяются для изготовления тонкопленочных резисторов. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция Cr-SiO₂, тонкие пленки которой изготовляют путём напыления в вакууме на диэлектрическую подложку.

3) Проводящие материалы на основе оксидов. Подавляющее большинство чистых оксидов являются диэлектриками, однако при неполном окислении или при введении примесей проводимость оксидов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Практический интерес представляют тонкие пленки диоксида олова SnO₂ и оксида индия In₂O₃.

3.2 Медь

Медь (Cu, от лат. *Cuprum*) – элемент побочной подгруппы первой группы, четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 29. Простое вещество медь – это пластичный металл золотисто-розового цвета (розового цвета при отсутствии оксидной плёнки). Медь на воздухе быстро покрывается оксидной плёнкой, которая придаёт ей характерный интенсивный желтовато-красный оттенок. Тонкие плёнки меди на просвет имеют

зеленовато-голубой цвет. Преимущества меди, обеспечивающие её широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);

2) достаточно высокая механическая прочность;

3) удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии (даже в условиях повышенной влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах);

4) хорошая обрабатываемость: медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;

5) относительная легкость пайки и сварки.

Свойства меди. Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью, занимает второе место по электропроводности после серебра. Удельная проводимость меди $(5,5 \div 5,8) \cdot 10^7$ См/м при 20 °С, плотность 8,96 г/см³, температура плавления $T_{пл} = 1083$ °С.

Существует ряд сплавов меди: латуни – с цинком, бронзы – с оловом и другими элементами, мельхиор – с никелем, баббиты – со свинцом и другие.

Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию даже небольшого количества примесей и снижается в зависимости от вида примеси на 5÷55 %. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твердость меди.

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

Получение меди. Медь получают путем переработки сульфидных руд, чаще других встречающихся в природе. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем, медь обязательно подвергают электролитической очистке. Нижеперечисленными методами можно получить различную по физическим свойствам медь:

– методом холодной протяжки получают твердую медь (ТМ), которая имеет высокий предел прочности при растяжении, твердость и упругость при изгибе; проволока из твердой меди несколько пружинит, имеет малое относительное удлинение при изгибе;

– методом отжига получают мягкую медь (ММ), которая пластична, обладает малой твердостью и прочностью, весьма большим относительным удлинением при разрыве, более высокой удельной проводимостью.

Применение меди. Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твердую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления неизолированных проводов. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов и шнуров).

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы. Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает рядом замечательных свойств: низким пределом текучести, мягкостью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придают специальную форму в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называют рантовыми.

3.3 Алюминий

Алюминий (Al, от лат. *Aluminium*) – элемент главной подгруппы третьей группы третьего периода периодической системы химических элементов, с атомным номером 13. Относится к группе лёгких металлов. Наиболее распространённый металл и третий по распространённости химический элемент в земной коре (после кислорода и кремния). Простое вещество *алюминий* – лёгкий, парамагнитный металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, литью, механической обработке. Алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью, стойкостью к коррозии за счёт быстрого образования прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего окисления.

Плотность $2,7 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$. Алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 .

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

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

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения. Кроме того, у алюминия низкая механическая прочность, отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

Поверхность алюминиевых изделий активно окисляется, покрываясь тонкой пленкой оксида с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия используют ультразвуковые паяльники или пасты-припой. Более толстый слой оксида, который создает надежную электрическую изоляцию на сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия. Наиболее широкое применение оксидная изоляция получила в электролитических конденсаторах. Ее используют также в некоторых типах выпрямителей и разрядников. На практике важное значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если

область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС, причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от влаги.

3.4 Золото

Золото (Au от лат. *Aurum*) – элемент побочной подгруппы первой группы, шестого периода периодической системы Д. И. Менделеева, с атомным номером 79. Простое вещество золото – благородный металл жёлтого цвета. Красноватый оттенок некоторым изделиям из золота, например, монетам, придают примеси других металлов, в частности, меди. В тонких плёнках золото просвечивает зелёным цветом. Золото обладает исключительно высокой теплопроводностью и низким электрическим сопротивлением.

Плотность чистого золота равна $19,3 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 1063 \text{ }^\circ\text{C}$. Среди металлов по плотности занимает шестое место: после осмия, иридия, рения, платины и плутония. Высокая плотность золота облегчает его добычу. Самые простые технологические процессы, такие, как, например, промывка на шлюзах, могут обеспечить весьма высокую степень извлечения золота из промываемой породы.

Золото – очень мягкий металл: твёрдость по шкале Мооса $\sim 2,5$ (сравнима с твёрдостью ногтя). Золото также высокопластично: оно может быть проковано в листки толщиной до $\sim 0,1 \text{ мкм}$ (сусальное золото); при такой толщине золото полупрозрачно и в отражённом свете имеет жёлтый цвет, в проходящем – окрашено в синевато-зеленоватый. Золото может быть вытянуто в проволоку с линейной плотностью до 500 м/г .

В электронной технике золото используют в качестве контактного материала для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяют в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки

золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

3.5 Серебро

Серебро (Ag, от лат. *Argentum*) – элемент побочной подгруппы первой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 47. Простое вещество серебро – ковкий, пластичный благородный металл серебристо-белого цвета. Кристаллическая решётка – гранцентрированная кубическая. Температура плавления $T_{пл} = 960$ °С, плотность 10,5 г/см³.

Чистое серебро – довольно тяжёлый (легче свинца, но тяжелее меди), необычайно пластичный серебристо-белый металл (коэффициент отражения света близок к 100 %). Тонкая серебряная фольга в проходящем свете имеет фиолетовый цвет. С течением времени металл тускнеет, реагируя с содержащимися в воздухе следами сероводорода и образуя налёт сульфида. Обладает высокой теплопроводностью. При комнатной температуре имеет самую высокую электропроводность среди всех известных металлов – $6,25 \cdot 10^7$ См/м (удельное сопротивление $1,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м).

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере.

Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

3.6 Хром

Хром (Cr, от лат. *Chromium*) – элемент побочной подгруппы шестой группы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 24. В свободном виде – голубовато-белый металл с кубической объемно-центрированной решеткой, $a = 0,28845$ нм. При температуре 39 °С (точка Нееля) переходит из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Хром (с примесями) является одним из самых твердых металлов, уступая лишь вольфраму (твердость по шкале Мооса 8,5). Очень чистый хром достаточно хорошо поддается механической обработке.

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

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе охлаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является легкость сублимации при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель. Термообработка пленок хрома в вакууме вызывает понижение сопротивления вследствие эффектов отжига, отсутствующих у пленок из более тугоплавких металлов, таких, например, как тантал. Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термопар, конструкционных нержавеющей, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

3.7 Молибден

Молибден (Mo, от лат. *Molybdenum*) – элемент побочной подгруппы шестой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 42. Молибден – светло-серый металл с кубической объёмноцентрированной решёткой типа α -Fe ($a = 3,14 \text{ \AA}$), парамагнитен, твердость по шкала Мооса 5,5 баллов. Механические свойства, как и у большинства металлов, определяются чистотой металла и предшествующей механической и термической обработкой (чем чище металл, тем он мягче). Обладает крайне низким коэффициентом теплового расширения. Молибден является тугоплавким металлом с температурой плавления $2620 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $4639 \text{ }^\circ\text{C}$.

Молибден используется для легирования сталей, как компонент жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Молибденовая проволока (лента) служит для изготовления нагревательных элементов высокотемпературных печей, вводов электрического тока в лампочках.

Соединения молибдена – сульфид, оксиды, молибдаты – являются катализаторами химических реакций, пигментами красителей, компонентами глазурей. Гексафторид молибдена применяется при нанесении металлического Mo на различные материалы, MoS_2 используется как твердая высокотемпературная смазка. Mo входит в состав микроудобрений. Радиоактивные изотопы ^{93}Mo (период полураспада $T_{1/2} = 6,95 \text{ ч}$) и ^{99}Mo ($T_{1/2} = 66 \text{ ч}$) – изотопные индикаторы.

Молибден – один из немногих легирующих элементов, способных одновременно повысить прочностные и вязкие свойства стали, ее коррозионную стойкость. Обычно при легировании с увеличением прочности растет и хрупкость металла.

Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров. Теллурид молибдена является очень хорошим термоэлектрическим материалом для производства термоэлектродвигателей (термо-эдс 780 мкВ/К). Трехокись молибдена (молибденовый ангидрид) широко применяется в качестве положительного электрода в литиевых источниках тока.

Молибден применяется в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления в качестве нагревательных элементов и теплоизоляции. Дисилицид молибдена применяется в качестве нагревателей в печах с окислительной атмосферой, работающих до $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.8 Платина

Платина (Pt, от исп. *Platina*) – 78-й элемент периодической таблицы, атомная масса 195,08; благородный металл серо-стального цвета, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра, платина не образует сернистых плеток при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное сопротивление. Она практически не растворяет кислород, пропуская его через себя в нагретом состоянии.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600 °С. Особо тонкие нити из платины диаметром около 0,001 мм для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением (способ обработки металлов давлением) биметаллической проволоки платина-серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует). Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

3.9 Палладий

Палладий (Pd, от лат. *Palladium*) – элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 46. Палладий – серебристо-серый металл, по внешнему виду напоминающий платину, с наименьшим удельным весом и температурой плавления из всех платиновых металлов; в чистом виде мягок, пластичен, легко поддается обработке. Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле в 4–5 раз.

Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний, в отличие от других газов, диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150÷300 °С) и избыточном давлении 0,015÷0,1 МПа,

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

3.10 Сплавы на основе меди и алюминия

Сплавы – материалы, имеющие металлические свойства и состоящие из двух или большего числа химических элементов, из которых хотя бы один является металлом. Многие металлические сплавы имеют один металл в качестве основы с малыми добавками других элементов. Самый распространенный способ получения сплавов – затвердевание однородной смеси их расплавленных компонентов. Существуют и другие методы производства – например, порошковая металлургия. В принципе, четкую границу между металлами и сплавами трудно провести, так как даже в самых чистых металлах имеются «следы» (малые количества) примесей других элементов. Однако обычно под металлическими сплавами понимают материалы, получаемые целенаправленно добавлением к основному металлу других компонентов.

Почти все металлы, имеющие промышленное значение, используются в виде сплавов. Так, например, все выплавленное железо почти целиком идет на изготовление обычных и легированных сталей, а также чугунов. Дело в том, что сплавлением с некоторыми компонентами можно существенно улучшить свойства многих металлов. Если для чистого алюминия предел текучести составляет всего лишь 35 МПа, то для алюминия, содержащего 1,6 % меди, 2,5 % магния и 5,6 % цинка, он может превышать 500 МПа. Аналогичным образом могут быть улучшены электрические, магнитные и термические свойства. Улучшенные характеристики сплава обусловлены распределением и структурой его кристаллов и типом связей между атомами в кристаллах.

Сплавы на основе меди. В основном это латуни, т. е. медные сплавы, содержащие от 5 до 45 % цинка. Латунь с содержанием от 5 до 20 % цинка называется красной (томпаком), а с содержанием 20–36 % Zn – желтой (альфа-латунью). Латуни применяются в производстве различных мелких деталей, где требуются хорошая обрабатываемость и формуемость.

Сплавы меди с оловом, кремнием, алюминием или бериллием называются *бронзами*. Например, сплав меди с кремнием носит название кремнистой бронзы. Фосфористая бронза (медь с 5 % олова и следами фосфора) обладает высокой прочностью и применяется для изготовления пружин и мембран.

Алюминиевые сплавы. К ним относятся литейные сплавы (Al-Si), сплавы для литья под давлением (Al-Mg) и самозакаливающиеся сплавы повышенной прочности (Al-Cu). Алюминиевые сплавы экономичны, легкодоступны, прочны при низких температурах и легко обрабатываются (куются, штампуются, пригодны для глубокой вытяжки, волочения, экструдирования, литья, хорошо свариваются и обрабатываются на металлорежущих станках). К сожалению, механические свойства всех алюминиевых сплавов начинают заметно ухудшаться при температурах, выше приблизительно 175 °С. Но благодаря образованию защитной оксидной пленки они проявляют хорошую коррозионную стойкость в большинстве агрессивных сред. Эти сплавы хорошо проводят электричество и тепло, обладают высокой отражательной способностью, немагнитны, безвредны в контакте с пищевыми продуктами (поскольку продукты коррозии не имеют вкуса и нетоксичны), взрывобезопасны (поскольку не дают искр) и хорошо поглощают ударные нагрузки. Благодаря такому сочетанию свойств алюминиевые сплавы служат хорошими материалами для легких поршней, применяются в вагоно-, автомобиле- и самолетостроении, в пищевой промышленности, в качестве архитектурно-отделочных материалов, в производстве осветительных отражателей, технологических и бытовых кабелей и проводов, при прокладке высоковольтных линий электропередачи.

Примесь железа, от которой трудно избавиться, повышает прочность алюминия при высоких температурах, но снижает коррозионную стойкость и пластичность при комнатной температуре. Кобальт, хром и марганец ослабляют охрупчивающее действие железа и повышают коррозионную стойкость. При добавлении лития к алюминию повышаются модуль упругости и прочность, что делает такой сплав весьма привлекательным для авиакосмической промышленности. К сожалению, при превосходной удельной прочности (отношение предела прочности к массе) сплавы алюминия с литием обладают низкой пластичностью.

3.11 Сверхпроводящие материалы

Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают

26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками первого рода с критическими температурами перехода ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удастся. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками в нормальных условиях, каковыми являются золото, медь и серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Такое слабое взаимодействие не создает вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2 000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия. Некоторые из них позволяют использовать для достижения сверхпроводящего состояния вместо жидкого гелия более дешёвый хладагент – жидкий водород. Все интерметаллические соединения и сплавы относятся к сверхпроводникам второго рода. Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным. Любой сверхпроводник первого рода можно превратить в сверхпроводник второго рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова $T_k = 3,7$ К, но если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастет до 9 К, а критическая напряженность магнитного поля увеличится в 70 раз.

Сверхпроводимость никогда не наблюдается в системах, в которых существует ферро- или антиферромагнетизм. Образованию сверхпроводящего состояния в полупроводниках и диэлектриках препятствует малая концентрация свободных электронов. Однако в материалах с большой диэлектрической проницаемостью силы кулоновского отталкивания между электронами в значительной мере ослаблены. Поэтому некоторые из них также проявляют свойства сверхпроводников при низких температурах. Примером может служить титанат стронция (SrTiO_3), относящийся к группе сегнетоэлектриков. Ряд полупроводников удастся перевести в сверхпроводящее состояние добавкой легирующих примесей (GeTe , SnTe , CuS , и др.) в больших концентрациях.

В настоящее время промышленность выпускает широкий ассортимент сверхпроводящих проволок и лент для самых различных целей. Изготовление таких проводников связано с большими технологическими трудностями. Они обусловлены плохими механическими свойствами многих сверхпроводников, их низкой теплопроводностью и сложной структурой проводов. Особенно большой хрупкостью отличаются интерметаллические соединения с высокими критическими параметрами. Поэтому вместо простых проволок и лент приходится создавать композиции из двух (обычно сверхпроводник с медью) и даже нескольких металлов. Для получения многожильных проводов из хрупких интерметаллидов особенно перспективен бронзовый метод (или метод твердофазной диффузии), освоенный промышленностью. По этому методу прессованием и волочением создается композиция из тонких нитей ниобия в матрице из оловянной бронзы. При нагреве олово из бронзы диффундирует в ниобий, образуя на его поверхности тонкую сверхпроводящую пленку станнида ниобия Nb_3Sn . Такой жгут может изгибаться, но пленки остаются целыми.

Применение сверхпроводников. Сверхпроводящие элементы и устройства находят все более широкое применение в самых различных областях науки и техники. Разработаны крупномасштабные долгосрочные программы промышленного использования сильноточной сверхпроводимости.

Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпроводящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряженностью свыше 10^7 А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка 10^6 А/м. К тому же в сверхпроводящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешних источников питания.

Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. Перспективно использование сверхпроводящих магнитных систем для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза, в магнитогидродинамических (МГД) преобразователях тепловой энергии в электрическую, в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей в масштабах крупных энергосистем. Широкое развитие получают разработки электрических машин со сверхпроводящими обмотками возбуждения.

Применение сверхпроводников позволяет исключить из машин сердечники из электротехнической стали, благодаря чему уменьшаются в $5\div 7$ раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание в разных странах уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. Разработаны опытные образцы импульсных сверхпроводящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров. В радиотехнике начинают использовать сверхпроводящие объёмные резонаторы, обладающие, благодаря ничтожно малому электрическому сопротивлению, очень высокой добротностью. Принцип механического выталкивания сверхпроводников из магнитного поля положен в основу создания сверхскоростного железнодорожного транспорта на «магнитной подушке».

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называют криотроном. На рисунке 3.1 схематически изображено устройство пленочного криотрона. В условиях $T < T_k$ пленка из олова остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через свинцовый сверхпроводник, не превысит критического для олова значения.

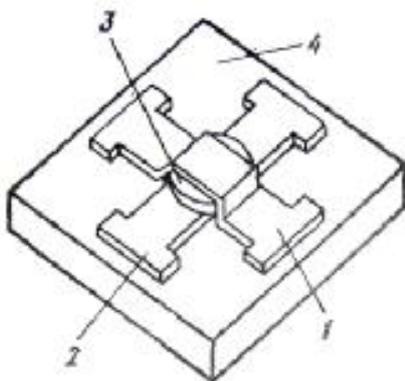


Рисунок 3.1 – Схема пленочного криотрона: 1 – управляющая пленка из свинца; 2 – вентильная пленка из олова; 3 – изоляционный слой; 4 – подложка

Широкие перспективы применения сверхпроводников открываются в измерительной технике. Дополняя возможности имеющихся измерительных средств, сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации. На криотронных элементах

можно выполнить ячейки вычислительных машин. Из криотронов можно собрать любую схему памяти или переключения. Два состояния с нулевым и конечным сопротивлениями естественно отождествить с позициями 0 и 1 в двоичной системе счисления. Достоинствами ячеек на пленочных криотронах являются высокое быстродействие, малые потери и чрезвычайная компактность. Уже сейчас на основе сверхпроводимости созданы высокочувствительные болометры для регистрации ИК-излучения, магнитометры для измерения слабых магнитных потоков, индикаторы сверхмалых напряжений и токов. Круг этих приборов непрерывно расширяется.

Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) послужило толчком к развитию нового направления в электроэнергетике. В настоящее время уже введены в эксплуатацию сверхпроводящие электрические кабели, рассчитанные на 13 кВ. Так, проект сверхпроводящего силового кабеля в г. Олбани, столице штата Нью-Йорк, в настоящее время является крупнейшим действующим проектом среди ВТСП силовых кабелей. Кабель конструкции «три в одном» (рисунок 3.2) длиной 350 м изготовлен компанией Сумитомо (Япония) из сверхпроводника первого рода производства той же компании. Кабель установлен 8 июля 2006 г. на территории энергетической компании National Grid штата Нью-Йорк и соединяет две подстанции с напряжением 34,5 кВ. Это первый сверхпроводящий кабель в реальной сети, первый подземный кабель и первый сверхпроводящий кабель, имеющий промежуточную муфту.

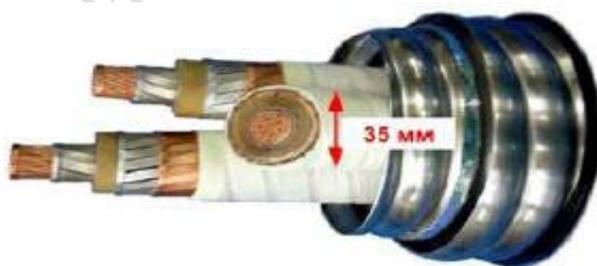


Рисунок 3.2 – Электрический кабель из высокотемпературного сверхпроводника

Упрощенно сверхпроводящий кабель устроен так. В центре обычно находится пучок медных проводов диаметром около 20 мм, который является несущим элементом. На этот элемент по окружности укладывают сверхпроводящие ленты (массовое производство таких лент организовано компанией American Superconductor). Они укладываются спиралью, скручиваются под углом. Поверх этого слоя укладывают второй

слой сверхпроводящих лент с противоположным направлением скрутки. Затем накладывают изоляцию толщиной от 6 до 12 мм. Далее кладется еще примерно такое же количество сверхпроводящих лент – это так называемый сверхпроводящий экран. Поверх – медный экран, это защита сверхпроводника. Этот кабель упаковывают в длинную гибкую трубу из гофрированной нержавеющей стали. Причем труба эта двойная – внутренняя обмотана так называемой суперизоляцией, и между двумя трубами откачан воздух – это так называемая высоковакуумная термоизоляция. По внутренней трубе прокачивают жидкий азот. Сверхпроводящий кабель помещается в этот криостат. Главная проблема – это надежность криогенной системы, которую создает жидкий азот и качает его по длинному кабелю.

К 2010 г. в мире было испытано три достаточно больших кабеля: 200 м в штате Огайо, 350 м на севере штата Нью-Йорк в городе Олбани и 600-метровый на Лонг-Айленде в Нью-Йорке. Готов к внедрению российский 200-метровый кабель. 100-метровые кабели сейчас испытывают в Корее и там же изготавливают 500-метровый кабель.

Обычные медные кабели могут пропускать ток не больше тысячи ампер и тоже требуют охлаждения. Сверхпроводящие кабели легко передают ток 5 кА. До 2009 г. рекорд силы тока в высокотемпературном кабеле (10 кА) принадлежал Всероссийскому НИИ кабельной промышленности. Но сейчас лидерство перехватили китайцы, испытавшие кабель на 20 кА. Показателен пример Южной Кореи, где существует специальная государственная программа развития сверхпроводящих кабельных сетей. Каждый год на нее выделяется около 10 млн долларов. Все говорит о том, что в скором будущем нас ждет переход на сверхпроводящие кабели, по крайней мере, в узловых точках электроэнергетической инфраструктуры.

ГЛАВА 4

МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОГО УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

При изготовлении реостатов и нагревательных элементов используют сплавы с высоким удельным сопротивлением. Материалами высокого сопротивления (резистивными) называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. По области применения резистивные материалы разделяют на три основные группы:

1) материалы для резисторов, или резистивные материалы общего назначения (медные, медно-никелевые, никелевые, никель-хромовые; пленочные, проволочные, углеродистые);

2) материалы для электродов термопар и удлиняющих проводов (сплавы на основе Ni, Pt систем, Cu-Ni, Pt-Rh, W-Re; неметаллические порошковые материалы);

3) материалы для нагревателей (сплавы на основе систем Ni-Cr, Fe-Cr-Al, порошковые керамические материалы).

В зависимости от области применения к резистивным материалам предъявляют дополнительные требования, например, по температурному коэффициенту электрического сопротивления α_ρ , жаростойкости и др.

При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_ρ , а также низкая термоэлектродвижущая сила относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000 °С.

4.1 Материалы для резисторов

Основные требования к материалам для резисторов: низкий температурный коэффициент электрического сопротивления, низкая термо-ЭДС в паре с медью, высокая стабильность электрического сопротивления во времени. Различают сплавы для проволочных, и ленточных резисторов (технических и прецизионных) и материалы для непроволочных резисторов (пленочные, углеродистые). Резистивные материалы общего назначения широко используют в приборостроении, электротехнике для изготовления технических резисторов (регулирующие и пусковые реостаты, нагрузочные элементы), для прецизионных резисторов (образцовые сопротивления, различные элементы электроизмерительных приборов, катушки сопротивления, шунты, обмотки потенциометров).

Сплавы для проволочных резисторов. Для технических резисторов основными являются сплавы на основе системы Cu-Ni (сплав МН16, мельхиор МН19, нейзильбер МНЦ 15-20); для прецизионных резисторов – сплавы на медной основе (манганин МНМц 3-12, МНМцАЖ 3-12-0,3-0,3, константан МНМц 40-1,5) и сплавы на никелевой основе (Х20Н80-ВИ, 80ХЮД-ВИ, Х15Н60, ЭП277-ВИ). Для изготовления высокоточных прецизионных сопротивлений используют резистивные сплавы на основе благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd).

Манганин – основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Из манганина изготавливают также ленту толщиной 0,01–1 мм и шириной 10–300 мм. Для получения малого α_p и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке – отжигу при 350÷550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

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

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400÷450 °С. При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную плёнку окисла, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

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

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

Непроволочные резистивные материалы подразделяют на пленочные металлические и пленочные на основе оксидов, силицидов, карбидов, а также неметаллические – углеродистые. Непроволочные резисторы широко применяют в автоматике, измерительной и вычислительной технике, в различных областях электротехники.

Резистивные металлические плёнки. Металлические пленки применяют для изготовления тонкопленочных резисторов и обкладок тонкопленочных конденсаторов, а также для создания токопроводящих дорожек и контактных площадок в интегральных микросхемах. Тонкопленочные резисторы (ТПР) представляют собой тонкую пленку резистивного материала на поверхности диэлектрической подложки. ТПР относительно нечувствительны к шероховатости поверхности до тех пор, пока она не превышает толщины пленки. Материалами для подложек, используемых для этой цели, являются: стекла, полированный плавный кварц, керамика и монокристаллические пластины.

Тонкопленочные резисторы могут быть изготовлены путем напыления жидкого металла через трафарет, электрическим осаждением, испарением в вакууме и некоторыми другими способами. Для этих целей применяют различные металлы и их сплавы. Материалы тонкопленочных резисторов можно условно разделить на несколько групп: резистивные материалы на основе чистых металлов, резистивные материалы на основе металлических сплавов, резистивные материалы на основе микрокомпозиций, керметы, полупроводниковые материалы и пр. ТПР обычно выполняют из нихрома (80 % Ni и 20 % Cr), тантала или соединения монооксида кремния с хромом.

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

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

В последнее время все шире применяют ренийевые тонкопленочные резисторы. Основным преимуществом рения перед другими материалами, используемыми для изготовления тонкопленочных резисторов, являются: устойчивость при высоких температурах, что позволяет изготавливать резисторы с высокой мощностью рассеяния при высокой температуре; высокая стабильность пленок; невысокий температурный коэффициент сопротивления; незначительное изменение сопротивления от толщины, что облегчает изготовление высокоомных резисторов с малым разбросом сопротивления. В том случае, когда необходимо получить высокостабильные пленки с большим поверхностным сопротивлением (порядка нескольких тысяч Ом) и низким температурным коэффициентом сопротивления, применяют тантал, вольфрам и рений.

Пленки из оксидов, силицидов и карбидов. Для изготовления тонкопленочных резисторов широко используются металлосилицидные сплавы и дисилициды металлов. Многокомпонентные резистивные сплавы МЛТ для тонкопленочных резисторов, содержащие Si, Fe, Cr, Ni, Al, W, устойчивы к окислению и воздействию химически активных сред. С целью расширения диапазона сопротивлений по сравнению с получаемыми из металлов и сплавов используют керметы.

Керметы (сокр. от «керамико-металлические материалы») – металлокерамические материалы, представляющие собой гетерогенную композицию одной или нескольких керамических фаз с металлами или сплавами, с относительно малой взаимной растворимостью фаз. Керметы сочетают свойства керамики (высокие твердость и сопротивление износу, тугоплавкость, жаропрочность и др.) и металлов (теплопроводность, пластичность), т. е. обладают комплексом свойств, характерных для составляющих их компонентов.

Свойства керметов зависят от свойств наполнителя и матрицы, а также объемного соотношения и адгезии между ними. Неметаллические фазы в керметах придают им требуемые эксплуатационные характеристики. Содержание керамической фазы в керметах колеблется от 15 до 85 % (по объему). Металлическая матрица в керметах объединяет твердые частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность и пластичность. В качестве металлических компонентов используют Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе.

По природе керамической составляющей керметы делят на:

- оксидные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2),
- карбидные (SiC , Cr_3C_2 , TiC)
- нитридные (TiN),
- боридные (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2),
- на основе силицидов (MoSi) и других тугоплавких соединений и др.

По применению различают керметы жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионно-стойкие и др.

Микроструктура керметов может представлять собой:

- керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения;
- металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами;
- два равноправных каркаса из металла и керамики;
- статистическую смесь керамических и металлических частиц.

Области применения керметов очень широки и разнообразны. В электро- и радиотехнике для изготовления тонкопленочных резисторов используются керметные пленки. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Тонкие пленки на основе микрокомпозиции Cr-SiO_2 изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств.

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

Углеродные резистивные материалы. Вторым по значению резистивным материалом является графит. Графит – одна из четырех аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, фуллерен, графен). Это непрозрачный, мягкий, электропроводный материал со слоеной структурой (рисунок 4.1).

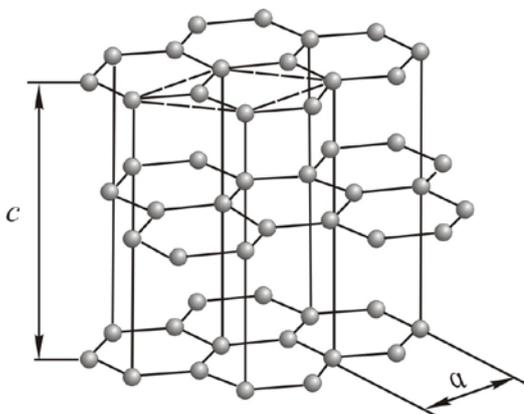


Рисунок 4.1 – Схема кристаллической решетки графита:
 a , c – параметры решетки

В каждом слое атомы углерода соединены в бесконечные шестичленные кольца. Каждое единичное кольцо представляет собой аналог бензольного кольца. Удельное сопротивление зависит от направления измерения. Если приложить напряжение поперек слоев, удельное сопротивление достигает 100 мкОм·м, в плоскости слоев удельное сопротивление составляет 0,3÷0,5 мкОм·м.

Графит сочетает высокие жаропрочность и кислотостойкость, электропроводность и теплопроводность. Максимальная рабочая температура графита различных марок в инертной среде и вакууме составляет от 1000 до 2500 °С.

Помимо чистого углерода известно много модификаций технического углерода. Их физические характеристики также сильно меняются в зависимости от структуры и от количества разнообразных примесей. В основе их лежит структура графита, поэтому технические углероды можно считать и техническими графитами. Из них отметим сажу, кокс, коллоидный графит, силицированный графит. Сажа характеризуется очень малым размером частиц, до десятков ангстрем. Используется как наполнитель для резин, полимеров, электропроводных композиций. Взвесь порошка графита в воде называется «аквадаг» и используется для создания электропроводящих покрытий.

Тот факт, что графит имеет повышенное удельное сопротивление по сравнению с металлами, позволяет применять его в промышленности для создания различных сопротивлений, начиная с пленочных сопротивлений в радиоэлектронике, графитовой бумаги и графитовой ткани, и заканчивая композиционными материалами, где частицы графита выступают в роли проводящего наполнителя.

4.2 Материалы для электронагревателей

Общие требования к сплавам для электронагревательных элементов: высокая жаростойкость, высокое электрическое сопротивление в сочетании с низким температурным коэффициентом сопротивления, пластичность, необходимая для промышленного получения изделий различного сортамента (проката, проволоки, ленты) и нагревателей.

Количество выделенной теплоты прямо пропорционально квадрату силы тока, времени прохождения тока и величине сопротивления проводника. Следовательно, для изготовления электронагревателей должны использоваться материалы с высоким электрическим сопротивлением. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной

основе – манганин и константан. К таким материалам, кроме того, обеспечивающими высокотемпературный нагрев до $500\div 800$ °С, относятся хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) обладают высоким удельным сопротивлением, теплостойкостью, пластичностью, хорошей механической прочностью и низкой окисляемостью, выдерживают большой перепад температур, а поэтому являются лучшими для этих целей материалами. Хромоникелевые сплавы используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением $0,1\times 1,0$ мм и более. Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

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

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и происходит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (при одной и той же температуре нагрева в обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в $20\div 30$ раз). Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если поместить спирали в твёрдую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Железохромоалюминиевые сплавы. Существует целый класс сплавов, называемых фехралями или ферохромалиями, не содержащих ни одного процента никеля, их основа – железо. Так как удельное сопротивление железа выше, чем никеля, то и удельное сопротивление сплава, где никель

заменяется железом, будет выше. Более высокое сопротивление позволяет экономить на количестве применяемого материала. К тому же и плотность железа меньше, чем у никеля, значит, существует дополнительная экономия на весе (от 5 до 7 %).

Но есть и негативные последствия этой замены. Фехрали более ломки по сравнению с нихромом. Спирали из них можно навивать только в нагретом состоянии – при температурах не менее 300 °С. Рекристаллизационный порог фехралей находится в диапазоне температур 600÷650 °С, существенно ограничивая количество возможных циклов включения–выключения нагревательных элементов до их разрушения. Поверхностный окисел, образующийся у сплавов с железом, имеет гораздо более высокое удельное сопротивление по сравнению с нихромом. Это становится значительной проблемой при применении тонких проволок и лент.

Можно сказать, что эти сплавы нашли разную направленность применения в качестве нагревательных элементов. Фехраль незаменим для достижения температур до 1400 °С, хромоникелевый сплав Х20Н80 применяется вплоть до 1200 °С и имеет температуру плавления 1400 °С. Фехраль более устойчива в серосодержащей атмосфере, чем нихромовая проволока и лента. Замена никеля на железо означает сокращение возможных циклов включений-выключений при преодолении барьера в 600 °С. Никель потому и дорог, что его невозможно заменить железом. Это относится ко всем нихромам и фехралям без исключения. Желание сэкономить на исходном материале оборачивается серьезными затратами при частой замене нагревательных элементов, работающих в условиях не свойственных им технологических режимов.

4.3 Материалы для термопар

Термопара – два различных проводника, один конец которых спаян и помещен в место измерения температуры (горячий контакт), а свободные концы помещены в термостат (холодный контакт). Термопары служат датчиками для измерения температуры. *Компенсационные провода* – термопарная проволока, которая служит для передачи термо-ЭДС от свободных концов термопары к измерительным устройствам. В качестве компенсационных проводов используется более дешевая термопарная проволока с не столь строго контролируемыми параметрами.

подавляющее большинство термопар изготавливают из следующих сплавов: копель, алюмель, хромель, константан, платинородий (90 % Pt и 10 % Rh).

Алюмель (95 % Ni, остальное – Al, Si и Mn) имеет удельное электрическое сопротивление $3,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, температурный коэффициент линейного расширения $13,7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, плотность $8,48$ г/см³, температуру плавления $1430 \div 1450$ °С.

Копель (56 % Cu, 44 % Ni) имеет плотность $8,9$ г/см³, температуру плавления $1220 \div 1290$ °С, температурный коэффициент линейного расширения $14 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, удельное электрическое сопротивление $0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, жаростоек до 600 °С.

Хромель (90 % Ni, 10 % Cr) обладает плотностью $8,71$ г/см³, температура плавления $1400 \div 1500$ °С, температурный коэффициент линейного расширения $12,8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, удельное электрическое сопротивление $0,66 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, отличается большой жаростойкостью.

Константан (40 % Ni, 1,5 % Mn, остальное – Cu) имеет высокое удельное электрическое сопротивление (около $0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), низкое значение термического коэффициента электрического сопротивления, температурный коэффициент линейного расширения $14,4 \cdot 10^{-6}$ °K⁻¹, плотность константана $8,8 \div 8,9$ г/см³, температура плавления около 1260 °С. Для константана характерна высокая термо-ЭДС в паре с медью, железом, хромелем и низкая термо-ЭДС по отношению к меди.

Платинородий (90 % Pt, 10 % Rh) используется в паре с платиной для измерения высоких температур, проверки рабочих термопар и как эталонная термопара. При длительном применении пределы измерения температуры составляют от -20 до 1300 °С, при кратковременном – от -20 до 1600 °С. Недостатком термопары платинородий-платина является сравнительно небольшая развиваемая термо-ЭДС.

На рисунке 4.2 приведены зависимости термо-ЭДС от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребляемых термопар.

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

Термопары можно применять для измерения следующих температур: платинородий – платина до 1600 °С; медь – константан и медь – копель до 350 °С; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600 °С; хромель – алюмель до $900 - 1000$ °С. Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-ЭДС при данной разности температур имеет термопара хромель-копель.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в безокислительной среде. В процессе длительной эксплуатации в окислительной среде может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-ЭДС.

Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-ЭДС. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

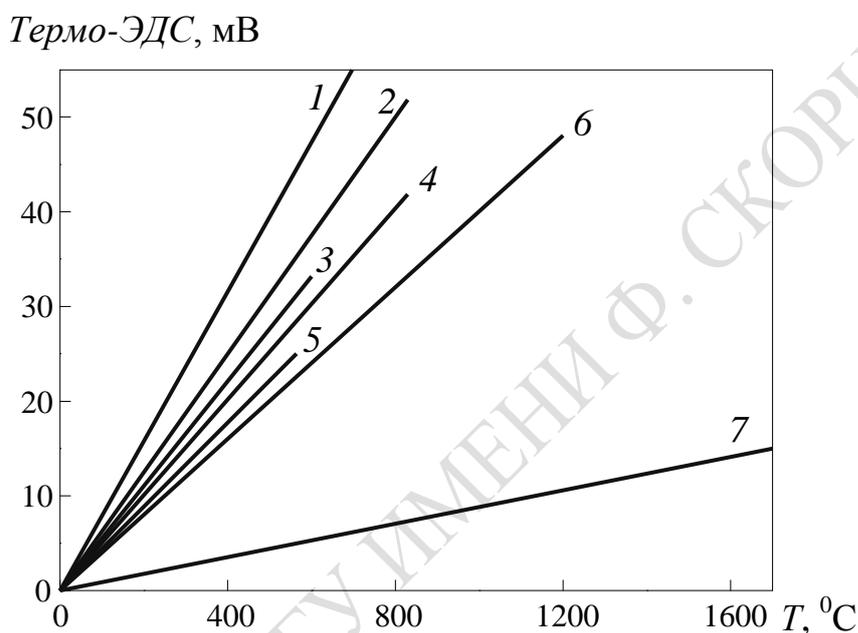


Рисунок 4.2 – Зависимость термо-ЭДС от разности температур горячего и холодного спаев для термопар:

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

4.4 Припой и флюсы

Сплавы, применяемые при пайке металлов, называют припоями. Это технологические материалы, которые используют в радиотехнике и электронике для создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного

припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

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

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя. В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими являются оловянно-свинцовые припои (ПОС) с содержанием олова от 10 до 90 %, остальное свинец. Проводимость таких припоев составляет 9÷15 % проводимости чистой меди, а $\alpha_l = (26\div 27) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Большое количество оловянно-свинцовых припоев содержит небольшой процент сурьмы.

Наиболее распространёнными *твёрдыми припоями* являются медно-цинковые и серебряные с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надёжной пайки называют флюсами. Они должны: 1) растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов; 2) защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления; 3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя; 4) улучшать растекаемость припоя и смачивание им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп. *Активные, или кислотные, флюсы* готовят на основе активных веществ – соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно – высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков. При монтажной пайке электро- и радиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

К *бескислотным флюсам* относят канифоль и флюсы, изготовленные на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина), а также активизаторов – небольших количеств солянокислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

РАЗДЕЛ 2. ДИЭЛЕКТРИКИ

ГЛАВА 5

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектрики (от греч. *dia* – через, сквозь и англ. *electric* – электрический) – вещества, плохо проводящие электрический ток. Термин «диэлектрик» введен Фарадеем для обозначения веществ, в которые проникает электрическое поле. Электропроводность диэлектриков по сравнению с металлами очень мала. Их удельное электрическое сопротивление $\rho \sim 10^6 - 10^{15}$ Ом·м. Между полупроводниками и диэлектриками нет резкой границы. Вещества с шириной запрещенной зоны $E_g < 3$ эВ условно относят к полупроводникам, а с $E_g > 3$ эВ – к диэлектрикам.

5.1 Механизмы проводимости

Теория проводимости диэлектриков основана на фундаментальных уравнениях Максвелла, связывающих характеристики электромагнитного поля и плотности электрических зарядов и токов, которые возникают в веществе под действием этого поля. В дифференциальной форме она имеет вид:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = \rho, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (5.1)$$

где \mathbf{E} и \mathbf{H} – напряженности электрического и магнитного полей;

\mathbf{D} и \mathbf{B} – векторы электрической и магнитной индукции;

\mathbf{j} – плотность тока проводимости;

$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}_{\text{см}}$ – плотность тока смещения;

ρ – плотность заряда в точке среды с координатами (x, y, z) .

Дивергенцией векторного поля \mathbf{D} (аналогично для \mathbf{B}) является скалярная величина $\operatorname{div} \mathbf{D} = \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z}$. Ротором (вращательной составляющей) векторного поля \mathbf{E} (аналогично для \mathbf{H}) является вектор:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \mathbf{k},$$

где i, j, k – единичные векторы, направленные вдоль координатных осей x, y, z .

Первое уравнение Максвелла свидетельствует о том, что изменяющееся магнитное поле порождает электрическое поле. Согласно второму уравнению, источниками магнитного поля являются токи проводимости и токи смещения (последние обусловлены поляризацией диэлектрика и возникновением объемного заряда под действием поля E). Третье уравнение показывает, что источником поляризации служат электрические заряды в веществе, а четвертое уравнение свидетельствует об отсутствии в нем источников магнитного поля, т. е. магнитных зарядов.

Величины, входящие в уравнение Максвелла, не являются независимыми и между ними существует связь в виде так называемых «материальных» уравнений, характеризующих электрические и магнитные свойства веществ:

$$D = \varepsilon\varepsilon_0 E, \quad B = \mu\mu_0 H, \quad j = \gamma E, \quad (5.2)$$

где ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные;

ε и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемость;

γ – удельная электрическая проводимость вещества.

Прохождение электрического тока через диэлектрик обуславливает кинетические изменения объемного заряда и напряженности электрического поля E в веществе. Поэтому вектор плотности полного тока $j_{\text{полн}}$ включает плотности тока проводимости и тока смещения:

$$j_{\text{полн}} = j + j_{\text{см}} = \gamma E + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{dE}{dt}. \quad (5.3)$$

Таким образом, прохождение тока через диэлектрик характеризуется системой взаимосвязанных уравнений (5.1÷5.3), решение которой позволяет при заданных граничных и начальных условиях распределения зарядов и токов определить в любой точке вещества в момент времени t напряженности электрического и магнитного полей, векторы плотности тока проводимости и тока смещения, векторы электрической и магнитной индукции.

Различают три основных механизма электропроводности диэлектриков: электронный, поляронный и ионный.

При комнатной и более низких температурах концентрация свободных носителей заряда в диэлектрике очень мала, а собственная проводимость диэлектриков, в отличие от полупроводников, ничтожна. При наличии в диэлектрике примесных атомов свободные носители заряда могут появиться в результате термической активации примесных уровней. Так же, как и в полупроводниках, носителями заряда в этом случае

могут быть электроны и дырки. При приложении к диэлектрику электрического поля свободные носители ускоряются, обуславливая электропроводность. Такой механизм электропроводности в диэлектриках называют электронным. Очевидно, что вследствие низкой концентрации электронов (дырок) электронная проводимость диэлектриков незначительна. Для разных веществ она колеблется от 10^{-8} до 10^{-20} См/м. Механизм генерации носителей может быть не только тепловым. Электроны проводимости в диэлектрике могут появиться в результате облучения светом, быстрыми частицами, а также вследствие воздействия сильных электрических полей.

Температурная зависимость электронной проводимости диэлектриков достаточно хорошо описывается выражением

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (5.4)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны.

Вид зависимости $\gamma(T)$ определяется двумя факторами: концентрация носителей изменяется с температурой по экспоненциальному закону, а их подвижность меняется более медленно. Во многих диэлектриках подвижность электронов и дырок в сотни и даже в тысячи раз ниже, чем в полупроводниках. Это вызвано тем, что электроны находятся в этих веществах в связанном состоянии, образуя квазичастицы – поляроны. Таким образом, кроме электронного механизма проводимости в диэлектриках может существовать иной механизм переноса заряда – поляронный.

Полярон – квазичастица, представляющая собой электрон проводимости (или дырку), движущийся вместе с вызванной им деформацией кристаллической решетки. Поляронная проводимость возникает в диэлектрике, когда под действием внешнего электрического поля связанный электрон может перемещаться только вместе с поляризованной им областью.

Поляронная проводимость характерна для ионных кристаллов, где кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, образующими кристаллическую структуру, особенно велико. Поскольку в поляроне электроны проводимости находятся в связанном состоянии, их эффективная масса в тысячи раз превышает значения, характерные для металлов и полупроводников. Соответственно подвижность носителей заряда в диэлектриках в тысячи раз меньше, чем в металлах и полупроводниках.

В зависимости от силы электрон-фононного взаимодействия различают поляроны большого или малого радиуса. *Поляроны большого радиуса* (ПБР) образуются, когда электрон-фононное взаимодействие слабое. В этом случае область искажения решетки вокруг электрона

значительно больше параметра элементарной ячейки кристалла. Тем не менее, при движении электрона вместе с ним движется и вся искаженная область. Это приводит к значительному уменьшению подвижности ПБР, которая определяется выражением

$$u_{\text{ПБР}} = \frac{e\delta}{2m^* \omega_0} \left(\exp \frac{\hbar\omega_0}{kT} - 1 \right), \quad (5.5)$$

где δ – константа;

e – заряд электрона;

m^* – эффективная масса электрона;

ω_0 – частота оптических фотонов.

При сильном электрон-фононном взаимодействии область искажений соизмерима с параметром решетки, что соответствует образованию *полярона малого радиуса* (ПМР). Из-за сильного взаимодействия электрона с решеткой ПМР оказывается очень стабильным. За счет тепловых флуктуаций ПМР перемещается в кристалле «прыжками» из одного положения в другое. Если к диэлектрику приложено электрическое поле, то прыжки ПМР становятся направленными, т. е. возникает *прыжковая проводимость*. Подвижность ПМР чрезвычайно мала и зависит от температуры:

$$u_{\text{ПМР}} = \frac{ea^2 \omega_0}{kT} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (5.6)$$

где a – постоянная решетки;

ΔE – энергия активации «прыжка».

В некоторых диэлектриках доминирующей является ионная проводимость, при которой ток переносится положительными или отрицательными ионами. Если диэлектрик обладает ионной проводимостью, то в постоянном электрическом поле осуществляется не только перенос заряда, но и перенос вещества. Ионная проводимость обусловлена перемещением собственных и примесных ионов. Возможность перемещения ионов по кристаллу связана с наличием структурных дефектов в кристаллической решетке. Если в кристалле есть вакансия, то под действием поля соседний ион может занять ее, во вновь образовавшуюся вакансию может переместиться следующий ион и т. д. Перемещение ионов (собственных или примесных) может происходить также по междоузлиям.

С ростом температуры диэлектрика ионная проводимость возрастает примерно по экспоненциальному закону, т. е. зависимость $\ln \gamma = f(1/T)$ может быть представлена в виде прямой линии. Часто ионная проводимость диэлектрика реализуется по двум механизмам: при низких температурах

она обусловлена примесями, а при высоких – связана с перемещением основных ионов вещества. Зависимость $\gamma(T)$ в этом случае имеет вид:

$$\gamma = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right), \quad (5.7)$$

где A_1 и A_2 – коэффициенты, не зависящие от температуры T ;

E_1 и E_2 – энергии активации двух механизмов проводимости.

График функции (5.7) в логарифмических координатах состоит из двух отрезков с разными наклонами к оси температур (рисунок 5.1). Высокотемпературный участок кривой (второе слагаемое уравнения 5.7) характеризует собственную проводимость кристалла. График в низкотемпературной области имеет более слабый наклон ($E_1 < E_2$), так как проводимость диэлектрика при этих температурах определяется в основном природой и концентрацией примесей в кристалле. Низкотемпературную проводимость характеризуют как «структурно чувствительную», или примесную.

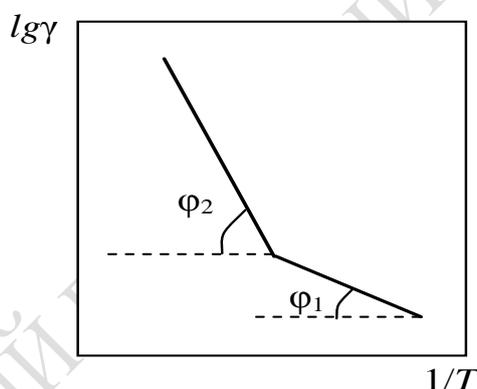


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость ионной электропроводности в диэлектриках: $\operatorname{tg}\varphi_1 = E_1$; $\operatorname{tg}\varphi_2 = E_2$

Электрический ток через диэлектрик пропорционален напряженности приложенного электрического поля в соответствии с законом Ома. Однако в достаточно сильных полях ток нарастает быстрее, чем по закону Ома. При некотором (критическом) значении напряженности поля $E_{\text{пр}}$ происходит резкое увеличение плотности тока через образец.

Каждый диэлектрик, находясь в электрическом поле, теряет свойства изоляционного материала, если напряженность поля превысит некоторое критическое значение. Это явление носит название *пробоя диэлектрика*. Значение напряжения, при котором происходит пробой диэлектрика, называется пробивным напряжением, а соответствующее значение напряженности поля – *электрической прочностью* диэлектрика. Пробивное напряжение обозначается $U_{\text{пр}}$ и измеряется чаще всего в киловольтах.

Электрическая прочность определяется величиной пробивного напряжения, отнесенного к толщине диэлектрика h в месте пробоя, т. е. выражается пробивной напряженностью поля:

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / h. \quad (5.8)$$

В системе СИ электрическая прочность выражается в вольтах, деленных на метры (В/м), практически же пользуются другой размерностью – киловольтами, деленными на сантиметр (кВ/см) или мегавольтами, деленными на метр (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Удельное электрическое сопротивление и электрическая прочность диэлектриков

Диэлектрики	ρ , Ом·м	$E_{\text{пр}}$, МВ/м
<i>Твердые</i>		
Кварцевое стекло	$10^{14} - 10^{16}$	20–30
Слюда	$10^{12} - 10^{14}$	100–200
Электрофарфор	$10^{11} - 10^{12}$	30
Мрамор	$10^6 - 10^7$	20–30
Полиэтилен	$10^{13} - 10^{15}$	40
Полистирол (тонкие пленки)	$10^{13} - 10^{15}$	80–100
Политетрафторэтилен (тонкие пленки)	$10^{16} - 10^{17}$	100–120
Полиэтилентерефталат (лавсан)	$10^{12} - 10^{13}$	80–120
Гетинакс	$10^8 - 10^{11}$	20–35
Текстолит	$10^8 - 10^{10}$	5–10
<i>Жидкие</i>		
Масло нефтяное	$10^{12} - 10^{13}$	15–25
Масло касторовое	$10^{10} - 10^{11}$	12–16
Кремнийорганическая жидкость	$10^{10} - 10^{12}$	18–20
Вазелин нефтяной	$10^{12} - 10^{13}$	20–22

Пробой диэлектриков может вызываться как чисто электрическими, так и тепловыми, а в некоторых случаях и химическими процессами, возникающими в них под действием электрического поля. При пробое почти весь ток течет через образец по узкому каналу (так называемое *шнурование тока*).

Различают тепловой и электрический пробой твердых диэлектриков. При *тепловом пробое* с ростом плотности тока растет температура образца, что приводит к увеличению числа подвижных носителей заряда

и уменьшению удельного электрического сопротивления диэлектрика. При *электрическом пробое* рост поля E инициирует генерацию носителей заряда. Пробоем в диэлектриках способствуют дефекты кристаллической структуры, на которых возникают локальные поля, напряженность которых может существенно превысить напряженность приложенного поля.

Электрическая прочность жидких диэлектриков (нефтяные масла, кремнийорганические жидкости и т. п.) в сильной степени зависит от чистоты жидкости. Наличие примесей и загрязнений существенно понижает электрическую прочность. Электрическая прочность чистых однородных жидких диэлектриков близка к $E_{пр}$ твердых диэлектриков.

5.2 Поляризация

Поляризация – одно из фундаментальных свойств диэлектриков, заключающееся в нарушении статистически равновесного распределения в веществе заряженных частиц и появлении отличного от нуля результирующего электрического момента. Диэлектрик может поляризоваться под воздействием электрического поля или обладать спонтанной (самопроизвольной) поляризацией.

5.2.1 Основные понятия

Различают макроскопическую и микроскопическую характеристики поляризации. Микроскопической характеристикой является поляризуемость частицы (например, атома или молекулы), определяющая электрический момент, приобретаемый частицей в электрическом поле. К числу макроскопических параметров, характеризующих совокупность большого числа атомов, относят поляризованность диэлектрика и относительную диэлектрическую проницаемость.

Поляризованность P (поляризация или вектор поляризации или интенсивность поляризации) – это величина, количественно характеризующая явление поляризации, равная пределу отношения электрического дипольного момента некоторого объема вещества к этому объему, когда последний стремится к нулю. Поляризованность в подавляющем большинстве случаев (у так называемых линейных диэлектриков) прямо пропорциональна напряженности электрического поля в данной точке диэлектрика:

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (5.9)$$

где $\varepsilon_0 = 8,854 \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная;

χ – диэлектрическая восприимчивость (безразмерный параметр).

Произведение $\epsilon_0\chi$ (абсолютная диэлектрическая восприимчивость) характеризует способность диэлектрика поляризоваться, является скалярной величиной для изотропного вещества и тензорной для анизотропного. У нелинейных («активных») диэлектриков, для которых характерна доменная поляризация (например, у сегнетоэлектриков), пропорциональности между векторами \mathbf{P} и \mathbf{E} нет.

Иногда вместо вектора \mathbf{P} используют вектор *электрической индукции* \mathbf{D} (электрическое смещение):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (5.10)$$

Количественно способность вещества к поляризации оценивают его *относительной диэлектрической проницаемостью* ϵ (слово «относительная» в названии этого термина для краткости опускают), связывающей векторы электрического смещения и напряженности поля соотношением $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon\mathbf{E}$. Сопоставление этого выражения с (5.9) и (5.10) дает связь между диэлектрической проницаемостью и диэлектрической восприимчивостью: $\epsilon = 1 + \chi$. Величина χ для любого вещества, кроме вакуума, положительна. Для вакуума $\chi = 0$, следовательно, $\epsilon = 1$. Величины χ и ϵ – основные характеристики диэлектриков. В таблице 5.2 приведены значения ϵ некоторых веществ (при 20 °С или при температуре, указанной в скобках).

Таблица 5.2 – Диэлектрическая проницаемость веществ

Жидкости	ϵ	Твердые тела	ϵ	Твердые тела	ϵ
Гелий жидкий (-269 °С)	1,05	Парафин	1,9–2,2	Стекло-текстолит	4,0–5,5
Водород жидкий (-252,9 °С)	1,2	Полиэтилен	2,2–2,4	Целлулоид	4,1
Азот жидкий (-198,4 °С)	1,4	Древесина сухая	2,2–3,7	Фосфор	4,4–6,8
Кислород жидкий (-192,4 °С)	1,5	Полистирол	2,4–2,6	Гетинакс	4,5–8,0
Бензин	1,9–2,0	Эбонит	2,7–3,5	Алмаз	5,7
Масло трансформаторное	2,25	Янтарь	2,8	Слюда	5,7–7,2
Эфир	4,3	Лавсан	3,0–3,5	Текстолит	6,0–8,0
Спирт этиловый	26	Резина	3,0–6,0	Стекло	6,0–10,0
Глицерин	43	Поливинилхлорид	3,2–4,0	Лед (-10 °С)	70
Вода	81	Оргстекло	3,5–3,9	Двуокись титана	86–170
		Капрон	3,6–5,0	Титанат бария	1200

В переменных электрических полях поляризация диэлектрика не успевает следовать за полем, и между колебаниями векторов \mathbf{P} и \mathbf{E} появляется разность фаз δ . В этом случае диэлектрическую проницаемость представляют комплексной величиной $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где $i = \sqrt{-1}$, а ε' и ε'' зависят от частоты переменного электрического поля. Абсолютная величина $|\varepsilon| = \sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}$ определяет амплитуду колебаний вектора индукции \mathbf{D} , а отношение $\varepsilon''/\varepsilon'$ – диэлектрические потери. *Диэлектрические потери* характеризуют рассеяние (диссипацию) энергии, которая выделяется в диэлектрике в виде теплоты при приложении к нему переменного электрического поля. Мерой диэлектрических потерь служит $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Так же, как и ε , $\operatorname{tg}\delta$ является макроскопической характеристикой диэлектрика.

Микроскопическая характеристика поляризации – *поляризуемость* – связывает электрический момент частицы μ , индуцированный действующим на нее электрическим полем, и напряженность этого поля:

$$\mu = \alpha E', \quad (5.11)$$

где α – поляризуемость, $\text{Ф}\cdot\text{м}^2$;

E' – напряженность внутреннего поля в образце, которая, вообще говоря, не равна напряженности \mathbf{E} внешнего поля, зависящей от приложенного напряжения, толщины диэлектрического образца и формы поля.

5.2.2 Механизмы поляризации

Совокупность частиц диэлектрика, способных смещаться или ориентироваться под действием внешнего электрического поля, можно разделить на два вида: упруго (сильно) связанные и слабо связанные. Смещению упруго связанной частицы из положения равновесия, около которых она совершает тепловые колебания, препятствует квазиупругая сила. Последняя возникает под действием внешнего электрического поля, обуславливающего смещение электронной оболочки и ядра в атомах, атомов в молекулах, заряженных ионов в кристаллах, дипольных молекул в молекулярных кристаллах.

Слабо связанные частицы имеют несколько положений равновесия, в каждом из которых они могут находиться с определенной вероятностью. Частота перехода частицы из одного положения в другое определяется высотой потенциального барьера между равновесными состояниями и температурой диэлектрика. При наложении внешнего электрического поля изменяются энергия частиц и вероятность их пребывания в равновесных состояниях. В результате появляется асимметрия в распределении

заряженных частиц, т. е. диэлектрик поляризуется. Основную роль в этом процессе играет тепловое движение структурных единиц вещества, которое с одной стороны, способствует перемещению (ориентации) заряженных частиц, с другой – препятствует их полному разделению или локальной ориентации.

В соответствии с этими представлениями поляризацию разделяют на два типа – упругую и релаксационную (в зависимости от того, на какое расстояние смещаются частицы) и на несколько видов (в зависимости от того, какие частицы смещаются), таблица 9.2.

Упругая (деформационная) поляризация характерна для неполярных диэлектриков и вызвана сдвигом носителей заряда относительно друг друга в направлении поля. Наиболее распространенный вид упругой поляризации – *электронная поляризация*, возникающая вследствие упругого смещения и деформации электронных оболочек относительно ядер в атомах диэлектрика (рисунок 5.2, *а*). Электронную поляризацию можно назвать универсальной, поскольку она наблюдается у всех без исключения диэлектриков, независимо от их состава, строения, агрегатного состояния и от возможности появления в диэлектрике других видов поляризации.

Особенностью электронной поляризации является чрезвычайно короткое время ее установления (10^{-15} – 10^{-14} с). Поэтому диэлектрическая проницаемость диэлектриков, обладающих только электронной поляризацией, при переменном напряжении практически не зависит от частоты внешнего поля. При электронной поляризации в диэлектрике не происходит необратимого поглощения энергии.

Рисунок 5.2 – Электронная (*а*) и ионная (*б*)
упругая поляризация диэлектриков

Диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков с одним только электронным видом поляризации

$$\varepsilon = n^2, \quad (5.12)$$

где n – показатель преломления диэлектрика.

То, что равенство (5.12) действительно соблюдается для диэлектриков, которые практически можно считать неполярными, видно из таблицы 5.3, в которой приведены параметры некоторых неполярных диэлектриков, находящихся в разных агрегатных состояниях (при нормальных давлении и температуре).

Другим видом упругой поляризации является *ионная поляризация*, обусловленная упругим смещением в электрическом поле разноименно заряженных ионов относительно положения равновесия. Время установления ионной поляризации больше, чем электронной и составляет 10^{-13} – 10^{-11} с. Ионная поляризация характерна для ионных кристаллов, например для каменной соли (рисунок 5.2, б). При сильно выраженной ионной поляризации в диэлектрике не соблюдается закономерность (5.12), присущая электронной поляризации. В этом случае $\varepsilon > n^2$, например, у хлористого натрия $\varepsilon = 6,0$, а $n^2 = 2,37$. Ионная поляризация диэлектриков обуславливает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. В большинстве случаев при интенсивной ионной поляризации диэлектрики имеют положительный температурный коэффициент $TK\varepsilon = d\varepsilon/(\varepsilon dT)$. Это объясняется тем, что при повышении температуры ослабляется связь между ионами и облегчается смещение ионов в электрическом поле. В результате диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов увеличивается с ростом температуры.

Таблица 5.3 – Значения n^2 и ε для неполярных диэлектриков

Диэлектрик	Агрегатное состояние	n^2	ε
Водород H_2	Газообразное	1,00028	1,00027
Кислород O_2		1,00054	1,00055
Азот N_2		1,00060	1,00060
Этилен C_2H_4		1,00130	1,00138
Бензол C_6H_6	Жидкое	2,25	2,28
Толуол C_7H_8		2,25	2,39
Масло трансформаторное		2,25	2,25
Парафин		2,10	2,2
Полистирол		2,40	2,6
Сера	Твердое	3,69	3,8
Алмаз		5,76	5,7

В целом процессы электронной и ионной упругой поляризации сходны, поскольку имеют деформационную природу. Оба процесса характеризуются уже отмеченной высокой скоростью установления поляризации и тем, что упругая поляризация не обуславливает необратимое рассеяние энергии на низких частотах, т. е. не вызывает диэлектрических потерь.

Релаксационная (тепловая) поляризация объединяет несколько видов поляризации, связанных с неупругими перемещениями зарядов в диэлектриках. Если слабо связанными частицами являются дипольные молекулы вещества, способные ориентироваться под действием внешнего электрического поля, то в диэлектрике возникает *дипольная (ориентационная) поляризация*. Перемещение в диэлектрике слабо связанных ионов (электронов) вызывает *ионную (электронную) тепловую поляризацию*, которая не идентична ионной или электронной упругой поляризации.

Дипольная поляризация возникает из-за преимущественной ориентации электрических моментов диполей в направлении внешнего поля, что характерно для большого класса дипольных (полярных) диэлектриков, молекулы которых и без внешнего поля обладают дипольным моментом. Ориентация диполей сопровождается преодолением сил взаимодействия между молекулами, на что расходуется энергия и время. Время τ установления дипольной поляризации (время релаксации) зависит от размеров молекул, вязкости вещества, электрического взаимодействия частиц и может составлять от долей секунды до сотен часов.

В отличие от полярных молекул квазидиполи, образуемые слабо связанными ионами или электронами, меняют свою ориентацию в результате перескоков ионов (электронов) из одного равновесного положения в другое. Время между перескоками и есть время релаксации частиц диэлектрика. В электрическом поле на каждую заряженную частицу диэлектрика, хаотически меняющую свое положение, будет действовать дополнительная сила, «перебрасывающая» частицы в определенном направлении. В результате диэлектрик поляризуется.

Релаксационная поляризация диэлектрика, содержащего релаксирующие частицы любого вида (диполи, ионы, электроны), происходит во времени по экспоненциальному закону:

$$P(t) = P_0(1 - e^{-t/\tau}), \quad (5.13)$$

где P_0 – стационарное (установившееся) значение поляризации;

τ – время релаксации.

После удаления из поля поляризованность диэлектрика уменьшается по закону:

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau}. \quad (5.14)$$

Время релаксации τ этого процесса равно промежутку времени, в течение которого поляризованность уменьшается в e раз, т. е. $P(t) = P_0/e \approx P_0/3$.

Энергетическая модель релаксационной поляризации слабо связанного иона дает следующую формулу для времени релаксации:

$$\tau = \frac{1}{2\nu_0} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right), \quad (5.15)$$

где ν_0 – частота собственных (тепловых) колебаний иона в положении равновесия;

U_0 – высота потенциального барьера между положениями равновесия.

Таким образом, чем выше потенциальный барьер и ниже температура диэлектрика, тем больше время релаксации.

В отличие от большинства низкомолекулярных соединений, где возможен только один процесс электрической релаксации, полимерные материалы характеризуются как минимум двумя областями максимумов диэлектрических потерь. Связано это с тем, что в полимерах в тепловом движении самостоятельно участвуют две структурные единицы: цепная молекула и звено – отдельная характерная группа атомов, входящая в состав цепи. Низкотемпературный процесс электрической релаксации (дипольно-групповой или β -процесс) связан с движением групп малого размера и характеризуется энергией активации 42–84 кДж/моль. Высокотемпературная область релаксации (дипольно-сегментальный или α -процесс) соответствует специфической форме подвижности структурных единиц, присущей только высокомолекулярным веществам, а именно взаимообусловленному движению сегментов цепи без нарушения их внутренней конформации. Энергия активации дипольно-сегментального процесса релаксации лежит в пределах 126–420 кДж/моль.

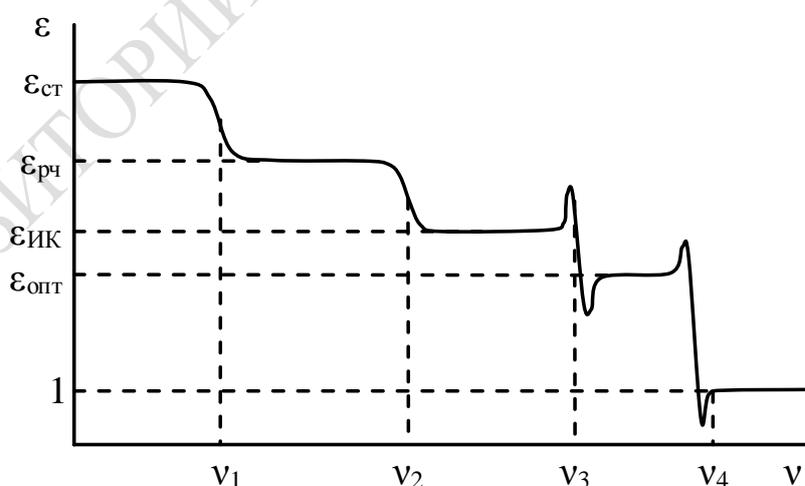
В некоторых неорганических диэлектриках, в частности в керамических материалах и стеклах, наблюдается *миграционная поляризация*, обусловленная перераспределением свободных зарядов в объеме диэлектрика под действием внешнего поля. Слабо связанные ионы, перемещаясь в диэлектрике под действием поля, не доходят до электродов и закрепляются на некотором расстоянии от исходного центра теплового колебания. Возникающий в процессе поляризации ток (так называемый абсорбционный ток) спадает со временем, поскольку образующийся в диэлектрике объемный заряд создает поляризационное электрическое поле, направленное противоположно приложенному. Время установления миграционной поляризации может быть значительно больше,

чем при поляризации ионного смещения, и неодинаково для разных диэлектриков.

При воздействии электрического поля на сегнетоэлектрики наблюдается *доменная поляризация*. Сегнетоэлектрики характеризуются наличием однородно поляризованных областей – доменов, дипольные моменты которых в отсутствие электрического поля имеют неоднородную направленность (см. 8.3). Сами домены обладают *спонтанной поляризацией*, возникающей самопроизвольно, без внешних воздействий. При наложении поля происходит преимущественная ориентация доменов в одном направлении, что приводит к поляризации сегнетоэлектрика.

Все сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэффект обусловлен возникновением электрической поляризации в некоторых кристаллах при их деформировании (так называемая *пьезоэлектрическая поляризация*). Пьезоэлектрическими свойствами обладают некоторые природные кристаллические минералы (кварц, турмалин) и керамики.

При длительном действии постоянного электрического поля все виды поляризации, присущие данному диэлектрику, успевают установиться. Тогда вклад в диэлектрическую проницаемость ϵ вносят как «быстрые», так и «медленные» механизмы поляризации. В переменном электрическом поле с увеличением частоты ν начинают запаздывать сначала самые медленные, а затем другие виды поляризации. Это приводит к зависимости диэлектрической проницаемости от частоты поля (так называемая *дисперсия ϵ*). Общий вид зависимости $\epsilon(\nu)$ показан на рисунке 5.3.



Рисунке 5.3 – Зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрика от частоты приложенного поля: $\epsilon_{ст}$ – в постоянном поле (статическая), $\epsilon_{рч}$ – в диапазоне радиочастот, $\epsilon_{ИК}$ – в инфракрасной области, $\epsilon_{опт}$ – в области оптических частот;
 $\nu_1 \sim 10^4$ Гц, $\nu_2 \sim 10^{11}$ Гц, $\nu_3 \sim 10^{15}$ Гц, $\nu_4 \sim 10^{17}$ Гц.

В области высоких частот диэлектрики обладают особым видом поляризации – *резонансной поляризацией*. Ей соответствуют диэлектрические потери, связанные с резонансом между частотой действующего на диэлектрик внешнего электрического поля и частотой собственных колебаний электронов или ионов.

5.2.3 Линейные и нелинейные диэлектрики

Линейные диэлектрики. К ним относятся все диэлектрики, имеющие линейную зависимость заряда конденсатора от напряжения:

– неполярные диэлектрики – газы, жидкости и твердые вещества, обладающие в основном только электронной поляризацией. К ним относятся водород, бензол, сера, полиэтилен;

– полярные диэлектрики – органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно электронную и дипольно-релаксационную поляризации. К ним относятся кремнийорганические соединения, капрон, фенолформальдегидные смолы;

– ионные диэлектрики. В этой группе целесообразно выделить две подгруппы материалов:

а) диэлектрики с ионной и электронной поляризациями (кварц, слюда, корунд, TiO_2);

б) диэлектрики с ионной, электронной и релаксационной поляризацией (неорганические стекла, керамика).

Нелинейные диэлектрики (зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса). К этому классу диэлектриков относятся только сегнетоэлектрики (вещества, обладающие спонтанной поляризацией).

5.3 Диэлектрические потери

Диэлектрическими потерями называют электрическую мощность, затрачиваемую на нагрев диэлектрика, находящегося в электрическом поле. Для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь и тангенс этого угла.

Углом диэлектрических потерь называют угол δ , дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между напряжением, приложенным к диэлектрику, и протекающим в нем током. В идеальном диэлектрике угол равен нулю. Чем больше рассеивается мощность в диэлектрике, тем меньше угол сдвига фаз φ и тем больше угол диэлектрических потерь δ .

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ характеризует отношение активной составляющей к емкостной составляющей проводимости.

Рассмотрим механизм диэлектрических потерь. Диэлектрические потери – это часть энергии переменного электрического поля в диэлектрической среде, которая переходит в тепло. При изменении значения и направления напряжённости электрического поля диэлектрическая поляризация также меняет величину и направление; за время одного периода переменного поля поляризация дважды устанавливается и дважды исчезает.

Если диэлектрик построен из молекул, которые представляют собой диполи (полярные молекулы) или содержат слабо связанные ионы, то ориентация таких частиц или смещение в электрическом поле (ориентационная поляризация) требуют определённого времени (время релаксации). В результате максимум поляризации не совпадает во времени с максимумом напряжённости поля, т. е. имеется сдвиг фаз между напряжённостью поля и поляризацией. Благодаря этому имеется также сдвиг фаз между напряжённостью электрического поля и электрической индукцией, который и обуславливает *потери энергии* $\underline{W}_\varepsilon$. Переходя к векторному изображению величин, можно сказать, что вектор электрической индукции \mathbf{D} отстаёт от вектора электрического поля \mathbf{E} на некоторый угол δ , который носит название *угла диэлектрических потерь*. Когда молекулы или ионы ориентируются полем, они испытывают соударения с другими частицами, при этом рассеивается энергия. Если время релаксации τ_0 во много раз больше, чем период T изменения приложенного поля, то поляризация почти не успевает развиться и диэлектрические потери очень малы. При малых частотах, когда время релаксации τ значительно меньше периода T , поляризация следует за полем и диэлектрические потери также малы, т. к. мало число переориентаций в единицу времени. Диэлектрические потери имеют максимальное значение, когда выполняется равенство $\omega = 1/\tau_0$, где ω – круговая частота электрического поля: $\omega = 2\pi/T$.

Описанный механизм релаксационных диэлектрических потерь имеет место в твёрдых и жидких диэлектриках, содержащих полярные молекулы или слабо связанные ионы. Величина релаксационных диэлектрических потерь в жидкости зависит от её вязкости, от температуры и от частоты приложенного поля. Для невязких жидкостей (вода, спирт) эти потери проявляются в сантиметровом диапазоне длин волн. В полимерах, содержащих полярные группы, возможна ориентация как отдельных полярных радикалов, так и более или менее длинных цепочек молекул.

В диэлектриках с ионной и электронной поляризацией вещество можно рассматривать как совокупность осцилляторов, которые в переменном

электрическом поле испытывают вынужденные колебания, сопровождающиеся рассеянием энергии (рисунок 5.4).

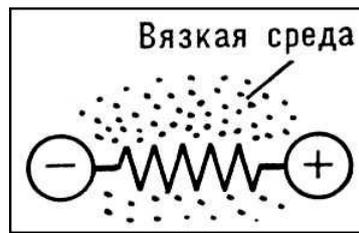


Рисунок 5.4 – Модель диэлектрика, состоящего из осцилляторов – упруго связанных электрических зарядов

Однако если частота электрического поля гораздо больше или меньше собственной частоты осцилляторов, то рассеяние энергии и, следовательно, диэлектрические потери незначительны. При частотах, сравнимых с собственной частотой осцилляторов, рассеяние энергии и диэлектрические потери W_ϵ велики и имеют максимум при равенстве этих частот $\omega = \omega_0$ (рисунок 5.5). При электронной поляризации максимум потерь соответствует оптическому диапазону частот. В диэлектриках, построенных из ионов (например, щелочно-галогидные кристаллы), поляризация обусловлена упругим смещением ионов и максимум потерь имеет место в инфракрасном диапазоне частот ($10^{12} \div 10^{13}$ Гц). Так как реальные диэлектрики обладают некоторой электропроводностью, то имеются потери энергии, связанные с протеканием в них электрического тока (джоулевы потери), величина которых не зависит от частоты.

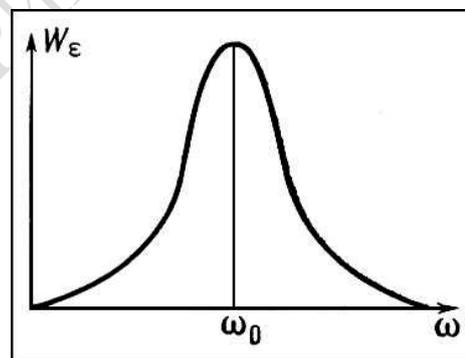


Рисунок 5.5 – Зависимость $W_\epsilon(\omega)$ для диэлектрика, состоящего из одинаковых осцилляторов, изображённых на рисунке 5.4

Величина диэлектрических потерь в диэлектрике, находящемся между обкладками конденсатора, определяется соотношением:

$$W_\epsilon = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta, \quad (5.16)$$

где U – напряжение на обкладках конденсатора;

C – ёмкость конденсатора.

Диэлектрические потери в 1 см^3 диэлектрика в однородном поле E равны:

$$W_\varepsilon = E^2 \omega \varepsilon \text{tg} \delta, \quad (5.17)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость.

Произведение $\varepsilon \cdot \text{tg} \delta$ называется коэффициентом диэлектрических потерь. Уменьшение величины диэлектрических потерь имеет большое значение в производстве конденсаторов и электроизоляционной технике. Большие диэлектрические потери используются для *диэлектрического нагрева* диэлектриков в электрическом поле высокой частоты.

Диэлектрические потери подразделяют на несколько видов.

Потери на электропроводность. Потери этого вида свойственны диэлектрикам, обладающим заметной электропроводностью. Значение тангенса угла диэлектрических потерь может быть найдено по формуле

$$\text{tg} \delta = 1,8 \cdot 10^{10} / (\varepsilon f \rho),$$

где ε – диэлектрическая проницаемость;

f – частота;

ρ – удельное электрическое сопротивление диэлектрика.

Релаксационные потери. Такой вид потерь характерен для диэлектриков с замедленными видами поляризации, проявляются при высоких частотах электрического поля, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. Релаксационные потери зависят от времени релаксации τ_0 и периода изменения поля:

– при $\tau_0 \ll 1/\omega$ происходит полная поляризация, потерь практически нет;

– при $\tau_0 \approx 1/\omega$ происходит незначительная поляризация, потери низки;

– при $\tau_0 \gg 1/\omega$ время поляризации сравнимо с периодом изменения поля, потери максимальны.

Ионизационные потери. Данный вид потерь наблюдается в газах и пористых твердых диэлектриках. Активные ионизационные потери в порах можно приближенно рассчитать по формуле:

$$P_{\text{а.и.}} = A_1 f (U - U_{\text{и}})^3,$$

где A_1 – эмпирическая константа;

$U_{\text{и}}$ – пороговое напряжение ионизации.

Ионизационные потери приводят к разогреву диэлектрика.

Резонансные потери. Резонансные потери связаны с резонансной поляризацией, проявляются при совпадении частоты электрического

поля с собственной частотой колебания осцилляторов. Фактически в этих условиях конденсатор ведет себя как активное сопротивление.

Потери на гистерезис. Характерны только для сегнетоэлектриков, которым свойственна доменная поляризация, сопровождающаяся в переменных полях диэлектрическим гистерезисом. Потери на гистерезис существуют при температурах ниже точки Кюри.

Диэлектрические потери имеют важное значение для материалов, используемых в установках высокого напряжения, в высокочастотной аппаратуре (особенно в высоковольтных высокочастотных устройствах), поскольку значение диэлектрических потерь пропорционально квадрату приложенного к диэлектрику напряжения и частоте. Материалы, предназначенные для применения в этих условиях, должны отличаться малыми значениями угла потерь и диэлектрической проницаемости. Большие диэлектрические потери в электроизоляционных материалах вызывают сильный нагрев изготовленного из него изделия и могут привести к его тепловому разрушению.

5.4 Классификация диэлектрических материалов

По области применения (т. е. по функциям, выполняемым в аппаратуре и приборах) все диэлектрические материалы можно разделить на *электроизоляционные* и *конденсаторные*. Первые используются для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга части, находящиеся под различными электрическими потенциалами. Вторые применяются для создания определенного значения электрической емкости конденсатора, а в некоторых случаях для обеспечения определенного вида зависимости этой емкости от температуры и других факторов.

По возможности управления электрическими свойствами диэлектрические материалы разделяют на *пассивные* (с постоянными свойствами) и *активные*, свойствами которых можно управлять (сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электреты и др.).

По химической природе все диэлектрики делятся на *органические* и *неорганические*. Под органическими веществами подразумеваются соединения углерода; обычно они содержат также водород, кислород, азот, галогены или иные элементы. Прочие вещества считаются неорганическими; многие из них содержат кремний, алюминий и другие металлы, кислород и т. п.

Количество диэлектрических материалов исчисляется многими тысячами. Поэтому здесь будут даны лишь общие представления об особенностях строения и свойств основных классов диэлектриков.

ГЛАВА 6

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

К этому классу диэлектрических материалов относят стекла, керамику и ситаллы.

6.1 Неорганические стекла

6.1.1 Классификация

Неорганические стекла – квазиаморфные твердые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц. По химическому составу неорганические стекла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь оксидные стекла – твердые некристаллические материалы, получаемые переохлаждением расплава стеклообразующих компонентов (оксидов кремния, бора, алюминия, фосфора, титана, циркония и др.). Процесс перехода такой системы из жидкого состояния в стеклообразное является обратимым. Стеклообразное состояние менее устойчиво, чем кристаллическое, характеризуется избыточной внутренней энергией системы, что делает возможным ее самопроизвольный переход в кристаллическое состояние. В структуре неорганического стекла обнаруживаются микрокристаллические образования. Прослойки между кристаллитами находятся в стеклообразном состоянии.

В зависимости от исходного сырья различают следующие виды оксидных стекол: силикатное (на основе двуокиси кремния), алюмосиликатное (окись алюминия и двуокись кремния), боросиликатное (борный ангидрид и двуокись кремния), алюмоборосиликатное, алюмофосфатное и др. Введение в состав шихты оксидов металлов, щелочей и некоторых других веществ придает стеклам специальные свойства. Технология изготовления стекла заключается в следующем. Сырьевые материалы измельчают, смешивают и загружают в стекловарочную печь. В результате образуется однородная стекломасса, которая идет на выработку листового стекла или стеклянных изделий. Формовку изделий из стекла осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т. п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, и стекло теряет прозрачность из-за нарушения однородности.

Наиболее широко в технике применяют *силикатное стекло* (основной компонент – диоксид кремния SiO_2) благодаря его высокой химической стойкости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Чистый диоксид кремния в стеклообразном состоянии (*кварцевое стекло*) по структуре отличается от кристаллического кварца SiO_2 (рисунок 6.1).

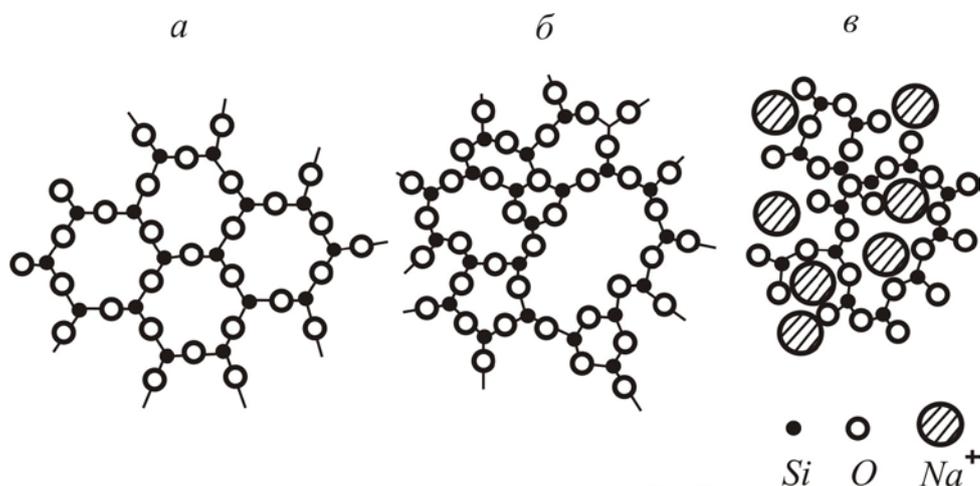


Рисунок 6.1 – Схемы кварцевых структур:
a – кристаллический кварц; *б* – стеклообразный кварц (кварцевое стекло);
в – силикатное (натриевое) стекло

В кристаллическом кварце валентные связи Si–O образуют регулярный каркас из правильных тетраэдров, в котором каждый атом кремния и кислорода имеет идентичное окружение (рисунок 6.1, *a*). В кварцевом стекле каждый атом кремния тоже окружен четырьмя атомами кислорода, и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, но в отличие от кристаллического кварца, угол между валентными связями Si–O не везде одинаков. В результате нарушается дальний порядок, характерный для кристаллов, в каркасе образуются различные по величине «кольца» и отсутствует характерное для кристаллов идентичное повторение структурных элементов (рисунок 6.1, *б*).

В силикатных стеклах (рисунок 6.1, *в*) ионы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ приблизительно тетраэдрической формы образуют сетку, в ячейках которой расположены положительные ионы металлов (Na^+ , K^+ и т. д.). Присутствие ионов металла нарушает непрерывную систему связей Si–O, некоторые атомы кислорода оказываются связанными только с одним атомом кремния. В результате отдельные «кольца» связей раскрываются, что приводит к изменению свойств стекла, в первую очередь – температуры плавления (например, натриевое стекло плавится при значительно более низкой температуре, чем кварц).

В каркасах алюмосиликатного или боросиликатного стекла атомы кремния частично заменены атомами алюминия или бора. Широко распространены многокомпонентные силикатные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ с добавлением Al_2O_3 и MgO . Технология их получения включает составление шихты, варку ее в печах, формование изделий, термическую или химическую обработку. Кварцевое стекло получают плавлением природного или синтетического кварца.

Техническое стекло имеет в основном алюмоборосиликатную стеклообразующую основу ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), модифицированную оксидами металлов, добавки которых облегчают технологию производства стекла и изменяют его физико-механические характеристики. Многокомпонентный состав технических стекол обуславливает разнообразие их свойств и структурную неоднородность, поскольку расплав при охлаждении расслаивается на несколько фаз, затвердевающих в аморфном состоянии. При определенном соотношении кремния, кислорода и других составляющих может произойти зарождение и интенсивный рост кристаллов (расстекловывание), что отрицательно сказывается на прочности и прозрачности стекол. Расстекловывание предупреждают правильным подбором компонентов стекла. Структурную неоднородность стекла частично устраняют прогревом, одновременно снижающим усадочные напряжения.

По химическому составу силикатные стекла разделяют на три группы:

1 *Бесщелочные стекла* (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит чисто кварцевое стекло (плавленный кварц). Стекла данной группы обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации и с малыми допусками по размерам.

2 *Щелочные стекла без тяжелых окислов* или с незначительным их содержанием. Эта группа стекол состоит из двух подгрупп:

- натриевые;
- калиевые и калиево-натриевые.

В эту группу входит большинство обычных стекол. Они легко обрабатываются при нагреве (технологичны), но имеют пониженные электрические свойства и невысокую нагревостойкость.

3 *Щелочные стекла с высоким содержанием* тяжелых окислов (например, силикатно-свинцовые и бариевые). Эти стекла, обладая удовлетворительной обрабатываемостью, имеют повышенные электрические свойства, приближающиеся при нормальной температуре к электрическим свойствам стекол первой группы.

По техническому назначению стекла подразделяют на следующие виды:

1 *Электровакуумные стекла.* Используются при изготовлении электронных ламп, электронно-лучевых и рентгеновских трубок, фотоумножителей, счетчиков частиц, ламп накаливания, газоразрядных и галогенных ламп, импульсных источников света и т. д. Электровакуумные стекла должны иметь высокие диэлектрические характеристики и во избежание растрескивания спаев согласованный с металлами (или стеклами) коэффициент теплового расширения. Относятся к группе боросиликатных или алюмосиликатных стекол с добавками щелочных окислов.

2 *Изоляторные стекла.* Стекла легко металлизуются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.). Другим элементом изоляции, часто встречающимся в дискретных полупроводниковых приборах, являются стеклянные бусы, изолирующие металлические выводы прибора от фланца корпуса, на котором располагается полупроводниковый кристалл с *p-n*-переходами. Обычно в качестве материала для таких изоляторов используют щелочное силикатное стекло.

3 *Цветные стекла.* Добавление некоторых веществ в стекломассу придает силикатным стеклам соответствующую окраску: CaO – синюю, Cr₂O₃ – зеленую, MnO₂ – фиолетовую и коричневую, UO₃ – желтую, Na₂SeO₃ – розовую, что используется при изготовлении светофильтров, эмалей и глазурей.

4 *Лазерные стекла.* Используются в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Активными примесями в них чаще всего служат ионы неодима (Nd³⁺), концентрация которого может достигать 6 %. Достоинством таких стекол, кроме высокой концентрации активных частиц, является возможность изготовления активных элементов больших размеров (длиной до 1,8 м и диаметром до 70 мм) практически любой формы с очень высокой оптической однородностью. Недостатки – невысокая монохроматичность выходного излучения и низкая теплопроводность.

6.1.2 Свойства стекол

Механические свойства. Свойства стекол как некристаллических материалов изотропны. Плотность их изменяется в пределах 2200÷6500 кг/м³ в зависимости от состава, микротвердость – 4÷10 ГПа, модуль упругости – 40÷120 ГПа, прочность при сжатии – до 2 ГПа, при растяжении – до 90 МПа, при изгибе – до 120 МПа. Стекло является хрупким материалом, его ударная вязкость низка. Наилучшее сочетание механических свойств имеет кварцевое стекло, отличающееся простым химическим составом и однородностью структуры (Приложение Б). Нагревание стекла до температуры размягчения и резкое охлаждение (этот технологический

прием называют закалкой стекла) также увеличивает прочность, но при этом увеличивается и хрупкость. Закаленное стекло нельзя резать или сверлить. Прочность стекла повышают химико-термической обработкой, которая заключается в частичной замене ионов натрия в приповерхностном слое на более крупные ионы лития или калия. Шлифование и полирование стекла увеличивает его прочность в несколько раз. Для уменьшения шероховатости стекла широко используют огневую полировку (оплавление).

Тепловые свойства оксидных стекол. Как аморфные вещества стекла не имеют резко выраженную температуру плавления. Нагрев стекол сопровождается изменением их вязкости: в твердом состоянии динамическая вязкость составляет 10^{18} Па·с, в начале размягчения – 10^{12} Па·с, в расплаве – $10 \div 10^2$ Па·с. Переход стекла из твердого состояния в расплав происходит в температурном интервале, границы которого характеризуются температурой стеклования ($400 \div 600$ °С) и размягчения ($600 \div 1000$ °С). В этом интервале стекло находится в высоковязком пластическом состоянии. За температуру размягчения стекла принимается температура, при которой вязкость его составляет $10^7 \div 10^8$ Па·с. Наибольшая температура размягчения у кварцевого стекла, которое на 100 % состоит из SiO_2 . Добавки к SiO_2 щелочных оксидов понижают температуру размягчения. Переработку стекла осуществляют при температурах $1000 \div 1100$ °С, превышающих температуру его размягчения.

Важной характеристикой стекол является *термостойкость* – способность хрупких материалов противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям. Термостойкость оценивают величиной наибольшего температурного градиента, при котором стекло не разрушается в результате резкого охлаждения. Эта характеристика связана с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) стекла. Чем больше значение этого коэффициента, тем выше сжимающие напряжения в стекле, возникающие при его охлаждении.

Коэффициент линейного расширения стекол α лежит в пределах от $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (кварцевое стекло) до $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. ТКЛР играет большую роль в оценке стойкости стекол к резким сменам температуры (термоударам). Он имеет значение при пайке и сварке друг с другом различных стекол, при нанесении стеклоэмали на поверхность. Коэффициенты линейного расширения паяемых и свариваемых материалов должны быть приблизительно одинаковыми. Названия стекол «вольфрамовые», «молибденовые», объясняются не их составом, а тем, что α этих стекол близки к α вольфрама и молибдена.

Повысить прочность и термостойкость стеклянных изделий можно путем термической и химической обработки. В частности, термическое

упрочнение (закалка) при температуре $540\div 650$ °С с быстрым и равномерным охлаждением в потоке воздуха или в масле приводит к выравниванию усадочных напряжений в стекле, росту его прочности (в $3\div 6$ раз) и ударной вязкости ($5\div 7$ раз). Недостатком закаленного стекла является чувствительность к ударам у кромки и в углах листа. При ударе закаленное стекло покрывается густой сеткой трещин, сильно уменьшающих его прозрачность. Материал, полученный склеиванием двух стеклянных листов с помощью прозрачной полимерной пленки, называется *триплексом*. При его разрушении образовавшиеся осколки удерживаются на полимерной пленке и не рассыпаются. Кроме того, пленка предотвращает распространение трещин в стеклянных листах.

Химические методы упрочнения (травление, ионный обмен) обеспечивают дополнительное повышение прочности стекла. Еще более высокую прочность и термостабильность имеют термохимически упрочненные стекла (рисунок 6.2). Термохимическое упрочнение производят быстрым охлаждением стеклянного изделия, нагретого выше температуры стеклования, в подогретых кремнийорганических жидкостях. Дополнительное упрочнение обусловлено образованием на поверхности изделия полимерных пленок.

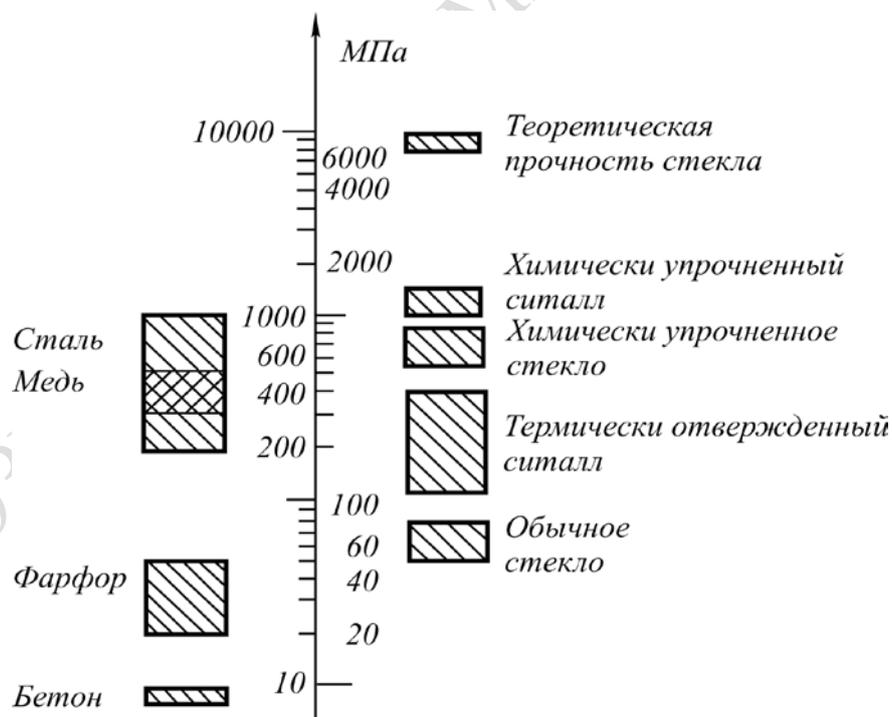


Рисунок 6.2 – Шкала прочности различных видов стекла (справа) по сравнению с другими материалами (слева)

Оптические свойства стекол характеризуются светопропусканием, показателем преломления n (n уменьшается с увеличением длины волны

света) и дисперсией k (дисперсия – зависимость n от длины волны). Показатель преломления n стекол колеблется от 1,47 до 1,96 (тяжелые свинцовые стекла – хрустали). Обычные стекла прозрачны для лучей видимой части спектра. Добавки придают стеклам окраску (см. выше). Большинство технических стекол из-за содержания в них примеси оксидов железа, сильно поглощают ультрафиолетовые лучи. *Увиолетовые* стекла, содержащие Fe_2O_3 менее 0,02 %, обладают прозрачностью для ультрафиолета. Хорошо пропускает УФ лучи кварцевое стекло, которое используют в специальных «кварцевых» лампах. Стекла, в состав которых входят элементы с малой атомной массой, прозрачны для рентгеновских лучей. Стекло состава (83 % B_2O_3 – 2,5 % BeO – 14,5 % Li_2O) применяют для окошек в рентгеновских трубках. Хрустали поглощают рентгеновские лучи.

Нанесение на листовое стекло тонких (0,3–1 мкм) пленок металлов или оксидов способствует резкому повышению отражающих свойств стекол в видимом и инфракрасном диапазонах. Введение в стекломассу галогенидов серебра обеспечивает *фототропный эффект* – изменение прозрачности и окрашенности стекла в зависимости от интенсивности падающего света.

Гидролитическая стойкость стекол, или стойкость к действию влаги, оценивается массой составных частей стекла, переходящей в раствор с единичной поверхности стекла при длительном соприкосновении его с водой. Растворимость стекла увеличивается с ростом температуры. Наивысшей гидролитической стойкостью обладают кварцевые стекла. Это свойство ухудшается при введении щелочных оксидов. Стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ (реже $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) с силикатными модулями m от 1,5 до 2,4 являются растворимыми стеклами. При повышенном давлении и температуре они растворяются в воде, образуя вязкие клейкие растворы щелочной реакции. Такой раствор концентрации 30÷50 % с плотностью 1,27–1,95 г/см³ называется *жидким стеклом*. Силикатные стекла стойки к действию кислот за исключением плавиковой (HF), но мало стойки к щелочам. Специальные типы стекол с высоким содержанием B_2O_3 и Al_2O_3 стойки к парам натрия, что важно для некоторых электроосветительных приборов.

Электрические свойства стекол сильно зависят от состава. При нормальной температуре для различных технических стекол удельное сопротивление $\rho = 10^6 \div 10^{15}$ Ом·м, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,8 \div 16,2$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4} \div 0,01$. Удельное сопротивление уменьшается с введением в стекло оксидов щелочных металлов с наличием ионов Na или K. При воздействии на щелочное стекло постоянного напряжения происходит

электролиз, который наблюдается в виде отложений у катода щелочного металла. Присутствие в составе стекла двух щелочных металлов увеличивает ρ и уменьшает $\text{tg}\delta$. Электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава. Решающее влияние на $E_{\text{пр}}$ оказывают воздушные включения – пузырьки в толще стекла.

6.1.3 Стекланные волоконные оптические элементы

Для передачи света между источником и приемником излучения используют тонкие стекланные волокна. *Стекловолокно* – волокно из тонких стекланных нитей. Его получают из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на бобину. В такой форме стекло демонстрирует необычные для стекла свойства: не бьется и не ломается, а вместо этого легко гнется без разрушения. Это позволяет ткать из него стеклоткань, изготавливать гибкие световоды и т. д. Основными достоинствами стекловолокна являются высокая механическая прочность, высокая термостойкость, негорючесть, малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокна используют щелочные алюмосиликатные, бесщелочные и малощелочные алюмоборосиликатные стекла.

Отдельные волокна могут быть соединены в жгуты с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название *волоконной оптики*, которая является важной составной частью оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надежностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причем передача изображения возможна по искривленному пути. У таких систем высокая помехозащищенность оптического канала связи. Направляющее действие волокон достигается за счет эффекта полного многократного внутреннего отражения. Для передачи изображения используют волокна диаметром $5\div 15$ мкм. Для предотвращения просачивания света из одного волокна в другое их снабжают светоизолирующей оболочкой, которую изготавливают из стекла с меньшим показателем преломления. Тогда луч, попадая из среды, оптически более плотной (n -большой), на поверхность раздела со средой, оптически менее плотной (n -меньшей), под углом, большим предельного, будет испытывать полное внутреннее отражение и, многократно отражаясь, пойдет вдоль волокна.

Световой кабель диаметром 5÷6 мм содержит несколько сотен тысяч светоизолированных волокон. Для правильной передачи изображения требуется регулярная укладка волокон в жгуте. То есть относительное расположение волокон на его входном и выходном торцах должно быть одинаковым. С помощью волоконных жгутов легко осуществить преобразование оптического изображения, его кодирование и дешифровку. Световые кабели из волокон с конечным сечением могут усиливать освещенность объектов за счет концентрации светового потока, уменьшать или увеличивать изображение. Такие технологические приемы, как осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен позволяют изготовить плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных микросхем.

Волоконно-оптический элемент (ВОЭ) представляет собой световедущую жилу с высоким показателем преломления, окруженную светоизолирующей оболочкой с низким показателем преломления, причем диаметр световедущего сердечника (2÷100 мкм) в несколько раз превышает длину волны проходящего света. Волоконные световоды для оптических линий связи должны удовлетворять обширному комплексу требований. Основными количественными характеристиками световодов, определяющими возможность и эффективность их применения, являются затухание (потери энергии, коэффициент светопропускания) и ширина полосы пропускания. Потери энергии проходящего по световоду излучения возникают вследствие следующих процессов:

1) рэлеевского рассеяния, т. е. рассеяния света на субмикроскопически малых, значительно меньших по своим размерам, чем длина волны применяемого излучения, оптических неоднородностях материала световода; величина этих потерь обратно пропорциональна λ^4 ;

2) поглощения и рассеяния света содержащимися в материале световода ионами некоторых примесей («примесные» потери);

3) нежелательных изменений модовой структуры распространяющегося по световоду излучения, например, преобразования направляемых мод в моды оболочки и рассеяния света из-за изгибов, микроизгибов, различных дефектов и микроскопически малых неоднородностей в сердечнике световода;

4) рассеяния, обусловленного вариациями состава стекла, и поглощения света при взаимодействии фотонов с электронами и колебательными состояниями основных компонентов материала сердечника световода; поглощение становится значительным (например, в кварцевом стекле), когда длина волны света превышает ~1,7 мкм, а также в ультрафиолетовой части спектра.

К материалам для волоконных световодов предъявляются следующие требования: наибольшая прозрачность для излучения в требуемом диапазоне длин волн; высокая стабильность структуры и свойств с течением времени; высокая стойкость к влиянию внешних дестабилизирующих воздействий. В соответствии с этими требованиями волоконные световоды изготавливают главным образом из кварцевого стекла, многокомпонентных силикатных стекол и из некоторых полимеров. Перспективными материалами для волоконных световодов, предназначенных для использования в системах и линиях оптической связи, являются галоидные, халькогенидные и некоторые оксидные стекла, а также кристаллические соединения типа хлоридов, бромидов и иодидов.

Волоконные световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла изготавливают с оболочкой из кварцевого стекла (волокна «кварц-кварц»), многокомпонентного стекла (волокна «стекло-стекло») и из полимера (волокна «кварц-полимер»). Световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла могут применяться в системах, использующих все наиболее употребительные диапазоны длин волн излучения $0,6 \div 1,6$ мкм.

Световоды из полимеров имеют достаточно высокие потери (~ 200 дБ/км) и применяются в коротких линиях связи (до $100 \div 200$ м). В световодах из полимера (например, полиметилметакрилата) потери вызываются главным образом колеблющимися C–H группами. Устранение этих групп, в частности замена в полиметилметакрилате водорода дейтерием, позволяет существенно снижать потери. Достоинствами полимерных световодов являются высокая стойкость против действия ионизирующего излучения, высокая пластичность, дешевизна.

Световоды из галоидных, оксидных и халькогенидных стекол, а также из ряда кристаллических материалов перспективны для передачи излучения в диапазоне длин волн $2 \div 10$ мкм. Теоретические подсчеты показывают, что на основе таких материалов могут быть получены световоды с исключительно низкими потерями в ближней ИК-области спектра.

6.2 Керамика

Для современной радиоэлектроники важное значение имеют керамические диэлектрики, которым присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надежность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию

плесени и поражению насекомыми. Сырье для производства основных радиокерамических изделий доступно и дешево. Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава керамической массы и технологии производства. Некоторые керамические диэлектрики благодаря определенным свойствам позволяют наиболее просто решать ряд задач новой техники. Это относится к сегнетокерамике, пьезокерамике и керамическим электретам.

Керамический материал может состоять из нескольких фаз. *Кристаллическую фазу* образуют химическое соединение или твердые их растворы. Основные свойства керамики – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность – во многом зависят от неё. *Стекловидная фаза* представляет собой прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики – температура спекания, степень пластичности при формировании – определяются в основном количеством стекловидной фазы. От неё зависят также плотность, пористость и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики не содержат этой фазы. Наличие газовой фазы (газовые включения в закрытых порах) обусловлено способом переработки массы и приводит к снижению механической и электрической прочности керамики.

6.2.1 Особенности технологического цикла

Керамика – большая группа диэлектриков с различными свойствами, объединенная общностью технологического цикла. Любая технологическая схема керамического производства включает в себя следующие операции.

1 *Измельчение и смешивание* исходных компонентов. Эта операция производится в шаровых и вибрационных мельницах. В качестве мелющих тел используют керамические или стальные шары различного диаметра. Мельницы бывают как сухого, так и мокрого измельчения. Более тонкое измельчение достигается в водной среде.

2 *Пластификация массы* и образование формовочного полуфабриката. Полученная в мельнице смесь пластифицируется органическим пластификатором. Пластификаторы подразделяют на водорастворимые и расплавляемые. Наиболее часто используют поливиниловый спирт и парафин.

3 *Формование заготовок*. Формование осуществляют методом пресования, протяжкой через мундштук или горячим литьем под давлением.

Крупногабаритные изделия сложной формы формуют путем литья жидкой керамической массы в гипсовые формы.

4 *Спекание*. Спекание изделий производят в туннельных электрических печах при температуре 1300 °С и выше. При спекании происходит выжигание пластификатора, завершаются химические реакции между компонентами. За счет слияния частиц фиксируется форма изделия, материал приобретает необходимую механическую прочность и заданные физические и электрические свойства.

В процессе обжига вследствие испарения влаги, выгорания пластификатора и уплотнения материала происходит усадка изделий, т. е. уменьшение их размеров. В зависимости от состава измельченной смеси, количества пластификатора и режимов обжига усадка изменяется в широких пределах и может достигать 20 %. Принимая во внимание это обстоятельство, необходимо при формовке заготовок давать им завышенные размеры. Заранее оценить усадку довольно трудно, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5 % от линейного размера).

6.2.2 Классификация керамики

По техническому назначению керамику подразделяют на установочную и конденсаторную.

К установочной керамике относят материалы, из которых изготавливают основания конденсаторов, разнообразные изоляторы, планки, панели, каркасы катушек, корпуса резисторов, подложки интегральных микросхем. Она должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность.

Изоляторный фарфор – низкочастотная установочная керамика, изготавливается из специальных сортов глины, кварцевого песка и полевого шпата. Обладает низкой пористостью и высокой плотностью, водонепроницаемостью, довольно высокой электрической и механической прочностью. На высоких частотах использование затруднено из-за высоких диэлектрических потерь.

Радиофарфор занимает промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками. Улучшение свойств обусловлено вводом в состав исходной смеси окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери.

Ультрафарфор – высокочастотная керамика, отличается повышенным (> 80 %) содержанием глинозема Al_2O_3 . Сочетает в себе низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными технологическими параметрами. Предназначена

для изготовления установочных деталей и конденсаторов, к которым предъявляются повышенные требования.

Алюминоксид (корундовая керамика) – высокочастотная керамика, на 90÷95 % состоит из глинозема. Сочетает низкие диэлектрические потери на радиочастотах, высокую нагревостойкость (до 1600 °С), большую механическую прочность и хорошую теплопроводность (в 10÷20 раз больше, чем у изоляторного фарфора). Высокая абразивность алюминоксида затрудняет его механическую обработку. Используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и для изготовления подложек интегральных микросхем.

Поликор – разновидность алюминоксида. Прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных ламп – источников света. Обладает высокой плотностью, поэтому можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Вследствие этого поликор является ценным материалом подложек для осаждения пассивных элементов гибридных интегральных схем.

Брокерит – высокочастотная керамика на основе оксида бериллия (содержит 95÷99 % BeO). Обладает самой высокой теплопроводностью [200÷250 Вт/(м·К)] среди неметаллических материалов, превышающей в 200÷250 раз теплопроводность стекол и стеклокристаллических материалов. К тому же она имеет высокие диэлектрические параметры: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоте 1 МГц). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумных спаев керамики с медью и коваром. Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ. Недостатком данной керамики является то, что порошок BeO токсичен, поэтому при производстве изделий из нее необходимо соблюдение строгих мер техники безопасности.

Цельзиановая керамика состоит из цельзиана ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), BaCO_3 и каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Обладает низким температурным коэффициентом линейного расширения ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), повышенной электрической прочностью (до 45 МВ/м) и низкими диэлектрическими потерями. Применяется при изготовлении каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности. Технологические характеристики цельзиановой керамики достаточно благоприятны: масса пластична, температура ее спекания невысока. Недостатком цельзиановой керамики является сравнительно небольшая механическая прочность.

Стеатитовая керамика – высокочастотная керамика на основе талька ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Обладает малой абразивностью и незначительной усадкой при обжиге (1÷1,5 %), поэтому из нее можно изготавливать

мелкие детали с высокой точностью в размерах. Стеатитовую керамику применяют в качестве опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов.

Форстеритовая керамика – керамика на основе ортосиликата магния ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$). Имеет небольшие диэлектрические потери, высокое значение удельного объемного сопротивления и хорошую механическую прочность, характеризуется повышенным коэффициентом линейного расширения, благодаря которому форстеритовую керамику применяют в электровакуумной технике как изолятор для согласованного спая с металлами.

Конденсаторную керамику используют для производства высокочастотных и низкочастотных конденсаторов высокого и низкого напряжения. Основные требования, предъявляемые к этой керамике, – возможно более высокое значение диэлектрической проницаемости. Это позволяет снизить габариты конденсаторов и уменьшить их массу.

Тиконды – специальные керамические материалы, в состав которых входит титан. Это рутил (TiO_2), перовскит (CaTiO_3) и титанат стронция (SrTiO_3). Используются для изготовления высокочастотных конденсаторов.

Термоскомпенсированные тиконды – к ним относят титано-циркониевую керамику (твердые растворы $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$), лантановую керамику ($\text{LaAlO}_3\text{--CaTiO}_3$) и станнатную керамику ($\text{CaSnO}_3\text{--CaTiO}_3\text{--CaZrO}_3$). Данная группа материалов отличается повышенной температурной стабильностью свойств, которой добиваются за счет снижения диэлектрической проницаемости. Соответственно из данной керамики изготавливают высокочастотные термостабильные конденсаторы.

Сегнетокерамика – низкочастотная конденсаторная керамика (BaTiO_3 , твердые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами). Обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью, но не отличается температурной стабильностью.

В качестве конденсаторных материалов используют также установочную керамику (ультрафарфор, стеатитовую и цельзиановую керамики).

6.3 Ситаллы

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между неорганическими стеклами и керамикой. По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы от белого до светло-бежевого

и коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики (Приложение Б).

В отличие от обычных стекол, свойства которых определяются в основном их химическим составом, для ситаллов решающее значение имеет структура и фазовый состав. Причина ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости, почти идеальной поликристаллической структуре. Свойства ситаллов изотропны. В них совершенно отсутствует вязкая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает ситаллы малочувствительными к поверхностным дефектам.

Плотность ситаллов лежит в пределах $2400 \div 2950 \text{ кг/м}^3$, прочность при изгибе – $70 \div 350 \text{ МПа}$, временное сопротивление – $110 \div 160 \text{ МПа}$, сопротивление сжатию – $7 \div 20 \text{ ГПа}$, модуль упругости – $85 \div 140 \text{ ГПа}$. Прочность ситаллов зависит от температуры. Твердость их близка к твердости закаленной стали ($HV = 7000 \div 10500 \text{ МПа}$). Они весьма износостойки, обладают достаточно низким коэффициентом трения ($f_{\text{тр}} = 0,07 \div 0,19$). Коэффициент линейного расширения лежит в пределах $(7 \div 300) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. По теплопроводности ситаллы благодаря повышенной плотности превосходят стекла [$0,8 \div 2,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$].

Технология получения ситаллов состоит из нескольких операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах $500 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$ и $900 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй – развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает 95 %, размеры оптимально развитых кристаллов составляют $0,05 \div 1 \text{ мкм}$. Таким образом, ситаллы отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зерен.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частицы металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.), выделяющиеся из соответствующих окислов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения.

Для инициирования фотохимической реакции обычно используют УФ излучение. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно материал

приобретает определенную окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами*. Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава. К числу таких соединений относятся TiO_2 , FeS , B_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_6 , фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называют *термоситаллами*.

По техническому назначению ситаллы подразделяют на *установочные* и *конденсаторные*. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкопленочные резисторы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

ГЛАВА 7

ОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ПОЛИМЕРЫ)

7.1 Классификация полимеров

Полимеры или высокомолекулярные соединения (ВМС) – вещества, состоящие из макромолекул, т. е. молекулярных цепей, образованных большим количеством атомов, которые соединены химическими связями. Термин «макромолекула» ввел в 1922 г. немецкий химик Г. Штаудингер (H. Staudinger), экспериментально обнаруживший цепное строение молекул полимеров.

Реакцию образования полимера из мономеров называют *полимеризацией*. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояния в состояние густой жидкости или твердое. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов. Полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом.

Помимо реакции полимеризации ВМС может быть получено реакцией *поликонденсации*. Эта реакция связана с перегруппировкой атомов полимеров и выделением из сферы реакции воды или других низкомолекулярных веществ. Полимеры, полученные поликонденсацией, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по реакции полимеризации. Это объясняет наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые, распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала.

Полимеры классифицируют по нескольким признакам, важнейшими из которых являются следующие.

По происхождению: *природные* или *биополимеры* (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) и *синтетические* (например, полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы), получаемые методами полимеризации и поликонденсации.

По расположению составных звеньев в макромолекуле:

- *линейные*, макромолекулы которых представляют собой линейные цепи;
- *разветвленные*, состоящие из линейных макромолекул с ответвлениями, например, в виде гребенок, звезд, случайно разветвленных цепей (рисунок 7.1);

– *сетчатые* – полимеры со сложной топологической структурой, макромолекулы которых образуют единую пространственную сетку (рисунок 7.1, *г*), в предельном случае весь объем полимера представляет собой одну огромную молекулу.

Рисунок 7.1 – Типы разветвленных макромолекул: *а* – гребнеобразная; *б* – звездообразная; *в* – случайно разветвленная; *г* – сетчатая

В зависимости от структуры основной цепи макромолекул различают два больших класса полимеров. *Гомоцепные* полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых построена из одинаковых атомов. В основной цепи *гетероцепных* полимеров содержатся атомы разных элементов, чаще всего С, N, Si, Р. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены *карбоцепные*, главные цепи которых образованы только атомами углерода. Полимеры, в состав макромолекул которых наряду с углеводородными группами входят атомы небиогенных (биогенные – необходимые для роста живых тканей) элементов, называют *элементоорганическими*. *Координационные полимеры* содержат атомы металлов (Zn, Mg, Cu), и поэтому в их основной цепи обычные ковалентные связи сочетаются с координационными. Отдельную группу составляют *неорганические* полимеры, макромолекулы которых построены из неорганических главных цепей и не содержат органических боковых групп. Сетчатые неорганические полимеры входят в состав большинства минералов земной коры.

По технологическому признаку полимеры подразделяют на реактопласты и термопласты. *Реактопласты* – полимеры, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования микромолекулярных сеток, вследствие чего полимер необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние. *Термопласты* после переработки в изделия сохраняют способность к многократным переплавкам.

По химическому составу макромолекул полимеры классифицированы советскими химиками А. А. Берлиным и В. В. Коршаком. Схема этой классификации приведена на рисунке 7.2. В пояснении к ней использованы ранее упомянутые термины.



Рисунок 7.2 – Классификация высокомолекулярных соединений

К *органическим полимерам* относят соединения, молекулы которых содержат атомы углерода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной цепи и боковых групп. В *элементоорганических полимерах* главная молекулярная цепь состоит из атомов углерода и других элементов (за исключением азота, кислорода и серы), а боковые группы включают атомы углерода и другие атомы (за исключением азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с атомами цепи. *Неорганические полимеры*, как отмечено ранее, это соединения, которые не содержат атомов углерода в составе макромолекул.

Органические полимеры подразделяют на *карбоцепные* и *гетероцепные*. Главная цепь карбоцепных полимеров состоит только из атомов углерода. В состав цепи макромолекул гетероцепных полимеров входят атомы O, N, S.

Названия карбо- и гетероцепных полимеров образованы из названий химических классов мономеров, входящих в состав макромолекул. Например, в класс карбоцепных полимеров входят вещества, макромолекулы которых образованы: а) углеводородными мономерами (предельными или непредельными) – полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадие и др.; б) галогеносодержащими мономерами – поливинилхлорид, политетрафторэтилен и др.; в) мономерами, производными от спиртов и эфиров, – поливинилацетат, полиметилметакрилат и др. Совокупность гетероцепных полимеров образуют полиэфир, полиамиды, полиацетали, полисульфиды и др.

Из *элементоорганических полимеров* наибольшее практическое значение имеют те, макромолекулы которых состоят из атомов кремния и углерода. Титанорганические полимеры содержат в составе углеродных макромолекул атомы титана, а фосфорорганические – атомы фосфора. Совокупность других элементоорганических полимеров образуют борорганические полимеры и полимеры, содержащие Al и Sn, а также координационные полимеры, в макромолекулах которых находятся Fe, Co, Ni, Cu, Mn и Zn.

Неорганические полимеры состоят из атомов или групп атомов, соединенных между собой непрерывной системой ковалентных, полярных или координационных связей, образующих трехмерную пространственную (например, алмаз), двухмерную слоистую (нитрид бора) или одномерную цепную (пластическая сера) структуру. Их подразделяют на две группы. В первой из них макромолекулы состоят из гомоатомных (т. е. образованных одинаковыми атомами) цепей. Во второй – макромолекулы имеют гетероатомную структуру, т. е. представляют собой комбинацию разных атомов. Среди гомоатомных полимеров наибольшее практическое применение получили углерод, кремний, германий, бор, селен. Более распространены в технике материалы на основе гетероатомных неорганических полимеров (стекла, ситаллы, керамика и др.).

Между свойствами линейных (термопластичные) и пространственных (термореактивные, или реактопласты) полимеров имеются весьма существенные различия. Линейные полимеры, как правило, гибки и эластичны, многие из них при умеренном повышении температуры размягчаются, а затем расплавляются. Пространственные полимеры обладают большей жесткостью, размягчение их происходит при весьма высоких температурах, а многие из них при температуре размягчения химически разрушаются – деструктируют (сгорают, обугливаются и т. п.).

Линейные полимеры способны растворяться в растворителях. Пространственные – трудно растворимы или вообще не растворимы. Линейные полимеры в большинстве своем способны вытягиваться из раствора или расплава в виде тонких гибких и прочных волокон, пригодных для изготовления текстильных материалов. Пространственные полимеры не обладают такими свойствами.

Линейные полимеры при повышении температуры размягчаются (становятся пластичными) и легко деформируются. При этом в них не происходит никаких необратимых изменений свойств. После охлаждения эти материалы приобретают прежние свойства и при новом нагреве вновь размягчаются. Реактопласты при нагреве отверждаются, т. е. приобретают другую (более высокую) механическую прочность и твердость, теряя при этом свойства растворимости.

Из-за различия в свойствах применение рассмотренных материалов не одинаково. Например, если нужна электрическая изоляция, которая эксплуатируется при повышенных температурах, не размягчаясь, не деформируясь и сохраняя высокую механическую прочность, или изоляция, стойкая к действию соприкасающихся с ней растворителей, то лучше использовать терморезистивные полимеры.

7.2 Термопласты

Термопластичные пластмассы представлены обширной группой полимерных материалов. Их основные физико-механические свойства представлены в Приложении В.

Полиолефины – углеводороды непредельного ряда, получаемые полимеризацией соответствующих олефинов. Типичными представителями этой группы пластиков являются полиэтилен, полипропилен и их многочисленные сополимеры.

Полиэтилен (ПЭ) представляет собой продукт полимеризации этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) с линейной макромолекулой, имеющей небольшое число ответвлений. В зависимости от условий полимеризации (давления, вида катализаторов, температуры) получают продукт с различной молекулярной массой. Химическая промышленность производит ПЭ при различных давлениях. ПЭ высокого давления (ПЭВД) имеет молекулярную массу $30 \div 400$ тыс. единиц атомной массы, низкого и среднего давления (ПЭНД и ПЭСД) – $50 \div 800$ тыс. Выпускается также сверхвысокомолекулярный ПЭ (СВМПЭ) с молекулярной массой, достигающей нескольких миллионов. ПЭВД имеет низкую плотность ($\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$), $T_{\text{пл}} = 105 \div 110 \text{ }^\circ\text{C}$. У ПЭНД $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 120 \div 125 \text{ }^\circ\text{C}$, у ПЭСД $\rho = 0,97 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 127 \div 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Достоинством ПЭ является сочетание высокой химической стойкости, удовлетворительных механических свойств с технологичностью переработки и низкой стоимостью. Электроизоляционные свойства ПЭСД и ПЭНД мало отличаются от ПЭВД, если первые хорошо очищены от катализаторов. Особым преимуществом ПЭСД является его меньшая, по сравнению с другими типами полиэтилена, газопроницаемость. При длительном нагревании полиэтилен «старееет», особенно на воздухе и при освещении. При этом снижается механическая прочность. Для предотвращения старения в него вводят антиоксиданты (например, антиокислителями являются некоторые ароматические вещества).

Полипропилен (ПП) – термопластичный линейный полимер, продукт полимеризации пропилена $(\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})$.

ПП – это твердое, в тонких слоях прозрачное, в толстых – молочно-белое вещество с высокой (до 75 %) степенью кристалличности и температурой плавления около 170 °С. ПП отличается от ПЭ более высокой ударной вязкостью, прочностью, износостойкостью, обладает высокими диэлектрическими свойствами, низкими паро- и газопроницаемостью. ПП нерастворим в органических растворителях, устойчив к действию кипящих воды и щелочей, но обладает низкими термо- и светостойкостью. Около 30 % ПП перерабатывают в волокна, пленки, трубы и профилированные изделия. Электроизоляционные свойства такие же, как у полиэтилена. Используются в качестве диэлектрика в силовых конденсаторах.

Галогенопроизводные полиолефинов составляют основу широко используемых в электронной технике пластмасс – поливинилхлоридов и фторопластов.

Поливинилхлорид (ПВХ) представляет собой высокомолекулярный продукт полимеризации винилхлорида $(\text{CH}_2=\text{CHCl})$ с молекулярной массой 14÷85 тыс. ед. На основе ПВХ изготавливают два вида пластмасс – винипласт и пластикат.

Винипласт – это жесткий ПВХ, не содержащий пластификаторов. Его выпускают в виде листов, труб, пленок и сварочных прутков. Винипласт хорошо обрабатывается резанием, гнется, формуется, выдувается, поддается сварке и склеиванию. В качестве конструкционного материала он может служить заменителем цветных металлов. Пленочный винипласт используют для футеровки химической аппаратуры (антикоррозионные покрытия), для изоляции проводов, защитных оболочек кабелей. Пластифицированный ПВХ называют *пластикатом*. Введение пластификаторов не только улучшает пластичность, но и повышает морозостойкость ПВХ (до –50 °С), стойкость к воздействию переменных нагрузок и вибраций. Пластикат широко применяют для изоляции кабелей, изготовления труб, искусственной кожи, клеев.

Фторопласты – полимеры фторпроизводных этиленового ряда: тетрафторэтилена $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$, трифторэтилена $(\text{CF}_2=\text{CHF})$, трифторхлорэтилена $(\text{CF}_2=\text{CFCl})$, винилфторида $(\text{CH}_2=\text{CHF})$ и др. Достоинством фторопластов является высокая стойкость в агрессивных средах, в том числе сильных кислотах, за исключением плавиковой, щелочей, трехфтористого хлора, элементного фтора при повышенных температурах. Фторопласты термостойки – температура их интенсивной термоокислительной деструкции составляет около 400 °С. Фторопласты некоторых

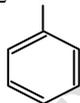
марок обладают уникальными антифрикционными свойствами – низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью при трении без смазки.

Наиболее широко распространенным представителем фторопластов является *политетрафторэтилен* (ПТФЭ) – фторопласт-4 (тефлон, флюон). ПТФЭ является самым стойким из всех конструкционных материалов – полимеров, металлов, силикатов – к воздействию агрессивных сред, климатических факторов, микроорганизмов.

Фторопласт-4 применяют для изготовления конденсаторных и электроизоляционных пленок. Его модификации – фторопласт-4Д, фторопласт-4М (-4МБ, -4МБ-2, -4МД), фторопласт-4НА и др. – технологичны в переработке, допускают возможность изготовления изделий плунжерной экструзией и литьем под давлением. Существенными недостатками ПТФЭ является низкая износостойкость и хладотекучесть. Для их устранения в состав композиций вводят модификаторы и наполнители.

Для изготовления пленок, лаков, волокон, тканей, защитных покрытий применяется фторопласт-3 (фторлон-3, дайфлон).

Карбоцепные полимеры жирноароматического ряда представлены в номенклатуре пластмасс группой *полистиролов* (ПС) – продуктов полимеризации стирола ($\text{CH}_2=\text{CH}$).



ПС обладает высокими диэлектрическими свойствами, водостойкостью и химической стойкостью; отличается радиационной стойкостью и высоким коэффициентом преломления, легко окрашивается в различные цвета. Недостатками ПС являются большая хрупкость, невысокие теплостойкость и ударная вязкость. Выпускают различные виды модифицированного ПС и сополимеров стирола: общего назначения; ударопрочные, вспенивающиеся, АБС-пластики. Они имеют более высокие показатели эксплуатационных свойств, чем исходный ПС.

Полистирол общего назначения прозрачен, обладает достаточно высокими механическими свойствами. Главное применение полистирола этого вида – детали радиоаппаратуры, неотчетственные конструкционные детали, изделия бытового назначения.

Ударопрочный ПС получают на основе стирола и каучука. Его применяют для изготовления корпусов телевизоров, пылесосов, электробритв. Ударопрочный ПС широко используется для упаковки пищевых продуктов и лекарственных препаратов, изготовления посуды разового пользования, игрушек, авторучек и т. д.

АБС-пластики – группа конструкционных материалов, аналогичных по строению ударопрочному ПС, на основе сополимеров акрилонитрила

с бутадиен-стиролом. АБС-пластики имеют высокие влагостойкость и стойкость к действию растворителей, масел, кислот и щелочей. Они обладают большими твердостью и прочностью при изгибе, чем ПЭ и ПВХ. АБС-пластики применяют для изготовления корпусов приборов теле- и радиоаппаратуры, телефонов, футляров, контейнеров и др.

Полиметилметакрилат (ПММА) – линейный термопластичный полимер, получаемый полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3]$. Молекулярная масса ПММА может достигать нескольких млн. ед., плотность – $1,190 \text{ кг/м}^3$, показатель преломления – 1,492. ПММА (иногда называемый *органическим стеклом*) – бесцветный прозрачный полимер, обладающий высокой проницаемостью для ультрафиолетового и видимого света (оргстекло толщиной 3 мм пропускает до 92 % УФ лучей, силикатное – лишь до 3 %), высокой атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими и электроизоляционными показателями. Органическое стекло легко сваривается и склеивается с помощью своего же раствора в ацетоне или дихлорэтане. Такое стекло можно пилить и резать на станках, сверлить и полировать обычными инструментами. ПММА используют в электротехнической и автомобильной промышленности. Из него изготавливают линзы и призмы в приборостроении, стекла в часовой промышленности, защитные щитки на станках, стекла самолетов и автомобилей, светильники и др. изделия.

Из гетероцепных термопластов наибольшее применение в качестве конструкционных материалов получили полимеры из класса простых и сложных полиэфиров, а также полиацетали и полиамиды (рисунок 7.2).

Полисульфоны (полиариленсульфоны, полиэфирсульфоны) – продукты конденсации ароматических сульфонилхлоридов с углеводородами, твердые некристаллические термопласты белого цвета. Основное достоинство полисульфонов – высокая термостойкость: они стабильны при нагревании на воздухе до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Физические и электрические свойства полисульфонов незначительно изменяются в широком интервале температур (от -100 до $+175 \text{ }^\circ\text{C}$), а также при длительном нагревании при $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Полисульфоны применяют для изготовления электротехнических изделий (например, корпусов электрохимических батарей), а также для приготовления связующих в производстве стеклопластиков.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – твердый полимер белого цвета, представляющий собой сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. ПЭТФ не растворяется в большинстве органических растворителей, имеет высокую температуру плавления ($255 \div 265 \text{ }^\circ\text{C}$), стоек к действию слабых щелочей, смазок, масел, спиртов, кетонов, эфиров. ПЭТФ используют главным образом в производстве полиэфирных

волокон (лавсан). Из него изготавливают также пленки (основа для лент магнитной записи и кинофотопленок, теплостойкая изоляция обмоток трансформаторов) и литьевые изделия (радиодетали, химическое и другое оборудование).

Поликарбонаты (ПК) – сложные полиэфиры угольной кислоты, получаемые поликонденсацией дегидрофенилпропана и фосгена. Это твердые бесцветные или желтоватого цвета прозрачные вещества, растворяющиеся в хлорированных углеводородах, крезоле и других растворителях. Температура их плавления колеблется от 150 до 270 °С. ПК обладают высокой механической прочностью в широком интервале температур (от –135 до +140 °С), теплостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами, атмосферо- и влагостойкостью. Устойчивы к действию разбавленных кислот, растворов минеральных солей, углеводородов, бензина, масел и т. д., но нестойки в растворах щелочей и хлорсодержащих углеводородов. ПК применяются для изготовления деталей конструкционного и электроизоляционного назначения в приборостроении (телефонные аппараты, вентиляторы, экраны для кинескопов телевизоров и т. д.). Порошкообразные ПК используют для нанесения покрытий на металлические детали.

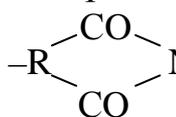
Полиарилаты – сложные эфиры двухатомных фенолов общей формулы $[-OCRCOOR'O-]_n$, где R – остаток дикарбоновой кислоты, R' – остаток двухатомного фенола. Это термостойкие полимеры (максимальная рабочая температура до 250 °С), обладающие высокими диэлектрическими свойствами и механической прочностью, а также химической стойкостью к действию кислот и разбавленных щелочей, высокой радиационной стойкостью. Полиарилаты находят применение в радио- и электротехнике в виде пленок (электроизоляционные материалы) и фильтрующих материалов (фильтры Петрянова).

Полиамиды (ПА) – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы амидные группы –СО–NH–. ПА получают поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот либо полимеризацией лактама аминокислоты. В зависимости от химического строения ПА могут быть линейными, разветвленными или сшитыми.

Полиамиды – один из самых распространенных конструкционных полимерных материалов. В настоящее время промышленность выпускает полиамиды многих марок: П6 (капрон), П66 (анид), П610, П12 и др. Главным достоинством ПА как конструкционных материалов является сочетание высокой прочности, износо-, тепло- и химической стойкости с технологичностью переработки в изделия. В немодифицированном виде ПА подвержены окислению на воздухе, особенно при повышенных температурах, что приводит к резкому снижению их прочности.

Из ПА изготавливают электрические изоляторы, пленки, волокна, защитные покрытия, пропиточные материалы, клеи.

Полиимиды (ПИ) – ароматические гетероциклические полимеры, содержащие в цепи макромолекулы циклическую имидную группу

 $\text{--R--}\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}\text{--}$. В зависимости от метода получения и структуры полимерной цепи ПИ могут быть термопластичными и терморезистивными.

Важными достоинствами ПИ являются высокая термостойкость (до 350 °С), стойкость к термоокислительной деструкции и радиационному облучению, прочность, износостойкость. ПИ не растворяются в органических растворителях, стойки к маслам, слабым кислотам и основаниям, но гидролизуются под действием щелочей и перегретого пара. Для ПИ характерна весьма высокая для органических полимеров теплопроводность 150÷180 Вт/(м·К). Изделия из ПИ можно успешно эксплуатировать при температурах от –200 до +350 °С. ПИ используют для изготовления электроизоляционной пленки, эмали для обмоточных проводов, заливочных компаундов, волокон, клеев.

Полиуретаны – линейные полимеры, в цепочках молекул которых между углеводородными остатками располагаются группы –NHCOO–. В определенных условиях полиуретаны могут образовывать молекулы пространственной структуры. Полиуретаны используются для эмалирования проводов. Такие провода более нагревостойки, чем провода лакированные, но уступают проводам с полиэфирной изоляцией. Эмалированные провода весьма удобны при монтаже, так как обслуживаются в припое без снятия эмали.

7.3 Реактопласты

Терморезистивные пластмассы (реактопласты) отличаются от термопластов повышенной теплостойкостью, практически полным отсутствием ползучести под нагрузкой при обычных температурах, постоянством физико-механических показателей в интервале температур эксплуатации. Основу терморезистивных пластмасс составляют *смолы*, или *олигомеры* (т. е. полимеры сравнительно небольшой молекулярной массы), которые в процессе отверждения превращаются в неплавкие и нерастворимые продукты. Причиной отверждения является образование поперечных связей между макромолекулами – *сшивки*, которая происходит с участием специальных реагентов (*отвердителей*) или под действием тепла, излучений высоких энергий и др. Как правило, терморезистивные (отверждающиеся) пластики содержат наряду со связующим

компонентом (смолой) наполнители – порошковые, волокнистые или слоистые. Большинство терморезактивных пластмасс получают на основе феноло-формальдегидных, эпоксидных и мочевино-формальдегидных смол.

Феноло-формальдегидные смолы (ФФС) – олигомерные продукты конденсации фенолов с формальдегидом. В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные (терморезактивные) или новолачные (термопластичные) ФФС. В процессе переработки они отверждаются с образованием трехмерных полимеров. Отвержденные ФФС обладают высокими атмосферо- и термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами, стойки к действию большинства кислот. ФФС в течение длительного времени стабильны при нагревании до 200 °С и в течение ограниченного времени способны противостоять действию более высоких температур (несколько часов при 250÷500 °С, несколько минут при 500÷1000 °С). ФФС находят наибольшее применение в производстве специальных видов пластмасс (фенопласты, пенофенопласты), а также для связывания стекловолокна и асбеста при изготовлении тепло- и звукоизоляционных материалов. ФФС используют как основу лаков, эмалей, клеев и герметиков.

Эпоксидные смолы (ЭС) – олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных групп $\begin{array}{c} >C & - & C < \\ & & \backslash / \\ & & O \end{array}$ и способные

превращаться в полимеры пространственного строения в процессе поликонденсации или полимеризации с помощью отвердителей (алифатические и ароматические полиамины, ангидриды дикарбоновых кислот, синтетические смолы). Отвержденные ЭС обладают хорошими влагозащитными свойствами, высокой адгезией к металлам, стеклу и керамике, хорошими диэлектрическими свойствами и высокой химической стойкостью. По прочностным показателям продукты отверждения ЭС превосходят все применяемые в промышленности полимерные материалы на основе других синтетических смол. Так, прочность при растяжении (для композиций на основе ЭС без наполнителя) может достигать 140 МПа, при сжатии – 400 МПа, ударная вязкость – 250 кДж/м², относительное удлинение при разрыве – 750 %. ЭС широко используют как основу лакокрасочных материалов, клеев, герметиков, заливочных и пропиточных компаундов, связующих для высокопрочных армированных пластиков, для модифицирования других олигомеров и полимеров с целью повышения их прочности, термостойкости, адгезии к различным материалам.

Кремнийорганические смолы (силиконы или полиорганосилоксаны) содержат, помимо характерного для органических полимеров углерода, кремний (он является одной из важнейших составных частей многих

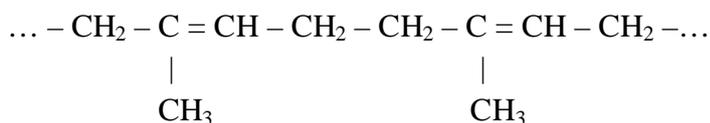
неорганических диэлектриков: слюды, асбеста, ряда стекол, керамических материалов). Основа строения молекулы – силоксановая группировка чередующихся атомов кремния и кислорода.

Полиорганосилоксаны могут быть термопластичными и иметь линейное строение и терморезактивными с образованием пространственных структур. Силиконовая связь Si–O более прочна, чем связь C–C, но менее прочна, чем C–F во фторорганических соединениях, что и определяет более высокую нагревостойкость кремнийорганических соединений по сравнению с большинством рассматриваемых здесь органических полимеров. Кремнийорганические смолы используются в лаках, компаундах и в пластмассах. Некоторые из пластмасс весьма эластичны (например, кремнийорганические каучуки). Электроизоляционные свойства кремнийорганических соединений высоки даже при повышенной температуре. Их высокая нагревостойкость дает возможность использования в композиции с нагревостойкими неорганическими материалами (слюда, стекловолокно, асбест) в виде миканитов, стеклолакотканей. Однако эти материалы сравнительно дороги и имеют низкую механическую прочность.

7.4 Эластомеры

К ним относят натуральный и синтетический каучуки.

Натуральный каучук получают из особых растений – каучуконосов. Эти растения содержат каучук в соке (латексе), представляющем взвесь в воде мелких частиц округлой формы (глобул). Каучук выделяется при коагуляции латекса и удалении примесей. По химическому составу натуральный каучук представляет собой полимерный углеводород, имеющий состав $(C_5H_8)_n$ и строение, характеризующее наличием двойных связей:



Уже при нагреве до 50 °С каучук размягчается и становится липким, а при низких температурах он хрупок. Каучук растворяется в углеводородах и сероуглероде. Раствор каучука в бензине называется резиновым клеем, применяется для склеивания каучука и резины. Каучук – аморфное вещество, но в растянутом состоянии он дает рентгенограммы, характерные для кристаллических тел, имеющих упорядоченное расположение молекул в пространстве. После снятия растяжения каучук вновь приобретает свойства аморфного тела.

Синтетический каучук (СК), промышленный синтез одного из видов которого осуществил впервые в 1932 г. советский химик С. В. Лебедев, представляет собой продукт полимеризации мономеров углеводородного, нитрильного, сульфидного, силоксанового (т. е. содержащих атомы углерода, азота, серы, кремния) и других типов. Молекулы синтетических каучуков отличаются от молекул натуральных каучуков большей степенью разветвленности, а сочетание разных звеньев при полимеризации позволяет получать большое разнообразие сополимеров с широким набором физико-механических и специальных характеристик.

Основными видами СК, имеющими наиболее важное практическое значение, являются *бутадиеновые* (полибутадиены – продукты полимеризации бутадиена или дивинила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и *бутадиенстирольные* $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_m$, относимые к группе СК общего назначения, а также *бутадиен-нитрильные*, $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_m$, *кремнийорганические*, *полиуретановые* (содержащие в макромолекулах группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) и каучуки других видов, относящиеся к СК специального назначения. Главное применение практически всех каучуков – переработка в резино-технические материалы и изделия.

Основным процессом переработки каучуков в резину является *вулканизация* – процесс сшивки макромолекул каучука при нагревании под действием специальных вулканизирующих агентов (чаще всего – серы), приводящий к образованию пространственно-сетчатой структуры. Однако разнообразие требований к резино-техническим материалам обуславливает необходимость введения в каучуковую основу перед вулканизацией целевых добавок и наполнителей. Требуется также проведение специальной механической или термической предварительной обработки (*пластикация*) резиновой смеси. Эта обработка позволяет снизить высокоэластическую и повысить пластическую составляющую его деформации, что необходимо для введения и перемешивания ингредиентов резиновой смеси (полуфабриката резины).

При вулканизации происходит частичный разрыв двойных связей и сшивание цепочек через атомы серы. Вулканизация способствует повышению нагревостойкости и морозостойкости, механической прочности и стойкости к растворителям. Добавлением 1÷3 % серы получают мягкую резину (высокая деформация и упругость), 30÷35 % серы дают твердую резину (эбонит) – твердый материал с высокой стойкостью к ударным нагрузкам.

Резину широко применяют как электроизоляционный материал и в качестве уплотнителей. Недостатки резины: низкая нагревостойкость, малая стойкость к неполярным жидкостям (бензол, бензин), малая стойкость

к действию света, особенно ультрафиолетового, озона. Содержащиеся в резине остатки свободной (не связанной химически с каучуком) серы оказывает вредное воздействие на медь (образуется сернистая медь). Поэтому резиновую изоляцию на медную жилу непосредственно не накладывают. Медь покрывают разделителем, например, оловом. На алюминий резину можно накладывать непосредственно. Чистый каучук практически неполярен, он имеет $\rho > 10^{14}$ Ом·м; $\varepsilon = 2,4$; $\text{tg}\delta = 0,002$.

7.5 Слоистые пластики

Гетинакс электротехнический листовой – слоистый материал, полученный методом горячего прессования бумаги, пропитанной терморезактивным связующим на основе фенолформальдегидных или эпоксидных смол. Содержание смолы в гетинаксе 40÷55 %. Иногда гетинакс фольгируют медной электролитической фольгой, облицовывают хлопчатобумажными, стеклянными или асбестовыми тканями, армируют металлической сеткой. В зависимости от назначения гетинакс выпускают нескольких марок.

Для получения листового гетинакса бумагу пропитывают спиртовым или водно-спиртовым раствором резольной смолы либо расплавленной смолой под давлением. Пропитанные листы сушат, режут, собирают в пакеты и прессуют при 150÷160 °С, затем охлаждают под давлением. Иногда гетинакс подвергают дополнительной термообработке (ступенчатому нагреву до 120÷130 °С).

Гетинакс обладает высокой механической прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами: плотность 1,25 г/см³; теплостойкость по Мартенсу 150÷160 °С; прочность при растяжении 70÷100 МПа, прочность при статическом изгибе (по основе) 80÷140 МПа; удельная ударная вязкость 1,3÷1,5 кДж/м²; водопоглощение 0,3÷0,6 г/дм² за 24 ч; удельное поверхностное электрическое сопротивление 10^{10} ÷ 10^{12} Ом; тангенс угла диэлектрических потерь 0,07÷0,10 при частоте 1 МГц.

Гетинакс применяют как электроизоляционный материал в изделиях, длительно работающих при температурах от –65 до +120 °С; в производстве деталей телефонов, телевизоров, радиоаппаратуры и как декоративный материал для облицовки мебели, интерьеров судов и т. д. Из фольгированного гетинакса делают печатные схемы. Основную массу деталей из гетинакса изготавливают механической обработкой.

Текстолит представляет собой слоистый материал, полученный методом горячего прессования хлопчатобумажных тканей, пропитанных терморезактивным связующим на основе фенолформальдегидной или

эпоксидной смолы. Благодаря применению х/б тканей текстолит обладает высокой прочностью при сжатии и повышенной ударной вязкостью, прекрасно подвергается механической обработке сверлением, резанием, штамповкой, поэтому он широко применяется при изготовлении деталей, подверженных знакопеременным электрическим и механическим нагрузкам или работающих при трении (втулки, кулачки и т. п.).

Как электроизоляционный материал текстолит применяется для работы в трансформаторном масле и на воздухе в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды при частоте тока 50 Гц. Длительно допустимая рабочая температура от $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основные свойства приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Физико-механические и электрические свойства текстолита

Наименование показателя	Величина
Плотность, 10^3 кг/м^3	1,6÷1,9
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно слоям, МПа, не менее	350
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее	220
Ударная вязкость по Шарпи параллельно слоям на образцах с надрезом, кДж/м ² , не менее	50
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях 24 ч/23 °С/93 %, для листов толщиной до 8,0 мм, Ом·м, не менее	10^{10}
Пробивное напряжение параллельно слоям в условиях М (90°С), трансформаторное масло, кВ, не менее	35
Удельное объемное электрическое сопротивление после кондиционирования в условиях 24 ч/23 °С/дистиллированная вода, Ом·м, не менее	$5 \cdot 10^4$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц после кондиционирования 24 ч/23 °С/дистиллированная вода, не более	0,07
Водопоглощение образца толщиной 3,5 мм за 24 ч, не более	23 мг/м ²

Стеклотекстолит электротехнический листовой представляет собой слоистый материал, полученный методом горячего прессования стеклотканей, пропитанных терморреактивным связующим на основе совмещенных эпоксидной и фенолформальдегидной смол. Стеклотекстолитовые листы изготавливаются толщиной от 1,5 до 70 мм.

Предназначен для работы на воздухе в условиях нормальной и повышенной относительной влажности окружающей среды при напряжении свыше 1000 В и частоте тока 50 Гц. Высокая механическая прочность и электрическая стабильность позволяют проводить механическую

обработку материала и использовать его для конструкционных деталей электрооборудования. Стеклотекстолит превосходит текстолит по ряду свойств: термостойкость от 140 до 180 °С против 105÷125 °С у текстолита; удельное сопротивление 10^{11} Ом·м против 10^7 Ом·м; тангенс угла потерь 0,02 против 0,07. Длительно допустимая рабочая температура от –65 °С до +155 °С.

7.6 Электроизоляционные компаунды

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смола, битумов, эфиров, масел и т. д.), которые в момент применения находятся в жидком состоянии и твердеют после охлаждения или в результате происходящих в них химических процессов.

По назначению электроизоляционные компаунды делятся на пропиточные и заливочные.

Пропиточные компаунды служат для заполнения пор, капилляров и воздушных включений в электроизоляционных материалах, используемых, главным образом, для обмоток электрических машин, катушек аппаратов, трансформаторов и других электротехнических конструкций. После пропитки повышается электрическая прочность материала и всей конструкции в целом, улучшаются теплопроводность, теплоотдача обмоток, что позволяет увеличить мощность электрических машин и аппаратов при тех же размерах, увеличиваются механическая прочность, влагостойкость, срок службы всей конструкции.

Заливочные компаунды используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты изоляции от влаги, для увеличения пробивного напряжения, для улучшения теплоотвода, повышения механической прочности и т. д.

По отношению к нагреванию электроизоляционные компаунды делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные компаунды, твердые при нормальной температуре, при нагревании размягчаются, становятся пластичными и переходят в жидкое состояние. При охлаждении снова затвердевают. Расплавление и отвердевание этой группы компаундов можно производить многократно. Для изготовления этих компаундов часто применяются нефтяные битумы в сочетании с растительными и минеральными маслами, канифолью и некоторыми термопластичными полимерами. К их числу относятся битумные компаунды.

Термореактивные компаунды в момент их применения находятся в жидком состоянии, а затем затвердевают в результате происходящих

в них химических реакций. Отвердевание компаундов этой группы происходит под действием отвердителя или катализатора. После отвердевания компаунд становится твердым, неплавким и не растворимым в обычных растворителях. Эта группа компаундов также делится на компаунды *горячего* и *холодного отвердевания*. Компаунды горячего отвердевания переходят в твердое состояние при специальной термической обработке, а компаунды холодного отвердевания переходят в твердое состояние под действием отвердителей. Из терморезистивных компаундов наиболее широкое распространение в электронной технике получили эпоксидные компаунды, отличающиеся высокой механической прочностью, высокой нагревостойкостью, а также хорошими электрическими свойствами. Однако при работе с эпоксидными компаундами следует помнить, что в неотвержденном состоянии смолы, а также пары отвердителей являются токсичными веществами, поэтому необходимо защищать от попадания смолы открытые участки кожи лица и рук, а технологический процесс проводить под вытяжкой. Отвердевшие эпоксидные композиции не токсичны.

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Благодаря этим свойствам они находят применение в качестве оптических согласующих (иммерсионных) сред при выводе излучения из светодиодов.

7.7 Клеи и герметики

Клеи (адгезивы) – композиции на основе веществ, способных соединять (склеивать) твердые тела благодаря образованию между соединяемыми поверхностями и клеевой прослойкой прочных адгезионных связей. В состав клеевой композиции входят отвердители и добавки (наполнители, растворители, стабилизаторы, пластификаторы и др.). Добавками регулируют специфические свойства клея – липкость (способность клея «сцепляться» с поверхностью образца при комнатной температуре), вязкость, скорость отверждения, сохранность или жизнеспособность (время, в течение которого клей пригоден к применению), а также эксплуатационные свойства клеевой прослойки – прочность, жесткость, термо-, морозо-, атмосферостойкость и др. Клеящие свойства

жидких клеев проявляются при комнатной температуре, а твердых клеев – при нагревании или действии растворителей.

По типу основы клеи подразделяют на органические и неорганические.

К *неорганическим клеям* относят клеи на основе клеящих веществ (связок) неорганической природы, относящиеся к группам минеральных и металлических клеев.

Минеральные клеи производят в виде порошков, растворов и дисперсий, преимущественно на основе оксидов и силикатов металлов.

Керамические клеи – композиции на основе высокоплавких оксидов Mg, Al, Si, Zr и оксидов щелочных металлов. Технология их изготовления состоит из операций сплавления компонентов, быстрого охлаждения сплава в воде, сушки, измельчения и смешения с наполнителями и другими модификаторами. Клей наносят на соединяемые поверхности изделий, которые склеивают при небольшом давлении и температуре, превышающей на $20\div 50$ °С температуру плавления композита. Такие клеевые соединения работоспособны до 3000 °С и применяются для склеивания керамики, металлов, графита и других термостойких материалов в авиационной и электронной промышленности.

Алюмофосфатные клеи – вязкие жидкости или пасты. Примерная рецептура клея (масс. ч.): связка – 7, смесь наполнителей – 10. Наиболее распространенный состав связки (масс. ч.): 7,5 Al₂O₃, 33,0 P₂O₅, 59,5 H₂O. В качестве наполнителей используют металлы, графит, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO. Клеевые прослойки на основе алюмосиликатных клеев застывают при комнатной или повышенной (100÷600 °С) температурах. Клеевые соединения работоспособны в интервале температур до 2000 °С и используются при производстве электровакуумных и электронагревательных приборов в радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

Силикатные клеи – водные растворы силикатов натрия или калия (жидких стекол) или дисперсии на их основе, которые могут содержать наполнители (глина, CuO, SiO₂) и модифицирующие добавки (P₂O₅, V₂O₅ или др.). Отверждаются при комнатной температуре или при температурах до 100 °С в результате испарения воды и коагуляции дисперсной фазы. Клеевые соединения работоспособны до 1100 °С, используются в радиоэлектронике, авиационной промышленности для склеивания керамики, стекол, металлов, картона, бумаги и других материалов.

Металлические клеи разделяют на пасты, порошки и клеи-пленки. *Клеи-пасты* получают на основе жидкого металла, например Ga ($T_{пл} \approx 30$ °С), и порошка более тугоплавкого металла (Cu, Al, Fe, Ni, Mg). Компоненты клея смешивают непосредственно перед применением

при температуре, незначительно превышающей $T_{пл}$ жидкого металла. Пасту наносят на поверхности склеиваемых деталей, которые притирают друг к другу. В результате диффузии жидкого металла в поверхностный слой тугоплавких частиц и физико-химического взаимодействия компонентов в клеевом слое образуются интерметаллические соединения и твердые растворы, имеющие высокие температуры плавления. Клеипасты переходят в твердое состояние при комнатной или повышенной (120÷140 °С) температурах. *Клеи-порошки* готовят из легкоплавких сплавов на основе Bi, Pb, Sn, In, Cd. *Клеи-пленки* – предварительно спеченные ленты из тугоплавких металлов, которые перед использованием пропитывают жидким металлом.

Металлические клеи придают соединительному шву высокую прочность (до 30 МПа при равномерном отрыве), тепло- и электропроводность. Клеевые соединения работоспособны при температурах выше 800 °С и используются в радиотехнической, авиационной и других отраслях промышленности для склеивания металлов, кварца, стекол, а также для соединения металлов с керамикой, кремнием, ферритами.

Органические клеи подразделяют на природные и синтетические.

Природные клеи изготавливают на основе клеящих природных полимеров животного и растительного происхождения. Они могут содержать модифицирующие добавки: растворители (вода), антисептики (салициловая или борная кислота), стабилизаторы (щелочи, жидкое стекло), а также смолы, повышающие липкость (канифоль).

Животные клеи получают из материалов, богатых коллагеном, а также из казеина и продуктов его переработки. Коллаген – фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани животных – кожи, связок, сухожилий, хрящей, костей. Получаемые из коллагена протеиновые клеи применяют для склеивания древесины, кожи, бумаги, для приготовления клеевых красок. Прочность клеевых соединений при сдвиге не менее 6 МПа, теплостойкость 50 °С, их недостаток – низкая водостойкость и гниение под действием микроорганизмов.

Казеин (от лат. *caseus* – сыр) – основная белковая фракция коровьего молока. Клей на основе казеина содержит добавки: канифоль, жидкое стекло, фенол. Наиболее распространен казеиновый канцелярский клей, применяемый для соединения древесины, фанеры, бумаги, картона, бумаги со стеклом, древесины с тканью. Прочность при сдвиге клеевых соединений из древесины ~10 МПа. Жидкие казеиновые клеи нетоксичны и неогнеопасны.

Наиболее распространенные *растительные клеи* изготавливают на основе крахмала, декстрина и натурального каучука. Клеи на основе крахмала используют в основном для склеивания бумаги. Декстриновые

клеи (водные растворы продуктов частичного расщепления гомополисахаридов) применяют для склеивания бумаги, картона, бумаги со стеклом и древесиной. Резиновые клеи – растворы натурального каучука в бензине или его водные суспензии, обычно содержат вулканизирующие агенты и модификаторы. Применяются для склеивания кожи, тканей, бумаги и резин.

Синтетические клеи изготавливают на основе синтетических мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. По сравнению с другими клеями синтетические клеи получили наиболее широкое распространение в электронной технике благодаря возможности направленного изменения их свойств. Синтетические клеи чаще всего классифицируют по химической природе основы: на термореактивные (реактивные) и термопластичные. У *термореактивных клеев* при склеивании изменяется химическая структура, и они из пластичного состояния необратимо переходят в стеклообразное или эластичное в результате отверждения – протекания химической реакции поликонденсации или полимеризации. Структура *термопластичных клеев* при склеивании не изменяется, они затвердевают в результате удаления растворителей или застывания расплава. В Приложении Г приведены основные характеристики наиболее распространенных синтетических клеев.

Область применения синтетических клеев очень широка. Их главным достоинством является способность соединять разнородные материалы, обеспечивая герметичность и стойкость соединения к воздействию окружающей среды. Наибольшее практическое применение имеют следующие синтетические клеи: на эпоксидной, полиуретановой, фенолформальдегидной основе (с температурным диапазоном применения до 100 °С); на эпоксидной основе с термостойкостью до 150 °С; на основе фенольных смол и кремнийорганических соединений с термостойкостью до 700 °С и выше.

В машиностроении наибольшее применение получили термореактивные клеи для склеивания металлических и неметаллических элементов конструкций. Прочность клеевых соединений определяется адгезией склеиваемых поверхностей к клеевой прослойке, когезией самой прослойки и поверхностных слоев соединяемых элементов, а также конструкцией соединительного шва.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками клеев являются стойкость к старению, водо- и атмосферостойкость, длительная и усталостная прочность. Эти характеристики прогнозируют по результатам испытаний на циклическое температурно-влажностное старение (ГОСТ 17580–82), испытаний в кипящей воде (ГОСТ 17005–82), а также по данным испытаний на прочность при сдвиге, прочность

при равномерном отрыве, длительную и усталостную прочность (ГОСТ 14759–91, ГОСТ 14760–85).

Технология получения клеевых соединений включает операции приготовления клея, подготовки поверхностей склеиваемых деталей, нанесение (иногда с выдержкой для удаления растворителя и заполнения клеем микронеровностей поверхности), приведения соединяемых поверхностей в контакт, отверждение клеевого слоя. Клеи обычно наносят на поверхности деталей механическим способом, некоторые термопластичные клеи подают в зазор соединения из специальных литьевых машин под давлением. При отверждении клеевое соединение, как правило, выдерживают под давлением. Склеивание можно осуществлять также с помощью пленок или липких лент.

Герметики (герметизирующие составы) – пастообразные или вязкотекучие композиции на основе полимеров или олигомеров, отверждающиеся (вулканизирующиеся) в зазорах конструкций с образованием эластичных прослоек, предотвращающих утечки рабочих сред. По деформационно-прочностным характеристикам они занимают в номенклатуре машиностроительных материалов промежуточное положение между клеями и резинами. По консистенции герметики могут представлять собой замазки, пасты или растворы в органических растворителях. По упругости герметики разделяют на эластичные, пластичные и эластопластичные. Кроме того, существуют их классификации по теплостойкости (50÷70 °С, 100÷150 °С, свыше 200 °С), стойкости к топливам и маслам, а также по методам заполнения зазоров (шпательные, заливочные и т. д.).

Основой наиболее распространенных герметизирующих составов являются синтетические высокомолекулярные каучуки. В зависимости от механизма формирования герметизирующей прослойки различают герметики термореактивные (вулканизирующиеся) и термопластичные (невысыхающие и высыхающие).

Вулканизирующиеся герметики – это термореактивные материалы, которые в процессе герметизации из исходного текучего состояния необратимо переходят в эксплуатационное эластичное состояние. В эту группу герметиков входят:

- вулканизирующиеся составы на основе полисульфидных, силиконовых, фторсилоксановых и некоторых других каучуков;
- сшивающиеся под действием отвердителей составы на основе низкомолекулярных каучуков и олигомеров с реакционноспособными группами OH, COOH, SH, NCO и др;
- анаэробные герметики на основе смол акрилового или метакрилового ряда, не содержащие растворителей; характерной особенностью анаэробных композиций является способность сохранять исходную

текучесть в течение длительного времени в присутствии кислорода и быстро полимеризоваться с образованием прочной пленки в зазорах деталей при отсутствии кислорода или при малом его доступе в зазор.

Невысыхающие герметики – термопластичные материалы, обратимо переходящие из исходного вязкотекучего в эксплуатационное пластическое или эластопластическое состояние. Их основой являются высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки (полиизобутиленовый, бутилкаучук, этилен-пропиленовый), полностью насыщенные или с малым количеством двойных связей в молекулах.

Высыхающие герметики (также относящиеся к термопластичным материалам) представляют собой растворы резиновых смесей в органических растворителях, но в отличие от невысыхающих – находящиеся при эксплуатации в эластическом состоянии. При добавлении растворителя они снова переходят в вязкотекучее состояние. Такие герметики получают на основе высокомолекулярных вулканизирующихся синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, хлорпреновых и др.), а также на основе термоэластопластов (бутадиен-стирольных, изопрен-стирольных, уретановых и др.) в сочетании со смолами.

Основные эксплуатационные характеристики герметиков: жизнеспособность – период времени до использования, в течение которого сохраняются их технологические свойства; газонепроницаемость при рабочих температурах в различных средах; адгезия к поверхности детали герметизируемого соединения; разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве, плотность герметизирующей прослойки, а также технологичность процесса герметизации.

Процесс герметизации включает приготовление герметика, подготовку поверхности деталей, образующих герметизируемое соединение, нанесение герметика, его вулканизацию или отверждение. Герметизация может быть внутришовной, поверхностной и комбинированной (рисунок 7.3). Для внутришовной герметизации, которую осуществляют, заполняя герметиком зазор в конструкции, применяют обычно уплотнительную ленту (ткань, пропитанную невысыхающей замазкой) или самовулканизирующуюся пасту. Поверхностную герметизацию осуществляют после сборки соединения, нанося на него покрытие из низковязких герметиков, в состав которых могут входить растворители. Выбор способа герметизации определяется конструкцией соединения и условиями его эксплуатации. Так, для уплотнения емкостей с агрессивными жидкостями, находящимися под избыточным давлением, используют комбинированную герметизацию, для жестких конструкций с небольшими зазорами – поверхностную.

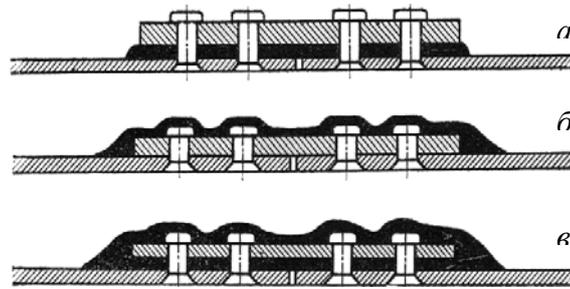


Рисунок 7.3 – Схемы герметизации заклепочных соединений (слой герметика зачернен): *а* – внутришовная; *б* – поверхностная; *в* – комбинированная

В современной технике герметики широко используются в следующих конструкциях: для уплотнения болтовых, заклепочных, резьбовых, фланцевых и других неподвижных соединений; герметизации ветровых стекол, бензобаков, кузовов транспортных средств; переборок, надстроек и палуб судов; корпусов бытовых машин. Герметики применяют для обеспечения непроницаемости кабин самолетов, топливных отсеков, радиаторов, трубопроводов, спускаемых аппаратов, контейнеров с электроприборами и радиоаппаратурой.

ГЛАВА 8

АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Кристаллические диэлектрики, в которых ионы разного знака расположены в определенном порядке, могут поляризоваться и в отсутствие внешнего электрического поля. В обычных диэлектриках такая поляризация не происходит, так как создаваемое внутри них электрическое поле компенсируется полем свободных зарядов, натекающих на поверхность образца извне и изнутри. Нарушение такой компенсации, приводящее к временному появлению электрического поля в кристалле, происходит в *пьезоэлектриках* (при определенных деформациях) и в *пироэлектриках* (при изменении температуры кристалла). Разновидностью пироэлектриков являются *сегнетоэлектрики*, поляризация которых может существенно изменяться под влиянием внешних воздействий. Наведенная во внешнем поле поляризация может долго сохраняться в диэлектриках (например, в полимерах и керамике) после снятия поляризующего поля (так называемые *электреты*).

8.1 Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрики – кристаллические вещества, в которых при сжатии и растяжении в определенных направлениях возникает электрическая поляризация (*прямой пьезоэффект*). *Обратный пьезоэффект* – появление механической деформации в кристалле под действием приложенного электрического поля. Функциональная связь между механическими и электрическими параметрами в обоих случаях линейна.

Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах, не имеющих центра симметрии (см. 1.3). Наличие других элементов симметрии (оси или плоскости симметрии) может запрещать появление поляризации в некоторых кристаллографических направлениях, т. е. также ограничивает число кристаллов-пьезоэлектриков. В результате пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 точечным группам симметрии из 32.

Механизм возникновения пьезоэффекта можно пояснить на примере кварца, элементарная ячейка которого содержит три молекулы SiO_2 . На рисунке 8.1 показана проекция элементарной ячейки кварца на плоскость, перпендикулярную оси 3-го порядка. Три иона Si^{4+} находятся в этой плоскости, а шесть ионов O^{2-} – в двух соседних плоскостях, параллельных ей. При отсутствии деформации (рисунок 8.1, *a*) центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ячейки совпадают

и ее дипольный момент равен нулю. При сжатии вдоль оси X центры тяжести разнополярных зарядов смещаются, и возникает дипольный момент \mathbf{P} элементарной ячейки (δ). При растяжении кристалла (ϵ) возникает дипольный момент в противоположном направлении.

Количественной характеристикой пьезоэффекта является совокупность пьезоконстант (*пьезомодулей*) – коэффициентов пропорциональности d в соотношениях между электрическими (напряженность электрического поля \mathbf{E} , поляризация \mathbf{P}) и механическими величинами (механические напряжения σ , относительная деформация ϵ). Так как механические напряжения могут быть представлены совокупностью шести независимых величин (сжатия/растяжения вдоль трех осей и сдвига в плоскостях, перпендикулярных этим осям), а вектор поляризации имеет три независимые компоненты, то в общем случае может быть 18 разных пьезоконстант.

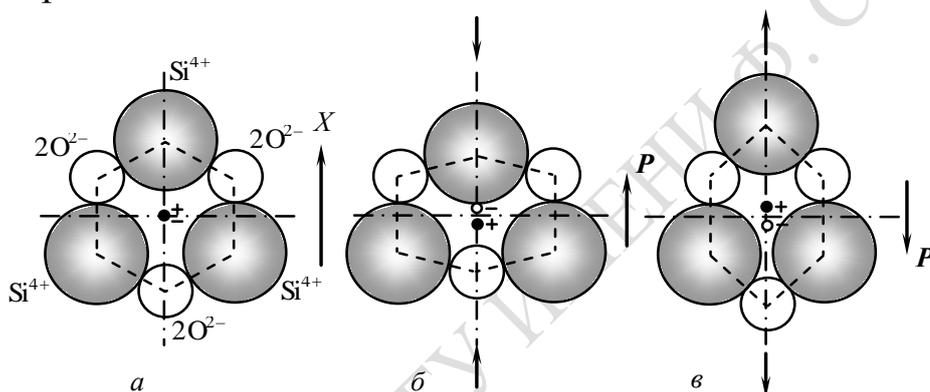


Рисунок 8.1 – Проекция элементарной ячейки кварца на плоскость:

a – в отсутствие механических напряжений; b – при сжатии;

c – при растяжении вдоль оси X .

Темными и светлыми точками обозначены «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов элементарной ячейки

Феноменологическая теория пьезоэффекта основана на тензорных соотношениях между составляющими векторов \mathbf{P} и \mathbf{E} и компонентами тензоров напряжений σ и деформацией ϵ в кристалле. Для прямого пьезоэффекта

$$P_i = d_{ik} \sigma_{ki},$$

где i меняется от 1 до 3, а k – от 1 до 6;

d_{ik} – тензор пьезомодулей, который в матричной форме имеет вид:

$$d_{ik} = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix}.$$

Величины пьезоконстант сильно различаются для кристаллов разных типов и для разных кристаллографических направлений: от единиц до сотен пикокулонов на ньютон (пК/Н). Веществами с хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами являются монокристаллы, природные или искусственно выращиваемые (кварц, дигидрофосфаты калия и аммония, сегнетова соль и др.), и поликристаллические твердые растворы, подвергнутые предварительной поляризации в электрическом поле (пьезокерамика). В таблице 8.1 приведены значения пьезомодулей некоторых пьезоэлектриков.

Таблица 8.1 – Основные параметры пьезоэлектрических материалов

Материал	Плотность, 10^3 кг/м^3	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Пьезомодуль d_{ik} , пК/Н
Кварц	2,66	4,5	2,31 (d_{11})
Турмалин	2,9–3,2	8,2	3,6 (d_{15}), 1,9 (d_{33})
Сегнетова соль	1,77	4000*	790 (d_{14}), 53 (d_{25})
Титанат бария ТБ-1	5,3	1500	45 (d_{31}), 100 (d_{33})
Пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца:			
– ЦТБС-3	7,2	2300	125 (d_{31}), 320 (d_{33})
– PZT-5	7,5	3400	274 (d_{31}), 590 (d_{33})
Поливинилиденфторид (PVDF)	1,76	11	20 (d_{31})
Примечание – * Максимальное значение в точке Кюри при $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$			

8.2 Пироэлектрики

Пироэлектрики – кристаллические диэлектрики, на поверхности образцов которых при изменении температуры возникают электрические заряды. Появление электрических зарядов связано с изменением спонтанной (самопроизвольной) поляризации диэлектрика. Спонтанная поляризация P_0 – результат несовпадения «центров тяжести» положительных

и отрицательных зарядов в кристалле. Сама спонтанная поляризация компенсируется в пироэлектрике полями свободных носителей зарядов, натекающих на поверхность образца изнутри и извне. Обычно наблюдают изменение ΔP_0 при быстром изменении температуры ΔT (*пироэлектрический эффект*). Уравнение, связывающее P_0 и T , имеет вид:

$$\Delta P_{0i} = p_i \Delta T,$$

где p_i – *пироэлектрические коэффициенты*, которые можно рассматривать как компоненты вектора $\mathbf{p}(p_1, p_2, p_3)$.

Спонтанная поляризация может существовать только при достаточно низкой симметрии кристалла. Иметь зависящую от T спонтанную поляризацию, т. е. быть пироэлектриками, могут лишь кристаллы (полярные диэлектрики), в которых есть не изменяющееся при всех преобразованиях симметрии полярное направление, вдоль которого располагается вектор \mathbf{P}_0 .

Изменение поляризации в пироэлектрике может происходить под действием механических напряжений, т. е. все пироэлектрики являются пьезоэлектриками (но не наоборот). Некоторые пироэлектрики обладают сегнетоэлектрическими свойствами (рисунок 8.2).

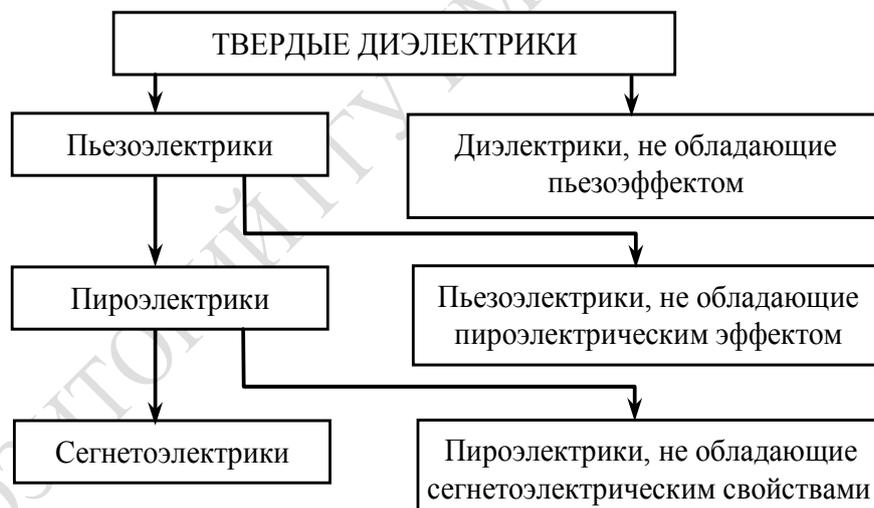


Рисунок 8.2 – Классификация твердых диэлектриков по признаку поляризуемости

Поскольку все пироэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами, изменение температуры кристалла, приводящее к его тепловому расширению или сжатию, вызовет добавочную электрическую поляризацию $\Delta P'_{0i}$, и суммарная поляризация кристалла составит

$$\Delta P_{0i} = \Delta P'_{0i} + \Delta P''_{0i} = (p'_i + p''_i) \Delta T.$$

Здесь p'_i и p''_i – соответственно коэффициенты «первичного» и «вторичного» пироэлектрического эффекта. Для разных кристаллов соотношение между p'_i и p''_i варьируется в широких пределах: вторичный эффект может быть меньше и больше первичного и даже иметь другой знак.

Типичным пироэлектриком является турмалин (алюмоборосиликат) – природный или синтетический монокристалл. В нем при изменении температуры на 1°C возникает электрическое поле $E \approx 400 \text{ В/см}$. Пироэлектрическими свойствами обладают керамические сегнетоэлектрики, поляризованные в электрическом поле, а также некоторые полимеры (таблица 8.2).

Пироэлектрики используют как термоэлектрические преобразователи в приемниках ИК-излучения, пирометрах, видиконах.

Таблица 8.2 – Пироэлектрические коэффициенты кристаллических материалов при $T = 300 \text{ К}$

Материал	p , нКл/(см ² ·К)
Турмалин	0,4
Сегнетоэлектрические монокристаллы:	
– LiTaO ₃ ,	21
– LiNbO ₃ ,	4
– Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	5
Керамические сегнетоэлектрики:	
– BaTiO ₃ ,	23
– титанат-цирконат свинца PZT-5	6–50
Полимеры:	
– поливинилфторид (PVF),	1
– поливинилиденфторид (PVDF)	4

8.3 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, а также нелинейной зависимостью поляризации от напряженности приложенного электрического поля. Сегнетоэлектрики получили свое название от *сегнетовой соли* KNaC₄H₄O₆·4H₂O – минерала, у которого впервые в 1920 г. французским аптекарем Э. Сеньетом (E. Seignette) были обнаружены сегнетоэлектрические свойства.

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными кристаллами, а состоят из *доменов* – областей с различными

направлениями поляризации. Результирующий электрический дипольный момент образца практически равен нулю. Равновесная доменная структура отвечает минимуму свободной энергии кристалла. Число доменов в кристалле, ориентация их спонтанной поляризации зависят от симметрии кристалла.

Под действием внешнего электрического поля E доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля. В сильном поле кристаллический образец становится однодоменным. Зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E нелинейная и имеет вид петли гистерезиса (рисунок 8.3). Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят от природы диэлектрика и определяются факторами, влияющими на движение доменных стенок, – размером кристаллитов, наличием примесей и дефектов. При нагревании сегнетоэлектриков спонтанная поляризация исчезает при определенной температуре T_C , называемой *точкой Кюри*. В этой точке происходит фазовый переход из полярного состояния (полярная фаза) в неполярное (параэлектрическая фаза). У сегнетоэлектриков могут существовать две точки Кюри: T_{C1} и T_{C2} . При $T > T_{C1}$ вещество является параэлектриком, т. е. диэлектриком с нелинейной безгистерезисной зависимостью $P(E)$. При охлаждении до T_{C1} происходит переход вещества в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние, а ниже T_{C2} вновь возникает параэлектрическое состояние кристалла. В разных сегнетоэлектриках T_C сильно различаются (таблица 8.3).

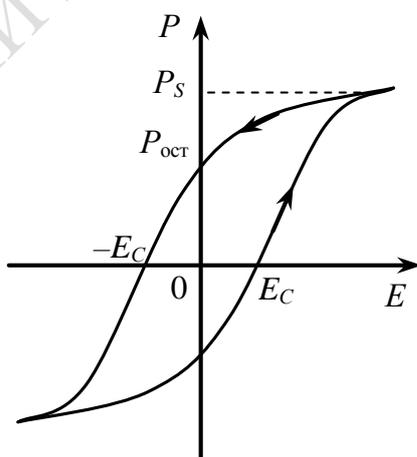


Рисунок 8.3 – Петля гистерезиса сегнетоэлектрика: P_S – поляризация насыщения; $P_{ост}$ – остаточная поляризация; E_C – коэрцитивная сила

Сильная температурная зависимость характерна для диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и пирозлектрических констант сегнетоэлектриков. С приближением к точке Кюри диэлектрическая

проницаемость ε резко возрастает. Выше точки Кюри зависимость $\varepsilon(T)$ у большинства сегнетоэлектриков имеет вид: $\varepsilon = B(T - T_C)$, где B – константа вещества (*закон Кюри-Вейса* для сегнетоэлектриков).

Таблица 8.3 – Характеристики некоторых сегнетоэлектриков

Вещество	Формула	Точка Кюри T_C , °C	Поляризация насыщения P_S , мкКл/см ²
Титанат бария	BaTiO ₃	133	25
Сегнетова соль	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	-18; +24	0,25
Дигидрофосфат калия	KH ₂ PO ₄	-150	5,1
Ниобат лития	LiNbO ₃	1210	50
Фторбериллат аммония	(NH ₄) ₂ BeF ₄	-97	0,15
Молибдат гадолиния	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	159	0,18
Сульфат аммония	(NH ₄)SO ₄	-49	0,45

Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) с большими значениями ε применяют в конденсаторах. Резкое изменение проводимости некоторых сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода используют для контроля и измерения температуры. Большая величина пироэлектрических констант позволяет использовать сегнетоэлектрики в детекторах электромагнитного излучения. Благодаря сильной зависимости ε от E сегнетоэлектрики применяют в нелинейных конденсаторах (варикондах).

8.4 Электреты

По определению Г. Сесслера (G.M. Sessler, немецкий физик, один из основателей теории электретного состояния диэлектриков) электрет – это образец из диэлектрика, обладающий *квазипостоянным электрическим зарядом*. Термин «квазипостоянный» означает, что постоянные времени, характеризующие разряд электрета, значительно превосходят интервалы времени, в течение которых изучается электрет.

Заряд электрета может складываться из «реальных» зарядов и «истинной» поляризации. *Истинная поляризация* обычно обусловлена замораживанием ориентированных электрических диполей, а *реальные заряды* образуют слои захваченных положительных и отрицательных носителей, часто располагающихся на противоположных поверхностях

образца или вблизи них. Зарядами электрета могут оказаться также носители, смещенные в пределах молекулярных или доменных структур, из которых состоит диэлектрик. В этом случае электризация носит черты истинной дипольной поляризации. Если смещение зарядов происходит в пределах каждого из доменов к его границам, то такую поляризацию называют *поляризацией Максвелла-Вагнера*. Ее обнаружили в 1865 г. английский физик Дж. Максвелл и немецкий физик К. Вагнер (K. Wagner).

Электрет, не покрытый металлическими электродами, может создавать в окружающем пространстве электростатическое поле. В большинстве случаев суммарный заряд электрета равен или близок к нулю, поэтому обычно электростатическое поле обусловлено не наличием нескомпенсированного заряда, а лишь разделением различных по знаку зарядов. Так будет, если поляризационные и реальные заряды не компенсируют друг друга в каждой точке диэлектрика. Такой электрет можно считать электростатическим аналогом магнита, хотя, конечно, электретные свойства могут быть обусловлены не только наличием диполей, но и присутствием зарядов одного знака. Существование в пространстве поля электрета и аналогию с постоянными магнитами часто используют в качестве признаков понятия электрета. Отсюда – и созвучие англоязычных терминов: *electret* и *magnet*.

Существует несколько способов получения электретов (рисунок 8.4). Стабильные электреты получают, нагревая, а затем охлаждая диэлектрик в сильном электрическом поле (*термоэлектреты*, см. рисунок 8.5); освещая его в сильном электрическом поле (*фотоэлектреты*); облучая радиоактивным излучением (*радиоэлектреты*); поляризацией в сильном электрическом поле без нагревания (*электроэлектреты*) или в магнитном поле (*магнитоэлектреты*); механической деформацией (*механоэлектреты*); трением (*трибоэлектреты*); действием поля коронного разряда (*коронэлектреты*); поляризацией полимеров в контакте с электродами из разнородных металлов (*металлополимерные электреты*).

Электретный эффект присущ монокристаллическим неорганическим диэлектрикам (щелочно-галогидные монокристаллы, корунд, рутил), неорганическим поликристаллическим диэлектрикам (титанаты щелочно-земельных металлов, ультрафарфор, керамические диэлектрики), полимерам (политетрафторэтилен, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид и др.), тканям живого организма (*биоэлектреты*). Электреты можно получить практически из всех диэлектриков, а электретный эффект – такое же общее физическое явление, как поляризация и проводимость. Для возникновения электретного состояния необходимо, чтобы твердое тело содержало достаточно глубокие уровни захвата

электронов и достаточно глубокие потенциальные ямы для ионов и дипольных молекул, а также имело бы не очень большую электропроводность (не больше $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

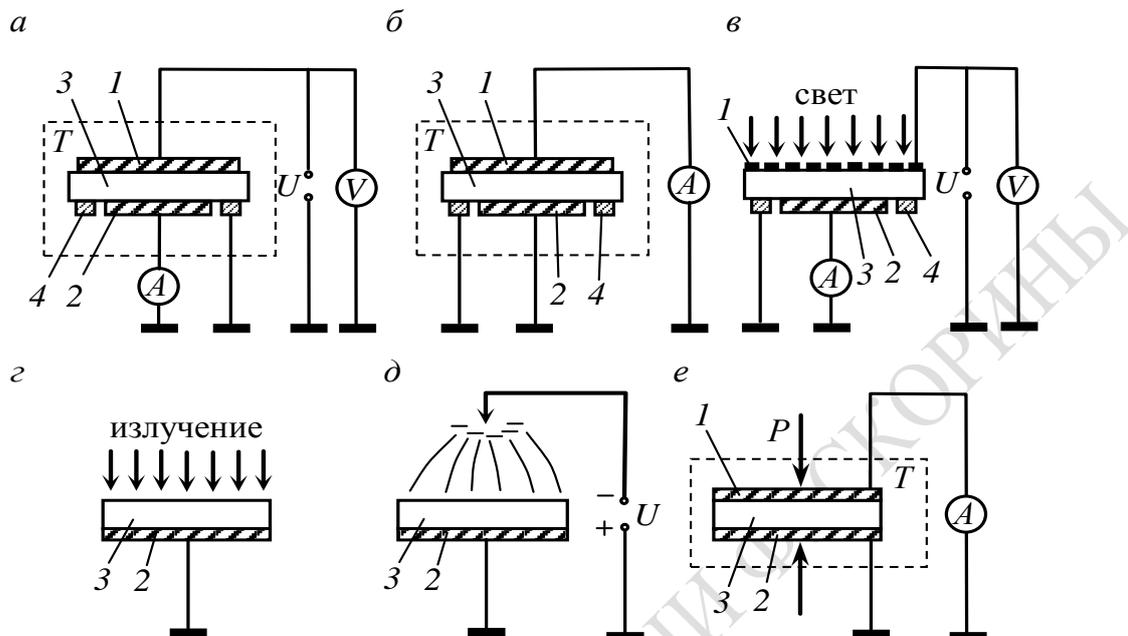


Рисунок 8.4 – Принципиальные схемы изготовления электретов:
a – термоэлектретов, *б* – металлополимерных электретов, *в* – фотоэлектретов,
г – радиоэлектретов, *д* – коронозлектретов, *е* – механоэлектретов:
 1, 2 – электроды, 3 – поляризуемый диэлектрик, 4 – охранное кольцо,
U – источник напряжения, *A* – измеритель тока, *V* – вольтметр,
P – давление, *T* – термостат

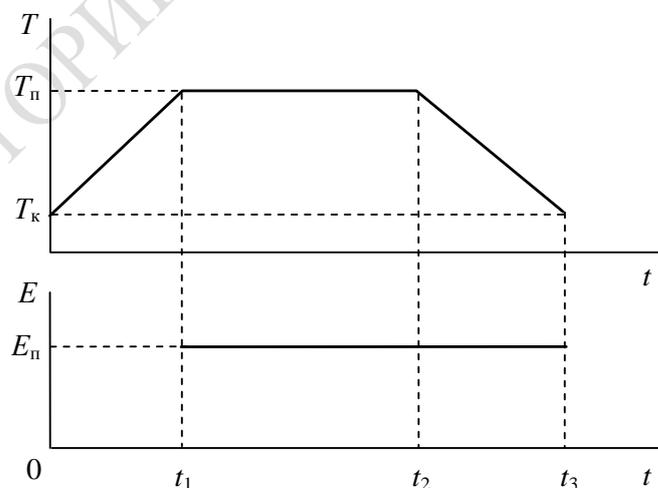


Рисунок 8.5 – Типовой режим поляризации при изготовлении термоэлектрета:
 $T_{\text{п}}$ – температура поляризации, $T_{\text{к}}$ – комнатная температура,
 $E_{\text{п}}$ – напряженность поляризующего поля, t_1 – начало поляризации,
 t_2 – начало охлаждения образца, t_3 – конец поляризации,
 $t_{\text{п}} = t_3 - t_1$ – время поляризации

Возникновение электретного состояния в диэлектриках связано с дипольной поляризацией, смещением зарядов внутри молекул или доменных структур, образованием пространственного или поверхностного заряда.

В зависимости от того, совпадает ли знак заряда на поверхности электрета с полярностью поляризующего электрода или противоположен ему, различают гомо- и гетерозаряды. Соответственно электреты получили названия гомозаряженных и гетерозаряженных (рисунок 8.6). *Гетерозаряд* возникает в диэлектрике вследствие ориентации диполей, ионной (или электронной) поляризации молекул, а также смещения носителей заряда в объеме образца. Это обуславливает формирование пространственного заряда вследствие локализации положительных зарядов у катода, отрицательных – у анода. *Гомозаряд* формируется при инжекции носителей заряда из электродов в поверхностный слой диэлектрического образца.

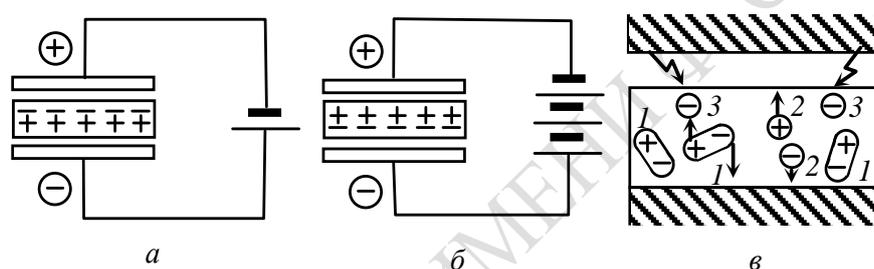


Рисунок 8.6 – Гетерозаряженный (а) и гомозаряженный (б) электреты; в – виды зарядов в электрете: 1 – ориентированные и ориентирующиеся диполи; 2 – смещенные заряды; 3 – инжектированные носители заряда

Для электретов характерно объемное распределение заряда: гетерозаряд, как правило, равномерно распределен в образце; гомозаряд сконцентрирован в поверхностных слоях, прилегающих к электродам (рисунок 8.7).

Суммарный заряд в расчете на единицу площади электрета $q = Q/S$ связан со значениями σ и ρ формулой:

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx.$$

Согласно современной феноменологической теории электретов, *эффективная поверхностная плотность заряда* $\sigma_{\text{эф}}$ складывается из двух компонентов – свободного заряда σ_p (гомозаряд) и остаточной поляризации P_s (гетерозаряд):

$$\sigma_{\text{эф}}(t) = \sigma_p(t) - P_s(t).$$

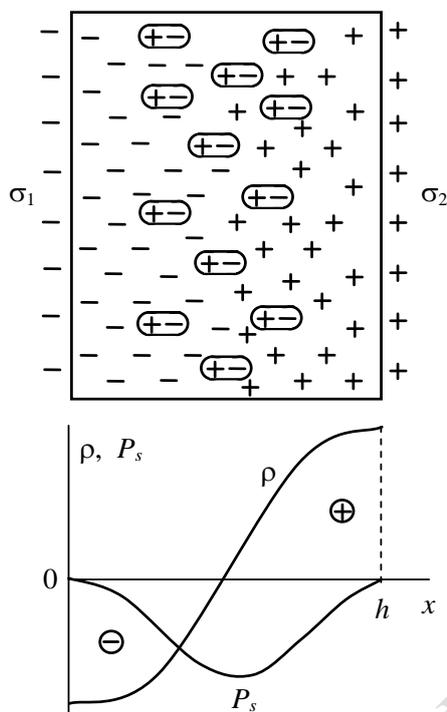


Рисунок 8.7 – Распределение заряда в электретной пластине:
 ρ – плотность объемного заряда; P_s – остаточная поляризация;
 σ_1 и σ_2 – плотности поверхностных зарядов с обеих сторон пластины;
 h – толщина пластины

В отличие от «истинной» поверхностной плотности заряда, которая определяет величину заряда на поверхности электрета, $\sigma_{эф}$ характеризует не только поверхностный заряд, но и распределение объемного заряда ρ . Эффективная поверхностная плотность заряда эквивалентна электретной разности потенциалов $U_э$ на пластине толщиной h :

$$U_э = \int_0^h E(x) dx = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} h + \int_0^h \rho \left(x - \frac{h}{2} \right) dx + \int_0^h P_s dx \right],$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала электрета.

В таблице 8.4 приведены режимы изготовления и начальные плотности заряда для некоторых видов электретов.

Со временем заряд электретов уменьшается. Анализ экспериментальных данных позволил выделить три вида спада заряда во времени (рисунок 8.8): гетерозаряд электрета с течением времени уменьшается до нуля или какой-либо постоянной величины (кривая 1); гетерозаряд спадает до нуля, переходит в гомозаряд, величина которого проходит через максимум (по абсолютной величине) и стабилизируется (2); гомозаряд проходит через максимум и затем мало изменяется (3).

Таблица 8.4 – Режимы изготовления и заряды электретов

Материал электрета	Толщина образца, мм	$T_{п}$, °C	$t_{п}$, мин	$E_{п}$, кВ/см	$\sigma_{эф}$, нКл/см ²
<i>Термоэлектреты</i>					
MgTiO ₃	1,0	300	480	80	8–15
CaF ₂	1,2	190	300	10	до 50
Поливинилхлорид	0,4	130	6	10	до 5
Полистирол	0,025	120	30	30	5–7
Полиамид-6	1,6	200	80	25	5
<i>Металлополимерные электреты (электроды Cu–Al)</i>					
Поливинилбутираль	0,2	134	65	–	15
Полистирол	0,3	140	85	–	7
Полиамид-6	0,5	220	80	–	8
<i>Радиоэлектреты</i>					
Боросиликатное стекло ¹	17,5	20	–	–	до 90
Карнаубский воск ²	2,0	20	–	5	до 40
Полиэтилентерефталат ³	0,01	20	–	–	140
Политетрафторэтилен ³	0,01	20	–	35	88
<i>Механоэлектреты</i>					
Поликарбонат ⁴	0,7	190	60	–	4,15
Полиэтилентерефталат ⁴	0,7	190	60	–	1,20
Примечания – ¹ облучение электронным пучком с энергией 2 МэВ; ² β -облучение от источника ⁹⁰ Sr (доза 80 кГр); ³ γ -облучение от источника ⁶⁰ Co (доза 300 Гр); ⁴ давление 10 МПа					

Экспериментально установлено, что для диэлектриков с невысокой диэлектрической проницаемостью вид зависимости на рисунке 8.8 определяется величиной поляризующего поля. Если $E_{п} < 5$ кВ/см, изменение заряда электрета описывается преимущественно зависимостью 1. При $E_{п} > 10$ кВ/см образуется в основном гомозаряд (3). В промежутке между этими значениями $E_{п}$ возможно изменение знака заряда (2).

При комнатной температуре стабильность заряда электретов, хранящихся в атмосферных условиях, достаточно высока. Например, у электретов из политетрафторэтилена время релаксации заряда составляет сотни лет. С ростом температуры заряд и время релаксации экспоненциально уменьшаются. Релаксацию заряда электрета ускоряют также повышенная влажность окружающей среды, действие ионизирующей радиации и т. п.

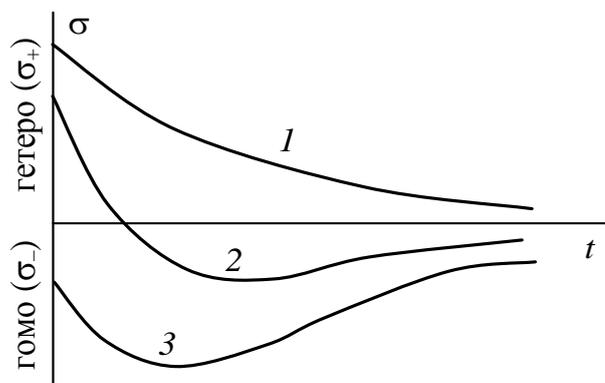


Рисунок 8.8 – Кинетика изменения гетеро- и гомозаряда электрета после поляризации диэлектрика

Электреты применяют как источники постоянного электрического поля (в электретных микрофонах и телефонах, вибродатчиках, генераторах слабых сигналов, электрометрах и др.), а также как чувствительные преобразователи в дозиметрах и запоминающих устройствах. Электреты используют для изготовления барометров, гигрометров и газовых фильтров. Фотоэлектреты применяют в электрофотографии.

Основной метод изучения электретов – *электретно-термический анализ* (ЭТА) – основан на измерении тока термостимулированной деполяризации (ТСД) электретного образца. Зависимость тока ТСД от температуры представляет собой спектр термостимулированных токов (ТСТ), поэтому метод ЭТА имеет еще одно название – термоактивационная токовая спектроскопия.

Сущность метода ЭТА заключается в следующем. Электретный образец помещают между двумя электродами, замкнутыми на измерительный прибор, и нагревают с постоянной скоростью. В результате разориентации диполей и высвобождения зарядов из энергетических ловушек на электродах индуцируются заряды противоположного знака и по цепи течет ток (рисунок 8.9, а). Спектр ТСТ зависит от природы диэлектрика, условий его возбуждения и скорости роста температуры, наличия или отсутствия воздушного зазора между измерительным электродом и поверхностью электрета. Если деполяризация электрета происходит с различными временами релаксации дипольных групп или свободных зарядов, то каждому релаксационному процессу соответствует максимум тока ТСД (рисунок 8.9, б). Поэтому, измеряя ток ТСД равномерно нагреваемого поляризованного образца, можно по числу пиков ТСТ и их положению на температурной шкале определить количество и вид поляризационных механизмов, ответственных за электретное состояние.

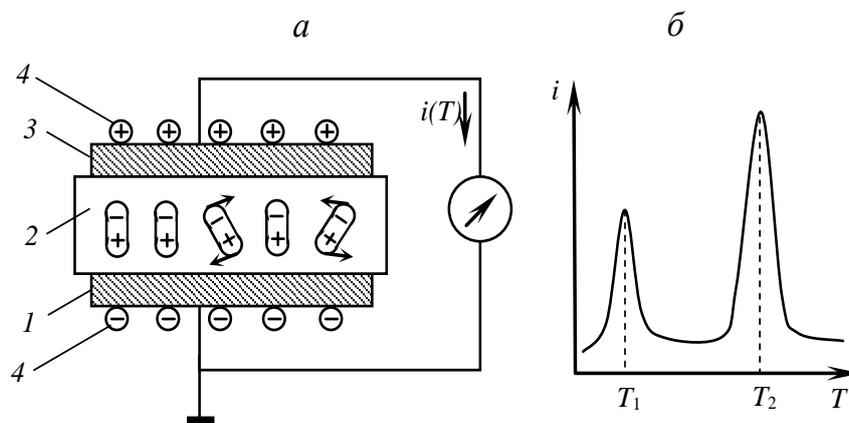


Рисунок 8.9 – Схема регистрации термостимулированного тока (а) и характерный вид спектра ТСТ электрета с двумя температурами (T_1 и T_2) высвобождения носителей заряда из ловушек (б):
1 и 3 – электроды; 2 – электрет; 4 – индуцированные заряды

Наиболее информативен метод ЭТА при исследовании полимеров. Он позволяет получить информацию о подвижности макромолекул, определить пространственное распределение зарядов, величины гетеро- и гомозарядов, параметры электрически активных дефектов (концентрацию, энергию активации и т. д.), являющихся ловушками для носителей заряда. Достоинства метода – высокая чувствительность и разрешающая способность, а также возможность зарегистрировать релаксационные процессы, связанные с фазовыми переходами. Метод ЭТА не ограничивается только исследованием электретов. В настоящее время он признан одним из высокоинформативных спектроскопических методов изучения электрических явлений в полупроводниках, элементах интегральных схем, а также в биологических объектах.

8.5 Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы (которые называют также *мезофазами*, *веществами в мезоморфном состоянии*, *анизотропной жидкостью*) представляют собой вещества в состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и изотропным жидким. Сохраняя основные свойства жидкости, прежде всего, текучесть, они проявляют характерную для твердых кристаллов анизотропию. В отсутствие внешних воздействий в жидких кристаллах анизотропны диэлектрическая проницаемость, диамагнитная восприимчивость, электропроводность и теплопроводность. Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Ф. Рейнитцером

(F. Reinitzer) и немецким физиком О. Леманом (O. Lehman). Они оставались малоизученными до тех пор, пока не стали ясны перспективы их использования в технике.

Структура жидких кристаллов образована молекулами удлиненной или дискообразной формы. В результате межмолекулярного взаимодействия они выстраиваются в определенном порядке. Тепловое движение препятствует этому, и при повышенных температурах жидкие кристаллы превращаются в обычную жидкость. На диаграмме состояния температурный интервал существования жидких кристаллов ограничен температурой плавления твердых кристаллов и так называемой *температурой просветления*, при которой жидкокристаллические мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления и исчезновения мезофазы.

Различают термотропные и лиотропные жидкие кристаллы. *Термотропные* жидкие кристаллы образуются при расплавлении твердых кристаллов или при охлаждении изотропной жидкости и существуют в узком интервале температур. *Лиотропные* жидкие кристаллы возникают при растворении твердых органических веществ в воде или других растворителях. И те, и другие обычно содержат несколько жидкокристаллических фаз, температурный интервал существования которых может находиться как при низких (до 60 °С), так и высоких (до 400 °С) температурах.

Для описания дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах используют вектор L , названный *директором*, указывающий направление, вдоль которого ориентированы оси молекул. Фаза с плотностью $\rho = \text{const}$ и $L = \text{const}$ названа *нематическим* жидким кристаллом (нематиком). Длинные оси его молекул имеют фиксированную ориентацию, а центры их тяжести распределены хаотически (рисунок 8.10, а). Благодаря сильному рассеянию света из-за тепловых флуктуаций, нарушающих ориентацию молекул, нематический жидкий кристалл выглядит как мутная непрозрачная жидкость. С помощью поляризационного микроскопа в нем видны тонкие нити, от которых произошло название этого кристалла: *нита* – по-гречески – нить. Они образуют линии, названные *дисклинациями*, на которых направление ориентации молекул (L) не определено.

У *смектических* жидких кристаллов (от греч. *smegta* – мыло) $L = \text{const}$, а плотность $\rho(r)$, где r – пространственная координата, изменяется периодически вдоль оси z и постоянна в плоскости xu (рисунок 8.10, б). Молекулы расположены слоями, которые легко скользят относительно друг друга, но при нагружении вдоль оси z подобны твердому телу. Смектические жидкие кристаллы обычно имеют несколько модификаций – смектических фаз A, B, C, \dots , различающихся симметрией расположения молекул и корреляционными функциями $\rho(r)$.

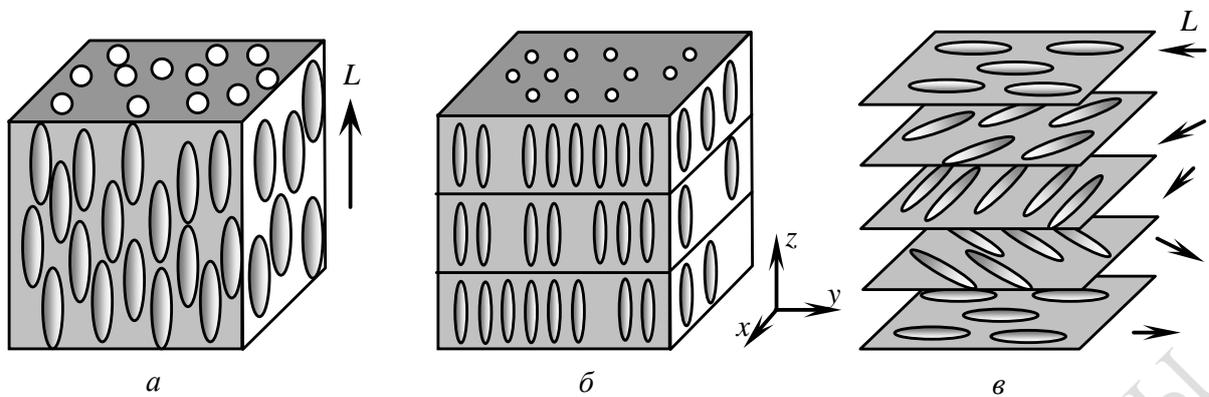


Рисунок 8.10 – Типы жидкокристаллических структур:
a – нематические, *б* – смектические, *в* – холестерические

Плотность *холестерических* жидких кристаллов $\rho(r) = \text{const}$. Их слоистая структура характеризуется тем, что вектор \mathbf{L} в каждом слое повернут относительно направления \mathbf{L} в соседнем слое на некоторый угол, образуя спираль (рисунок 8.10, *в*). В плоскости xy холестерические жидкие кристаллы обладают такой же текучестью, как и нематические, а вдоль оси z их механические свойства подобны свойствам смектических жидких кристаллов.

Фазовые переходы в жидких кристаллах сопровождаются критическими явлениями, наблюдаемыми вблизи критических точек жидкостей. Так, при переходе жидких кристаллов нематического типа в смектические (фаза *A*) аномально возрастает теплоемкость. При охлаждении некоторых органических соединений ниже температур существования первичных (нематических, холестерических, смектических) фаз возникают так называемые *возвратные жидкокристаллические фазы*.

Свойства жидких кристаллов характеризуются спонтанной (самопроизвольной) анизотропией. Анизотропны их электрические, магнитные и механические свойства. Анизотропия упругости вызвана тем, что неоднородность поля директора $\mathbf{L}(r)$ обуславливает ориентационную деформацию жидких кристаллов – закручивания, продольного или поперечного изгиба.

Оптические свойства одноосных жидких и твердых кристаллов сильно отличаются в области высоких интенсивностей света. Электрическое поле световой волны вызывает переориентацию молекул жидких кристаллов. По этой причине жидкие кристаллы являются предметом исследования *нелинейной оптики*, которая изучает явления, вызванные нелинейным откликом вещества на световое поле. Особый интерес представляют имеющие спиральную структуру холестерические и хиральные смектические *C*-фазы (*хиральность* – принадлежность молекулы

или кристалла к одной из зеркально симметричных модификаций, условно называемых «правой» и «левой»). Жидким кристаллам присуща *оптическая активность*, т. е. свойство вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Вращение плоскости поляризации зависит от структуры жидкого кристалла, длины пути света в образце и не зависит от интенсивности света.

Анизотропия электрических и оптических свойств жидких кристаллов в сочетании с присущей им текучестью обуславливают многообразие электрооптических эффектов. Наиболее важны те из них, которые не связаны с протеканием тока через кристалл. Во внешнем поле происходит переориентация директора, и молекулы жидких кристаллов ориентируются так, чтобы направление, в котором их диэлектрическая проницаемость максимальна, совпало с направлением поля. Это приводит к изменению направления оптической оси кристалла и, следовательно, к изменению практически всех его оптических свойств – двойного лучепреломления, поглощения света, вращения плоскости поляризации и др. Изменение направления оптической оси жидких кристаллов под действием внешних электрического или магнитного полей названо *переходом Фредерикса* (В. К. Фредерикс – русский физик, работы 1930-х гг. в области жидких кристаллов). В черно-белых индикаторах информации используют так называемый *твист-эффект*. Он представляет собой переход Фредерикса в жидком кристалле, подвергнутом предварительно деформации кручения. В цветных устройствах используют эффект, вызванный переориентацией молекул красителя («гость»), введенных в жидкокристаллическую матрицу («хозяин»), сопровождающейся трансформацией самой матрицы (эффект «гость-хозяин»).

Каждому виду жидких кристаллов (холестерическим, нематическим, смектическим) присущи характерные только для них специфические электрооптические эффекты. Большинство перечисленных электрооптических эффектов имеет свои магнитооптические аналоги.

Практическое применение жидких кристаллов основано главным образом на проявлении ими электрооптических эффектов. Изменение ориентации директора L в нематических жидких кристаллах происходит во внешнем электрическом поле при напряжениях порядка 1 В и мощностях порядка 1 мкВт. Поэтому жидкие кристаллы широко используют для устройства индикаторов и табло, отображающих буквенную, цифровую и аналоговую информацию в электронных часах, калькуляторах, измерительных приборах. В комбинации с фоточувствительными полупроводниковыми приборами жидкие кристаллы служат средством усиления и преобразования изображений, а также оптической обработки информации. Зависимость шага спирали холестерических жидких кристаллов

от температуры обусловила использование пленок этих веществ как индикаторов распределения температуры на поверхности тел (*жидкокристаллическая термография*).

Сложные биологически активные молекулы (такие, как ДНК) и некоторые неклеточные частицы (вирусы) могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Жидкие кристаллы играют определенную роль в реализации механизмов жизнедеятельности человеческого организма. Установлено, что некоторые болезни (атеросклероз, желчнокаменная болезнь), связанные с образованием в организме твердых кристаллов, происходят через стадию возникновения жидкокристаллических состояний. Жидкокристаллические мембраны регулируют ионный транспорт в процессах самоорганизации биологических структур.

Количество известных в настоящее время жидких кристаллов превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРНИЦЫНА

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Рекомендуемая литература

Основная

- 1 Пасынков, В. В. Материалы электронной техники : учебник для вузов / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – М. : Высшая школа, 1986. – 367 с.
- 2 Пасынков, В. В. Материалы электронной техники / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – СПб. : Издательство «Лань», 2001. – 368 с.
- 3 Антипов, Б. Л. Материалы электронной техники: задачи и вопросы / Б. Л. Антипов, В. С. Сорокин, В. А. Терехов. – СПб. : Издательство «Лань», 2001. – 208 с.
- 4 Материалы электронных средств : учеб. пособие / Ю. А. Гатчин [и др.]. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. – 112 с.

Дополнительная

- 1 Рез, И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М. : Радио и связь, 1989. – 288 с.
- 2 Физика соединений / под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. – М. : Наука, 1986. – 320 с.
- 3 Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник / под ред. Ю. М. Пятина. – М. : Машиностроение, 1982. – 528 с.
- 4 Материалы микро- и наноэлектроники / П. И. Гайдук [и др.]. – Минск: БГУ, 2008. – 159 с.
- 5 Материаловедение : учебник для вузов / В. А. Струк [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2008. – 519 с.
- 6 Винтайкин, Б. Е. Физика твердого тела : учеб. пособие / Б. Е. Винтайкин. – 2-е изд., стер. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 360 с.
- 7 Гуревич, А. Г. Физика твердого тела : учеб. пособие для вузов / А. Г. Гуревич // ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. – СПб. : Невский диалект; БХВ-Петербург, 2004. – 320 с.
- 8 Гольдаде, В. А. Физика конденсированного состояния / В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 657 с.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ: ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ.....	3
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.....	6
1.1 Общая классификация материалов электронной техники.....	6
1.2 Виды химической связи.....	8
1.3 Особенности строения твердых тел.....	16
1.4 Элементы зонной теории твердого тела.....	23
1.5 Основные свойства материалов.....	25
РАЗДЕЛ 1. ПРОВОДНИКИ.....	32
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВ.....	32
2.1 Природа электропроводности металлов.....	32
2.2 Работа выхода.....	37
2.3 Термоэлектрические явления.....	38
2.4 Сверхпроводимость.....	43
2.5 Особенности свойств металлов в тонких слоях.....	50
ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ.....	53
3.1 Классификация проводников.....	53
3.2 Медь.....	54
3.3 Алюминий.....	56
3.4 Золото.....	58
3.5 Серебро.....	59
3.6 Хром.....	60
3.7 Молибден.....	61
3.8 Платина.....	62
3.9 Палладий.....	62
3.10 Сплавы на основе меди и алюминия.....	63
3.11 Сверхпроводящие материалы.....	64
ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОГО УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ.....	70
4.1 Материалы для резисторов.....	70
4.2 Материалы для электронагревателей.....	75
4.3 Материалы для термопар.....	77
4.4 Припой и флюсы.....	79

РАЗДЕЛ 2. ДИЭЛЕКТРИКИ	82
ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ	82
5.1 Механизмы проводимости.....	82
5.2 Поляризация.....	88
5.2.1 Основные понятия.....	88
5.2.2 Механизмы поляризации.....	90
5.2.3 Линейные и нелинейные диэлектрики.....	96
5.3 Диэлектрические потери.....	96
5.4 Классификация диэлектрических материалов.....	100
ГЛАВА 6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	101
6.1 Неорганические стекла.....	101
6.1.1 Классификация.....	101
6.1.2 Свойства стекол.....	104
6.1.3 Стекланные волоконные оптические элементы.....	108
6.2 Керамика.....	110
6.2.1 Особенности технологического цикла.....	111
6.2.2 Классификация керамики.....	112
6.3 Ситаллы.....	114
ГЛАВА 7. ОРГАНИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (ПОЛИМЕРЫ)	117
7.1 Классификация полимеров.....	117
7.2 Термопласты.....	121
7.3 Реактопласты.....	126
7.4 Эластомеры.....	128
7.5 Слоистые пластики.....	130
7.6 Электроизоляционные компаунды.....	132
7.7 Клеи и герметики.....	133
ГЛАВА 8. АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ	140
8.1 Пьезоэлектрики.....	140
8.2 Пироэлектрики.....	142
8.3 Сегнетоэлектрики.....	144
8.4 Электреты.....	146
8.5 Жидкие кристаллы.....	153
Приложение А Свойства металлов.....	158
Приложение Б Свойства неорганических диэлектриков.....	160
Приложение В Свойства термопластов.....	161
Приложение Г Свойства клеев.....	163
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	164

Учебное издание

Гольдаде Виктор Антонович

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждения высшего образования,
обучающихся по специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника»

В двух частях

Часть 1

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 19.11.2014. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 9,8.
Уч.-изд. л. 10,7. Тираж 100 экз. Заказ 602.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/87 от 18.11.2013.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель.

