

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Применение электроэнергии в сельском хозяйстве»

Конспект лекций

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Ставрополь
2019

УДК 621.3.048+621.315.5
ББК 31.23

*Рецензент: доктор технических наук, профессор
Геннадий Владимирович Никитенко*

Гринченко, В. А. Конспект лекций по дисциплине «Электротехнические материалы» : учебное пособие для бакалавров очной формы обучения по направлению 35.03.06 – «Агроинженерия» (программа академического бакалавриата) / В. А. Гринченко. – Ставрополь : Бюро новостей, 2019. – 194 с.

В учебном пособии представлен теоретический материал по свойствам электротехнических материалов, описаны электроизоляционные материалы и активные диэлектрики, рассмотрены проводники и полупроводники, отдельная глава посвящена магнитным материалам.

Предназначено для изучения дисциплины «Электротехнические материалы» бакалаврами очной формы обучения по направлению 35.03.06 – «Агроинженерия» (программа академического бакалавриата) и профилю подготовки «Электрооборудование и электротехнологии в сельском хозяйстве».

*Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом
Электроэнергетического факультета ФГБОУ ВО Ставропольский ГАУ*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	Классификация и основные свойства электротехнических материалов	6
1.1	Схема заселения электронами оболочек атомов и свойства химических элементов	8
1.2	Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами	14
1.3	Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов	18
1.4	Влияние структуры материала на его свойства	19
2	Электроизоляционные материалы	24
2.1	Электропроводность диэлектриков	24
2.2	Поляризация диэлектриков и диэлектрические потери	27
2.3	Диэлектрическая проницаемость материала и угол потерь	31
2.4	Пробой изоляции и электрическая прочность диэлектрика	35
2.5	Электрический пробой газа в однородном поле	36
2.6	Особенности пробоя газа в неоднородном поле	39
2.7	Изоляционные газы и жидкости	41
2.8	Особенности пробоя твёрдой изоляции	44
2.9	Получение и применение полимеров	46
2.10	Неполярные полимеры	49
2.11	Полярные полимеры	51
2.12	Волокнистые изоляционные материалы	53
2.13	Электроизоляционные лаки и компаунды	54
2.14	Композиционные пластмассы и слоистые пластики	56
2.15	Эластомеры	57
2.16	Стёкла	58
2.17	Керамика	63
2.18	Слюда и слюдяные материалы	67
2.19	Асбест и асбестовые материалы	68
2.20	Неорганические диэлектрические плёнки	69
2.21	Нагревостойкость электроизоляционных материалов	69
3	Активные диэлектрики	71
3.1	Сегнетоэлектрики	71
3.2	Применение сегнетоэлектриков	73
3.3	Электрооптические кристаллы	77
3.4	Пьезоэлектрики	78
3.5	Пироэлектрики	81
3.6	Электреты	82
3.7	Материалы для твёрдотельных лазеров	83

3.8 Жидкие кристаллы	85
4 Проводниковые материалы и их применение	87
4.1 Классическая и волновая модели электропроводности металлов	88
4.2 Влияние температуры металла на его электропроводность	90
4.3 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов	93
4.4 Металлы высокой электропроводности широкого применения. Медь	94
Алюминий	95
Железо и проводниковый биметалл	98
4.5 Различные металлы и их применение	99
Остальные металлы по порядку таблицы Менделеева	100
4.6 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин-эффект)	105
4.7 Применение тонких металлических плёнок	108
4.8 Электропроводность металлических сплавов	110
4.9 Сплавы высокого сопротивления	111
4.10 Контактная разность потенциалов и термоЭДС	114
4.11 Сплавы различного назначения	116
4.12 Сверхпроводниковые материалы	118
4.13 Неметаллические токопроводящие материалы	121
4.14 Материалы для нанопроводов	124
5 Полупроводниковые материалы и их применение	127
5.1 Свойства и применение собственных полупроводников	129
5.2 Примесные полупроводники и применение <i>p-n</i> -перехода	131
5.3 Получение и применение германия	138
5.4 Получение и применение кремния	144
5.5 Получение и применение графенов	147
5.6 Получение и применение карбида кремния	151
5.7 Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C	152
5.8 Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$	153
5.9 Применение халькогенидов и оксидов	154
5.10 Органические полупроводники	156
5.11 Магнитные полупроводниковые материалы	158
6 Магнитные материалы	159
6.1 Классификация веществ по магнитным свойствам	161
6.2 Доменная структура и намагничивание ферромагнетиков	161
6.3 Петли гистерезиса и магнитные характеристики материала ...	164
6.4 Особенности магнитных свойств ферромагнетиков	169
	173

6.5 Материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей	176
6.6 Высокочастотные магнитомягкие материалы	180
6.7 Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса и магнитострикционные.....	184
6.8 Материалы для постоянных магнитов	186
6.9 Магнитные плёнки для записи информации.....	191
Список рекомендованной литературы	194

1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Электротехническими называют материалы, применяемые в технике с учетом их свойств по отношению к воздействию на них электрических, магнитных и переменных электромагнитных полей.

По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на проводники, полупроводники и диэлектрики.

Проводниками называют материалы, обеспечивающие прохождение электрического тока – электропроводность. Основным электрическим параметром проводников является **удельное объёмное электрическое сопротивление** ρ_v – это сопротивление куба с ребром 1 м при протекании тока от одной грани к противоположной, единица измерения Ом·м. Часто используют обратную величину – **удельную объёмную электропроводность**, $\gamma_v = 1/\rho_v$, единица измерения См/м (сименс на метр). Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho_v < 10^{-5}$ Ом·м. Это металлы и сплавы, углеродные материалы, растворы (электролиты), расплавы, ионизированный газ (плазма), некоторые оксиды и другие химические соединения, а также композиционные материалы.

Полупроводниками называют материалы, электропроводностью которых можно управлять путём воздействия электрических и магнитных полей, света, температуры и других энергетических факторов. Удельное сопротивление полупроводников ρ_v находится в пределах от 10^{-5} до 10^8 Ом·м.

Полупроводниковые свойства проявляют двенадцать элементов из средней части таблицы Менделеева – В (бор), С (углерод), Si (кремний), Р (фосфор), S (сера), Ge (германий), As (мышьяк), Se (селен), α -Sn (альфа-олово), Sb (сурьма), Te (теллур), I (йод), а также множество химических соединений, в том числе и органических.

Диэлектрическими называют материалы с $\rho_v > 10^8$ Ом·м, которые практически не проводят электрический ток. Под действием электрического поля в них происходит **поляризация** – смещение связанных электрических зарядов. Способность вещества к поляризации характеризуется значением относительной

диэлектрической проницаемости ϵ , которая показывает, во сколько раз вещество, поляризуясь, ослабляет внешнее электрическое поле по сравнению с вакуумом; во столько же раз возрастает ёмкость конденсатора, если пространство между его обкладками заполнить веществом.

Диэлектрики, применяемые для целей электрической изоляции материалов, называют **пассивными**. Качество изоляции характеризуется пробивным напряжением, а также электрической прочностью, которая представляет собой отношение пробивного напряжения к толщине материала. Потери при работе изоляции в переменных полях характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, который показывает, какая часть от энергии, запасаемой при поляризации диэлектрика, выделяется в виде тепла. **Активными** называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять, и таким образом использовать их для электрических, электромеханических, электрооптических и других преобразований энергии, а также для запоминания и визуального представления информации.

Границы, устанавливаемые между классами материалов по значениям удельного электрического сопротивления, несколько условны; многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам, а некоторые проявляют свойство сверхпроводимости; у некоторых диэлектриков при сильном нагревании появляется значительная электропроводность.

По поведению в магнитном поле материалы подразделяют на сильномагнитные (магнитные) и слабомагнитные (немагнитные). Более подробная классификация рассматривает 5 групп веществ: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Основным магнитным параметром является относительная магнитная проницаемость μ , которая показывает, во сколько раз вещество изменяет магнитное поле по сравнению с вакуумом (если $\mu > 1$, то усиливает, если $\mu < 1$, то ослабляет).

Металлические магнитные материалы проводят электрический ток, поэтому частотный диапазон их использования ограничен устройствами постоянного тока, а также тока промышленной и звуковой частоты. Для использования в высокочастотных и сверхвысокочастотных (СВЧ) устройствах обработки и

передачи информации применяют полупроводниковые и диэлектрические магнитные материалы, которые отличаются малой электропроводностью и малыми потерями энергии на перемагничивание и переполяризацию.

Электромагнитные свойства вещества определяются строением электронных оболочек атомов, из которых оно состоит.

1.1 Схема заселения электронами оболочек атомов и свойства химических элементов

Долгое время для образного представления атомов использовали планетарную модель. В ней электроны обращаются вокруг ядра по строго определённым круговым либо эллиптическим орбитам таким образом, что центробежные силы уравновешивают силы электрического притяжения. Одновременно каждый электрон вращается вокруг собственной оси, т. е. имеет спин (англ. *spin* – вращение). Орбиты электронов, имеющих одинаковый уровень энергии, образуют электронную оболочку; в первом слое может поместиться 2 электрона, во втором – 8, в третьем – 18, в четвертом – 32. Планетарная модель хорошо сочетается с квантовыми представлениями об энергетическом состоянии атомов. Электрон внутри атома может иметь только строго определённые значения энергии, промежуточные энергетические состояния для него запрещены. При получении определённой порции энергии электрон переходит на более высокую разрешённую орбиту, этот процесс называют возбуждением. Возвращаясь на исходную орбиту, электрон отдаёт строго определённую порцию энергии, называемую **квантом**. Эта энергия либо испускается в виде **фотона** определённого цвета, либо передаётся атомам (ионам, молекулам) кристаллического тела в виде кванта упругих колебаний – **фонона** – определённой частоты. В результате спектр излучения нагретых атомов каждого химического элемента содержит определённый набор линий, это используют при анализе химического состава вещества.

Наглядным представлением планетарной модели является система эллиптических орбит, окружающих атомное ядро, и этот красивый рисунок 1.1, *a* стал эмблемой атомного века, однако сейчас такие картинки не рисуют. В процессе осознания

природы электрона обнаружено, что он имеет двойственный корпускулярно-волновой характер, и в некоторых случаях проявляет себя как частица, а в некоторых – как электромагнитная волна. Движущийся электрон не имеет чётких границ и распределён в пространстве, ему соответствует так называемая волна вероятности, для которой квадрат модуля смещения пропорционален плотности вероятности обнаружить электрон в данной точке пространства. В настоящее время атом условно рисуют в виде ядра, окружённого облаком вероятности присутствия электронов (рисунок 1.1, б). Однако такая «туманная» модель не подчёркивает ни квантового характера изменения энергетического состояния атома, ни различия в свойствах химических элементов, поэтому мы будем продолжать пользоваться понятием слоя электронной оболочки, представляя его как условную поверхность максимальной вероятности присутствия электронов, имеющих одинаковый уровень энергии.

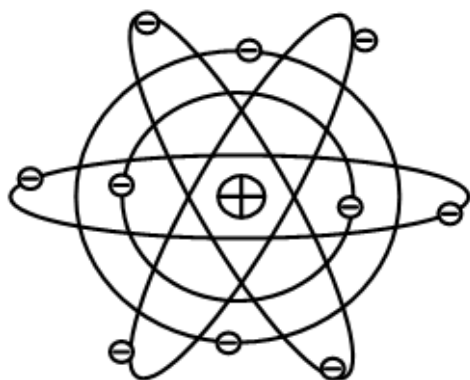


Рисунок 1.1 – Условное изображение оболочки атома: планетарная (а) и вероятностная (б) модели

Периодическая система химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева является иллюстрацией процесса заселения электронных оболочек по мере увеличения заряда ядра и количества электронов. Атом водорода ${}_1\text{H}$ имеет один электрон, который не в состоянии окружить протон одновременно со всех сторон, поэтому атом водорода активно стремится объединиться с другим атомом (водорода или иного элемента), также имеющим неполную оболочку. При объединении получается общая

оболочка, так образуются молекулы. У гелия ${}^2\text{He}$ два электрона, его оболочка полностью завершена и он не проявляет никакой активности. Гелий существует только в атомарном виде и возглавляет группу инертных (благородных) газов. Он конденсируется только при 4,2 К, а затвердевает при 0,5 К; в жидком гелии атомы так слабо связаны между собой, что он обладает сверхтекучестью. Незаполненная оболочка атома ${}^1\text{H}$ побуждает водород к химическим связям, а заполненная оболочка атома гелия ${}^2\text{He}$ обеспечивает ему инертность.

Атом лития ${}^3\text{Li}$ имеет три электрона, два из которых образуют первую оболочку, а третий находится на втором, более высоком разрешённом энергетическом уровне. Литий стремится избавиться от внешнего электрона и превратиться в шарик-ион, это проявление металлических свойств, а литий – очень активный (щелочной) металл. У бериллия ${}^4\text{Be}$ два электрона находятся на верхнем уровне, однако чтобы заселить второй слой этого недостаточно; бериллию легче отдать электроны, чем принять. По мере увеличения количества электронов на втором энергетическом уровне металлические свойства элементов ослабевают, и начинается заселение второго слоя. У атомов бора ${}^5\text{B}$ стремление отдать свои электроны и заполучить чужие выражены в равной мере. У углерода ${}^6\text{C}$ второй слой заселен наполовину, в нём не хватает 4 электронов, поэтому атом углерода стремится объединить свои электроны с электронами других атомов. Атом углерода может образовать 4 связи с другими атомами; благодаря способности углерода к образованию сложных молекул он является основой жизни. Азот ${}^7\text{N}$ способен образовать 3 связи, что обеспечивает особую прочность и слабую химическую активность молекул N_2 . По мере заселения второго слоя возрастают неметаллические свойства элементов, т. е. стремление достроить оболочку за счёт чужих электронов. Кислород ${}^8\text{O}$ активно образует связи почти со всеми элементами. У фтора ${}^9\text{F}$ во втором слое не хватает всего одного электрона, он является самым активным из неметаллов.

У неона ${}_{2+8}^{10}\text{Ne}$ на втором уровне 8 электронов, его вторая оболочка заполнена. Октет электронов делает неон инертным газом с температурой кипения 27,2 К, плавления 24,5 К.

Третий слой от натрия $2 + 8 + 1 = 11$ Na до аргона $2 + 8 + 8 = 18$ Ar формируется аналогичным образом; металлические свойства элементов постепенно уменьшаются, а неметаллические – возрастают. У аргона внешняя оболочка представляет собой октет электронов, что делает его инертным газом с температурой кипения 87,5 К, плавления 84 К.

Возрастание заряда ядра и появление последующих электронов делают калий $_{19}\text{K}$ щелочным, а кальций $_{20}\text{Ca}$ – щелочноземельным металлами. Начиная со скандия $_{21}\text{Sc}$ увеличение числа электронов приводит к возможности уплотнения третьей оболочки и проявлению переменной валентности, что является общим свойством переходных элементов. Всего переходных элементов 68, часть их получены искусственно, все они металлы, т. о. большинство химических элементов – переходные металлы. Скандий возглавляет семейство из 32 редкоземельных металлов, самое многочисленное, включающее в себя подгруппы из 14 лантанидов и 14 актининов. Окисление скандия, титана, ванадия, хрома и марганца возможно до тех пор, пока в третьей оболочке не останется октет из 8 электронов, у марганца $_{25}\text{Mn}$ возможная степень окисления доходит до +7. Если внешние электроны этих металлов не участвуют в химических связях, они уплотняют третью оболочку. У железа $_{26}\text{Fe}$ и остальных элементов группы железа (кобальта $_{27}\text{Co}$ и никеля $_{28}\text{Ni}$) способность к окислению меньше, зато эти металлы способны сильно намагничиваться. У меди $2 + 8 + 18 + 1 = 29$ Cu три оболочки заполнены, а внешний электрон обеспечивает высокую электропроводность. На цинке $_{30}\text{Zn}$ переход заканчивается и с галлия $_{31}\text{Ga}$ происходит последовательное заселение четвертой оболочки с уменьшением металлических и увеличением неметаллических свойств. У криптона $2 + 8 + 18 + 8 = 36$ Kr внешняя оболочка – октет электронов. Он является инертным газом, однако при низких температурах способен соединяться с фтором.

Пятый период аналогичен четвертому, начиная с циркония $_{40}\text{Zr}$ проявляется переменная валентность за счёт уплотнения четвертой оболочки. У рутения $_{44}\text{Ru}$ степень окисления может доходить до +8, вместе с тем, благодаря своей инертности он является первым из драгоценных металлов платиновой группы; в пятом периоде за ним следуют родий и палладий. У серебра $2 +$

$8 + 18 + 18 + 1 = 47$ Ag три оболочки заполнены, в четвёртой – 18 электронов и один внешний. Такая конфигурация делает серебро чемпионом по электропроводности. На кадмии $_{48}\text{Cd}$ переход заканчивается и с индия $_{49}\text{In}$ происходит последовательное заселение пятой оболочки. У ксенона $2 + 8 + 18 + 18 + 8 = 54$ Xe три оболочки заполнены, четвёртая состоит из 18 электронов, внешняя пятая – октет. Ксенон считается инертным газом, хотя некоторые его соединения с фтором устойчивы до температуры 180 °С.

Шестой период начинается с цезия и бария, переходит к лантану а затем, начиная с церия $_{58}\text{Ce}$ уплотняется 4-я оболочка, на которой может поместиться 32 электрона. В процессе уплотнения четвёртой оболочки образуется группа из 14 редкоземельных металлов, близких по свойствам и имеющих общее название «лантаниды». Здесь возможна конкуренция между 4 и 5 оболочками, благодаря чему редкоземельные металлы обладают особыми свойствами в отношении магнетизма, люминесценции и сверхпроводимости. После заполнения 4-й оболочки, начиная с гафния $_{72}\text{Hf}$, происходит заселение пятой до тех пор, пока у золота $_{79}\text{Au}$ на ней не окажется 18 электронов. На ртути $_{80}\text{Hg}$ переход заканчивается и происходит заселение шестой оболочки, сопровождаемое соответствующим изменением химических свойств, однако после висмута $_{83}\text{Bi}$ все элементы радиоактивны и распадаются из-за нестабильности ядра. У радона четыре оболочки заполнены $2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8 = 86$ Rn, пятая состоит из 18 электронов, а внешняя шестая – октет. Этот газ тоже считается инертным, хотя образует соединения с фтором состава RnF_n , где $n = 4, 6, 2$.

Анализируя заполнение оболочек неона, аргона, криптона, ксенона и радона, можно заметить, что инертность этих газов обеспечена 8-электронной внешней оболочкой, причём внутренние оболочки, могут быть незаполненными, но содержать 18 электронов. Если в атомах инертных газов есть 18-электронные оболочки, то сверхактивный фтор способен «пожизниться» их электронами, достраивая свой октет. Очевидно, что причина устойчивости электронной оболочки заключается в её объёмной симметрии. Наибольшей симметрией обладает сфера, однако следует учесть, что оболочка образуется отдельными электронами, т. е. за её модель можно принять мно-

гогранник, в котором каждый электрон обеспечивает своим присутствием одну грань. Особая устойчивость оболочки проявляется в том случае, если её поверхность распределена между электронами поровну т. е. многогранник должен быть правильным. Правильных многогранников всего пять, они изображены на рисунке 1.2. Из них только у октаэдра можно обеспечить чередование цветов соседних граней, чем и объясняется сверхустойчивость октетов, обеспечивающих инертность благородных газов.

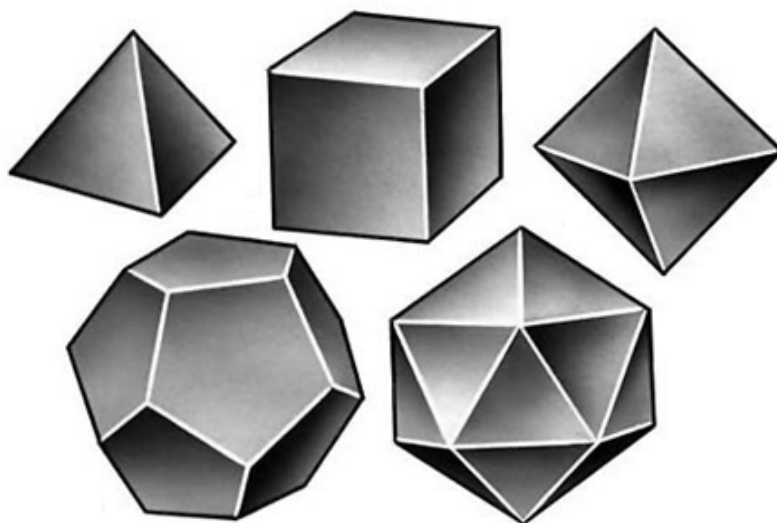


Рисунок 1.2 – Правильные многогранники: а – тетраэдр; б – куб; в – октаэдр; г – додекаэдр; д – икосаэдр

Несимметрия незаполненных внутренних оболочек переходных металлов является причиной магнетизма. Первой теорией магнетизма была гипотеза Ампера, который считал его проявлением внутримолекулярных токов. Изучение молекул и кристаллов показало, что они состоят из атомов. Таким образом, речь должна идти о внутриатомных движениях электронов, которые можно рассматривать как замкнутые электрические токи, при этом каждый электрон создаёт собственное магнитное поле. В заполненной электронной оболочке магнитные поля отдельных электронов компенсируют друг друга. Электроны внешнего слоя (валентные) компенсируют свои магнитные поля за счёт электронов других атомов, в результате большинство веществ практически немагнитны. Магнетизм является отклонением от этого принципа компенсации. Магнитные атомы представляют

собой очень маленькие, но сильные магниты, в которых магнитные поля отдельных электронов не компенсируются, а наоборот, складываются. Это возможно, когда электронные оболочки не заполнены, что характерно для переходных элементов. Сильные магнитные свойства проявляют железо, кобальт и никель, а также (при пониженных температурах) пять редкоземельных металлов – гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий и тербий. Перечисленные элементы способны проявлять магнитные свойства не только сами по себе, но и в соединениях, в том числе с немагнитными элементами. Однако присутствие атомов перечисленных металлов не является обязательным условием магнетизма. Известны сплавы Гейслера, элементы которых по отдельности не проявляют магнитных свойств, однако, в процессе соединения в виде сплава, у некоторых из них происходит перестройка оболочек, в результате которой весь сплав становится магнитным.

1.2 Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами

Электрический ток представляет собой упорядоченное движение носителей зарядов. Электротехника использует вещества в твёрдом, жидком и газообразном состоянии.

В **жидкостях** заряд переносят ионы (греч. *ion* – идущий). В растворе или расплаве металлы избавились от валентных электронов, они превратились в положительно заряженные ионы и «спешат» к минусу; неметаллы захватили недостающие электроны, заполнили свои оболочки, превратились в отрицательно заряженные ионы и стремятся к плюсу. Таким образом, протекание постоянного электрического тока по жидкости сопровождается переносом вещества.

В ионизированном газе – **плазме** – двигаться могут как ионы, так и свободные электроны. В **твёрдом** веществе ионы связаны, электрические заряды переносятся электронами. В зависимости от способа, которым электроны обеспечили связи между атомами, возможны два механизма их перемещения под действием электрического поля:

1) электроны свободны, и могут продвигаться сквозь вещество, теряя, однако, энергию при столкновениях с атомами или ионами;

2) электроны связаны и могут переходить из оболочки одного атома в оболочку другого, соседнего, если там есть место.

Оба эти процесса регламентированы квантовой теорией, однако в процессе объединения атомов в молекулы или кристаллы происходит перегруппировка их электронных оболочек; разрешённые уровни смещаются и расщепляются. Из-за взаимодействия атомов друг с другом число разрешённых уровней многократно возрастает, а промежутки между ними уменьшаются настолько, что расщеплённый уровень, размываясь, превращается в **зону**. В твердом веществе, в отличие от одиночного атома, уровень энергии электрона должен быть в пределах **зоны разрешённых энергетических состояний**.

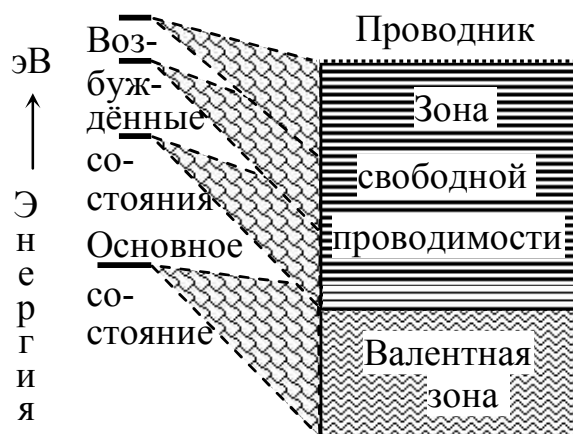


Рисунок 1.3 – Расщепление в проводнике разрешённых энергетических уровней на зоны

Рассмотрим, как влияет вид химической связи между атомами вещества на его электропроводность с точки зрения разрешённых и запрещённых энергетических состояний электрона.

У атомов **металлов** один или несколько внешних электронов не могут образовать оболочку. Они стремятся избавиться от этих электронов, отдавая их в «коллективное пользование», и превращаясь в идеальные положительно заряженные шарики – ионы. Металлический предмет можно представить как совокупность положительно заряженных шариков-ионов, в промежут-

ках между которыми находятся отрицательно заряженные электроны, скрепляя их кулоновскими силами электростатического притяжения. Такую связь называют **металлической**; при ней каждый из внешних валентных электронов в равной мере принадлежит окружающим его ионам и, под действием малейшего электрического напряжения, легко «протекает» между ними, обеспечивая перенос электрического заряда и энергии. Эта простая модель наглядно объясняет хорошую электропроводность, теплопроводность и ковкость металлов, подчёркивая свободу перемещения электронов по металлу, используют термин «электронный газ».

Диаграмма энергетических состояний электронов в проводнике или, короче, **энергетическая диаграмма** проводника, показана на рисунке 1.3. Слева показаны разрешённые энергетические состояния одиночного атома. При образовании межатомных связей основные разрешённые уровни энергии расщепляясь образуют зону заполненных энергетических уровней валентных электронов, или **валентную** зону. Разрешённые уровни энергии возбуждённых электронов также расщепляются, перекрываются, и образуют общую зону разрешённых энергетических состояний, называемую зоной свободной **проводимости**. Граница между зоной проводимости и валентной зоной у проводников отсутствует, эти зоны частично перекрываются, поэтому валентные электроны могут легко передвигаться по металлу, перенося заряд и энергию.

У **неметаллов** для завершения внешней оболочки не хватает одного или нескольких электронов. Эта недостача компенсируется за счёт притяжения электронов из оболочек соседних атомов и создания устойчивых пар, принадлежащих обоим соседям. Такую связь называют **ковалентной**. При образовании пары энергия валентных электронов снижается так резко, что у неметалла, в промежутке между зоной проводимости и валентной зоной, появляется зона запрещённых энергетических состояний, или **запретная** зона шириной ΔW (рисунок 1.4). Если запретная зона не очень широка, то вещества можно использовать в качестве полупроводника; при ширине запретной зоны более 6 эВ – это диэлектрики.



Рисунок 1.4 – Запретная зона на энергетической диаграмме полупроводников и диэлектриков

Ковалентная связь соединяет между собой атомы органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у неорганических веществ, если их кристаллические решётки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния и другие полупроводниковые кристаллы, твёрдость и высокая температура плавления которых являются примерами прочности ковалентной связи. Если ковалентная связь соединяет одинаковые атомы, то центр отрицательного электрического заряда объединённой электронной оболочки находится точно посередине между ядрами и совпадает с центром их положительного заряда. Такую связь называют ковалентной **неполярной**. Если ковалентная связь соединяет разные атомы, то электронная оболочка оказывается стянутой в сторону одного из них, здесь образуется отрицательный полюс; второе ядро частично оголяется, здесь образуется положительный полюс. Молекулы такого вещества представляют собой электрические диполи, а связь называют ковалентной **полярной**.

При соединении атомов **металлов** с атомами **неметаллов** предоставляется прекрасная возможность одновременного превращения в шарики как тех, так и других, путём перехода электронов от металлов к неметаллам. При этом атомы металла превращаются в положительные ионы, а атомы неметалла – в отрицательные. Разноименно заряженные частицы притягиваются, образуя ионные кристаллы; такая связь называется **ионной** и

является предельным случаем ковалентной полярной связи. Заполняя электронную оболочку неметалла, валентный электрон, ранее принадлежащий металлу, резко уменьшает свою энергию; верхняя граница валентной зоны резко опускается, на энергетической диаграмме вещества появляется широкая запретная зона, поэтому ионные кристаллы – диэлектрики.

1.3 Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов

В процессе изготовления и монтажа электрооборудования и электронной аппаратуры материалы подвергаются механическим, тепловым, химическим и другим воздействиям технологического оборудования. Во время эксплуатации электрических устройств материалы подвергаются совместному воздействию механических усилий, тепла и других факторов окружающей среды. Устойчивость материалов к этим воздействиям обеспечивает длительную и безаварийную эксплуатацию электрооборудования. Для оценки конструкционных и эксплуатационных свойств электротехнических материалов используют физические и химические характеристики.

Значения пределов **механической прочности** твёрдых материалов при статических нагрузках – сжатии, растяжении, изгибе, кручении – выражаются в паскалях (мегапаскалях), $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. Для оценки пластичности материала используют значение относительного удлинения при разрыве $\Delta l/l$ в процентах. **Хрупкость** материала оценивают по стойкости к динамическим нагрузкам (ударам), здесь применяют понятие «ударная вязкость», единица измерения – джоуль на квадратный метр (Дж/м^2). **Кинематическую вязкость** жидкостей измеряют в квадратных метрах на секунду ($\text{м}^2/\text{с}$), а **динамическую** – в паскалях, умноженных на секунду ($\text{Па}\cdot\text{с}$).

Тепловые свойства материалов характеризуются **теплоёмкостью, теплопроводностью, температурными коэффициентами линейного и объёмного расширения**, а также значениями температуры **размягчения** (застывания), **плавления** и **кипения**. Для твёрдой изоляции очень важна оценка **нагревостойкости** и **холодостойкости**; для горючих изоляционных жид-

костей важнейшими тепловыми характеристиками являются **температура вспышки паров и температура воспламенения.**

Для оценки устойчивости изоляции к воздействию воды пользуются понятиями «**влажность**», «**влагопроницаемость**». В ряде случаев следует позаботиться об **устойчивости** материалов **к коррозии**, особенно при совместном воздействии воды и химически активных веществ (кислотные дожди, морская вода), а также к воздействию плесени, грибков, термитов (**тропикостойкость**).

Важна также стойкость изоляции к воздействию лучей солнечного **света** и других **ионизирующих излучений.**

1.4 Влияние структуры материала на его свойства

Твёрдые электроматериалы могут иметь различную структуру – кристаллическую, аморфную, композиционную.

Кристаллы характеризуются строгим повторением одинаковых пространственных ячеек и периодичностью электростатического поля. Кристаллы – это пример чистоты и порядка в мире атомов, они различаются формой пространственных решёток и обладают различными видами симметрии. Выделяют 6 кристаллических систем (рисунок 1.5) – кубическая, моноклинная, тетрагональная, триклинная, ромбическая, гексагональная. Атомы могут находиться в вершинах, в центрах граней, а также в центре объёмного тела. Образование каким-либо элементом или соединением определённой пространственной формы кристаллической решётки в основном зависит от размеров атомов и их валентности.

Кристаллическая структура возможна при любом виде химической связи – ковалентной, ионной, металлической. У некоторых веществ, состоящих из ковалентных молекул, также можно заметить кристаллическую структуру. Слабую связь, возникающую между соседними молекулами при согласованном (синхронном) движении пар валентных электронов называют **молекулярной** или связью Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы отличаются малой прочностью и низкой температурой плавления (у парафина $t_{пл} = 50 \dots 52 \text{ } ^\circ\text{C}$).

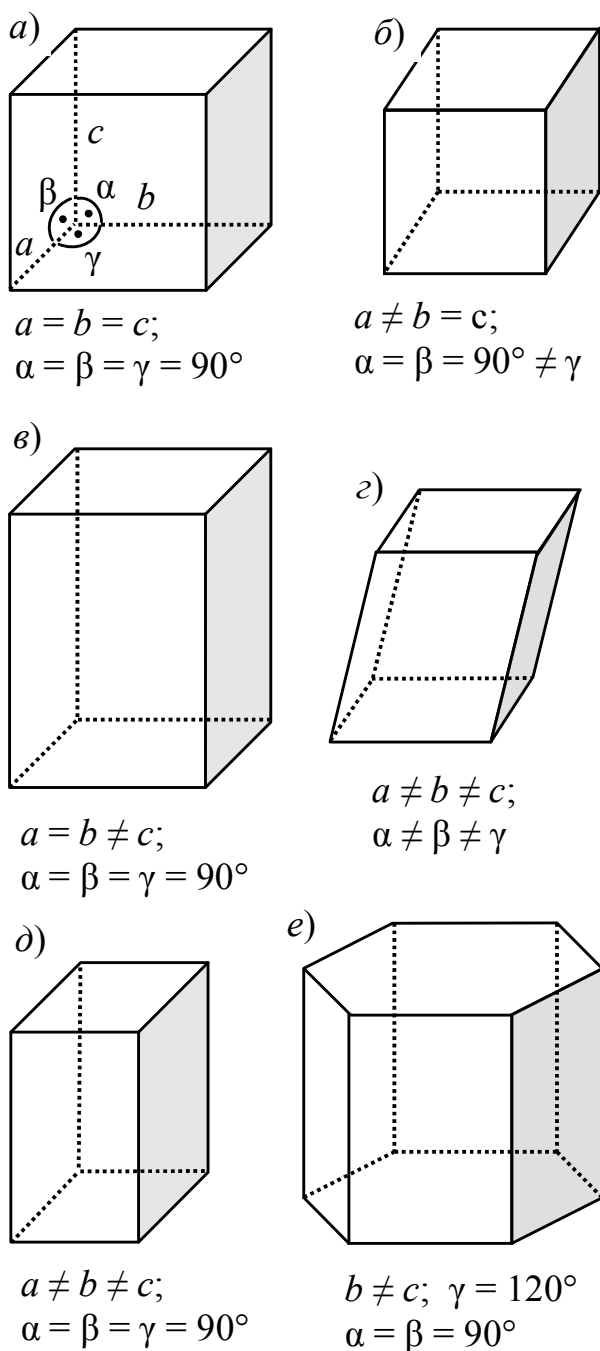


Рисунок 1.5 – Формы кристаллов:

a – кубическая; *b* – моноклинная;
v – тетрагональная; *z* – триклинная;
d – ромбическая; *e* – гексагональная

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных **монокристаллов** или состоять из совокупности большого числа мелких зёрен – **кристаллитов**. Монокристаллы обладают анизотропией; их реакции на электрические, магнит-

ные, световые, механические и другие воздействия зависят от направления этих воздействий относительно кристаллографических плоскостей и осей кристалла. **Поликристаллические** вещества обычно изотропны, в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому, на границах раздела, регулярное расположение частиц нарушается и, в общем случае, свойства вещества одинаковы во всех направлениях. Однако с помощью специальной обработки – **текстурирования** – поликристаллическому материалу может быть придана **текстура** – преимущественная ориентация составляющих их кристаллитов в одном направлении. Текстурированные материалы анизотропны и по некоторым свойствам приближаются к монокристаллическим.

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

Классическим примером полиморфизма является превращение на морозе белого олова (β -Sn) в серое (α -Sn), известное в технике как «оловянная чума». Особый интерес представляет полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях более устойчивой модификацией является графит, однако при повышении давления устойчивость алмаза растёт, а графита падает. Если при высоком давлении повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. Кроме этого, атомы углерода могут образовывать нити – карбины, плоские плёнки – графены, шаровые структуры – фуллерены, а также углеродные нанотрубки.

Особая чистота и правильное строение кристаллов обеспечивают наилучшие условия для проявления характерных свойств вещества, будь то проводник, полупроводник, диэлектрик либо магнитный материал. Однако в процессе затвердева-

ния вещества атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно, особенно, если охлаждение происходит быстро. Твёрдые тела, которые характеризуются случайным, хаотичным расположением частиц, называют **аморфными**. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определённой температуры плавления и при нагреве постепенно размягчаются, теряя прочность.

Наглядным примером аморфных веществ могут служить стёкла и многие пластики. Несмотря на отсутствие периодичности в строении в стёклах можно наблюдать определённый ближний порядок, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. При нагреве с последующим медленным остыванием (отжиге) может происходить «растекловывание» материала, т. е. переход из аморфного в более устойчивое кристаллическое состояние. Такой материал называют ситаллом.

Композиционные материалы объединяют компоненты различной структуры, используя их достоинства и компенсируя недостатки. В них сочетаются механическая прочность, эластичность, тепловая или химическая стойкость одних составляющих с высокими электрическими и/или магнитными характеристиками других. Примером удачной композиции является конденсаторная керамика, представляющая собой смесь мелких кристаллов, соединённых аморфным стекловидным связующим. Ещё пример – пропитанная волокнистая изоляция, которая сочетает прочность волокон и высокие диэлектрические характеристики пропитки; это справедливо и для текстолита (стеклотекстолита), в котором связующий материал полимеризован, т. е. переведен в твёрдое состояние. В медно-графитных щётках сочетаются нагревостойкость и неприхватываемость графита с электропроводностью меди. В магнитодиэлектриках сочетаются магнитные свойства металлических порошков и изоляционные свойства связующей смолы. Соединением мелких кристаллов полупроводника карбида кремния с помощью связующего стекла получают вилит – материал, способный под действием импульса напряжения переходить в проводящее состояние, а после окончания импульса – восстанавливать свои изоляционные свойства.

Сведения о структуре электротехнического материала не менее важны, чем знание его химического состава. В электротехнике и электронике используются материалы как кристаллических, так и аморфных материалов, однако создание композиций является наиболее интересным и перспективным направлением материаловедения.

2 ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Электроизоляционные материалы окружают и отделяют друг от друга токоведущие части электрических устройств, элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами. Изоляция обкладок конденсаторов позволяет получать требуемые значения электрической ёмкости.

Для изоляции применяют газы, жидкости и твёрдые вещества. По химическому составу электроизоляционные материалы подразделяют на: органические, элементоорганические и неорганические. Твёрдые материалы классифицируют на основе особенностей их строения. Это полимеры и эластомеры (каучуки), волокна (пропитанные), лаки и компаунды, стёкла, кристаллы и плёнки, а также композиции диэлектриков волокнистого и кристаллического строения с аморфным связующим.

Под действием электрического поля диэлектрик поляризуется, кроме того, через него протекает небольшой ток сквозной проводимости. От этого тока, но в основном от потерь энергии при замедленных видах поляризации, диэлектрик нагревается, что может привести к пробое. Пробой возможен также в результате ударной ионизации и электрохимического старения.

2.1 Электропроводность диэлектриков

В диэлектрике различают токи сквозной проводимости и токи смещения связанных зарядов (при замедленных видах поляризации их называют токами абсорбции, от лат. *absorbeo* – поглощаю). Сумма токов сквозной проводимости и абсорбции называется током утечки.

Электропроводность диэлектрика характеризуется только током сквозной проводимости. Для исключения токов абсорбции её измеряют при постоянном напряжении через 1 минуту после его подачи (за это время токи абсорбции спадают практически до нуля)).

Электропроводность диэлектриков возрастает при нагреве и повышении влажности. У твёрдых материалов различают объёмную и поверхностную электропроводность. Для численной оценки качества изоляционных материалов можно использовать

значения его удельной объёмной электрической проводимости – объёмной γ_V , См/м (сименс, делённый на метр), и поверхностной γ_S , См. На практике чаще используют обратные величины – удельные объёмное ρ_V и поверхностное ρ_S электрические сопротивления.

Удельное объёмное электрическое сопротивление ρ_V , Ом·м (ом, умноженный на метр), численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит от одной грани этого куба к противоположной.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_S , Ом, численно равно сопротивлению квадрата любых размеров, мысленно выделенного на поверхности материала, если ток проходит от одной стороны этого квадрата к противоположной.

При длительной работе под напряжением сквозной ток через твёрдые или жидкие диэлектрики с течением времени может изменяться – уменьшаться или увеличиваться. Уменьшение сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала обусловлена ионами посторонних примесей, она уменьшается за счёт электрической очистки образца. Увеличение тока со временем свидетельствует об участии в нём зарядов, которые являются структурными элементами самого материала и о протекающем в диэлектрике необратимом процессе старения, способном постепенно привести к разрушению – пробой диэлектрика.

Электропроводность газов при небольших значениях напряжённости электрического поля пренебрежимо мала. Поэтому воздух можно рассматривать как совершенный диэлектрик, до тех пор, пока не создадутся условия для ударной ионизации.

Электропроводность жидких диэлектриков тесно связана со строением молекул жидкости. В **неполярных** жидкостях электропроводность определяется наличием диссоциированных примесей, в том числе влаги (от лат. *dissociatio* — разъединение). Очистка неполярных жидких диэлектриков от примесей заметно повышает их сопротивление. В **полярных** жидкостях электропроводность зависит не только от примесей; иногда она вызывается диссоциацией молекул самой жидкости. С увеличением температуры возрастает степень диссоциации и подвиж-

ность ионов, а следовательно, и электропроводность. Полярные жидкости по сравнению с неполярными всегда имеют повышенную проводимость, чем больше диэлектрическая проницаемость, тем выше проводимость. **Сильнополярные** жидкости отличаются настолько высокой проводимостью, что рассматриваются уже не как диэлектрики, а как проводники с ионной электропроводностью.

Электропроводность твёрдых тел обусловлена как передвижением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей, а в сильных полях – также движением электронов. Собственная электропроводность твёрдых тел, её зависимость от температуры определяются структурой вещества и его составом. Кристаллы с одновалентными ионами обладают большей удельной проводимостью, чем кристаллы с многовалентными ионами. В анизотропных кристаллах удельная проводимость неодинакова по разным его осям. Например, в кварце удельная проводимость в направлении, параллельном главной оси, примерно, в 1000 раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси. В кристаллических телах с молекулярной решёткой (сера, алмаз) проводимость мала и определяется примесями. Проводимость твёрдых **пористых** диэлектриков значительно увеличивается при наличии в них влаги. Высушивание материалов повышает их электрическое сопротивление, но под воздействием влажной среды сопротивление вновь уменьшается. Для уменьшения гигроскопичности (поглощения влаги) и влагопроницаемости пористые изоляционные материалы подвергают пропитке.

Поверхностная электропроводность твёрдых диэлектриков обусловлена наличием влаги, загрязнением и различными дефектами поверхности диэлектрика. Вода обладает значительной проводимостью. Достаточно тончайшего слоя влаги на поверхности диэлектрика, чтобы обнаружить заметную электропроводность, которая определяется в основном толщиной этого слоя. Однако поскольку сопротивление адсорбированной плёнки влаги связано с природой материала, на поверхности которого она находится, удельную поверхностную проводимость обычно рассматривают как характеристику самого диэлектрика.

Наличие загрязнения относительно мало сказывается на поверхностной проводимости гидрофобных диэлектриков (от гидро... и греч. *phobos* – страх, боязнь). Это неполярные диэлектрики, чистая поверхность которых неспособна смачиваться водой. Однако загрязнения сильно влияют на проводимость гидрофильных диэлектриков. (от гидро... и греч. *phileo* – люблю). К ним относят ионные и полярные диэлектрики со смачиваемой поверхностью, особенно если они частично растворимы в воде. Под действием воды на поверхности таких диэлектриков образуется плёнка электролита. Высокой поверхностной проводимостью обладают также объёмно-пористые материалы, в них процесс поглощения влаги в глубь материала стимулирует образование плёнки на его поверхности.

С целью уменьшения поверхностной электропроводности материала применяют различные приёмы очистки его поверхности – промывку спиртом и водой, кипячение в дистиллированной воде. Для сохранения поверхностного сопротивления изделий из керамики и стёкол в условиях высокой влажности, их покрывают плёнками гидрофобных (водоотталкивающих) кремнийорганических лаков.

При постоянном напряжении качество изоляционного материала характеризуется значениями удельных объёмного ρ_V и поверхностного ρ_S сопротивлений. Потери энергии, вызванные протеканием малых постоянных токов сквозной проводимости, невелики.

2.2 Поляризация диэлектриков и диэлектрические потери

Поляризацией вещества называют смещение связанных зарядов.

Поляризация возникает под действием внешнего электрического поля, однако у сегнетоэлектриков наблюдается самопроизвольная (спонтанная) поляризация, а пьезоэлектрики могут поляризоваться под действием механических напряжений.

Различают несколько механизмов поляризации, для их моделей применяют резисторы и конденсаторы как показано на рисунке 2.1, *a*.

Элементы, соответствующие необязательным механизмам поляризации и потерь, показаны пунктиром.

Ёмкость C_0 соответствует конденсатору, между обкладками которого вакуум. Резистор $R_{\text{пр}}$ соответствует потерям энергии от токов сквозной проводимости (эти потери не зависят от частоты приложенного напряжения, а с ростом температуры возрастают по экспоненциальному закону).

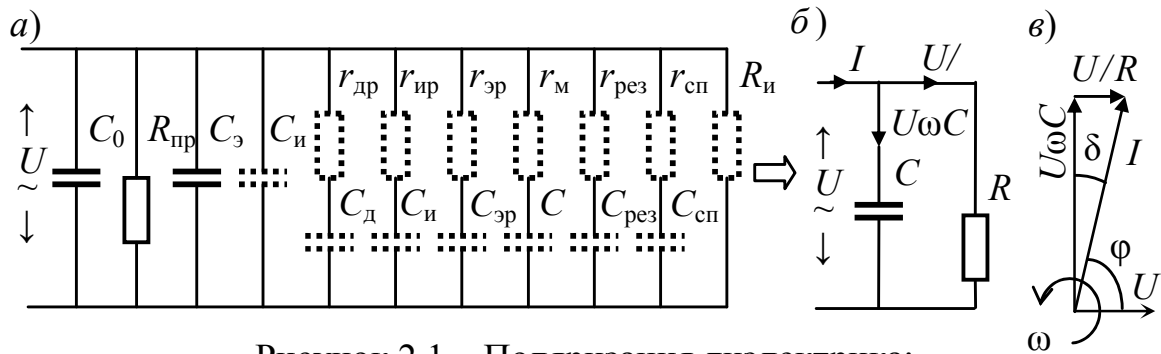


Рисунок 2.1 – Поляризация диэлектрика:
 а – моделирование механизмов поляризации и потерь;
 б – схема замещения; в – векторная диаграмма

Электронная поляризация ($C_э$) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Происходит мгновенно (за время около 10^{-15} с) и без потери энергии. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков. Значение диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией, численно равно квадрату показателя преломления света.

Ионная поляризация ($C_{\text{и}}$) характерна для твёрдых тел с ионным строением и обусловлена упругим смещением связанных ионов на расстояния, меньшие периода решётки. Происходит быстро (за время около 10^{-13} с) и без потери энергии.

Дипольно-релаксационная поляризация ($C_{\text{др}}, r_{\text{др}}$) свойственна полярным жидкостям и представляет собой замедленный поворот дипольных молекул в направлении электрического поля, что требует преодоления некоторого противодействия. Поэтому дипольно-релаксационная поляризация связана с потерями энергии и нагревом диэлектрика, это отражено на рисунке 2.1, а в виде последовательно включенного с конденсатором $C_{\text{др}}$ активного сопротивления $r_{\text{др}}$. После снятия электрического поля ориентация частиц постепенно ослабевает вследствие теплового движения. Время релаксации – это промежуток времени, в течение которого упорядоченность ориентированных диполей

уменьшается в $e \approx 2,7$ раза. При нагреве молекулярные силы ослабляются, что должно облегчить дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля. Поэтому зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры характеризуется наличием максимума.

В вязких жидкостях сопротивление поворотам молекул настолько велико, что при быстропеременных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, и способность к поляризации уменьшается с увеличением частоты приложенного напряжения.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным жидкостям; однако этот вид поляризации может наблюдаться также и в **твёрдых полярных органических веществах**. Но в этом случае поляризация обычно обусловлена уже поворотом не самой молекулы, а имеющихся в ней полярных радикалов по отношению к молекуле. Такую поляризацию называют также **дипольно-радикальной**. Примером вещества с этим видом поляризации является целлюлоза, полярность которой объясняется наличием гидроксильных групп $-\text{OH}$ и кислорода.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{\text{ир}}, r_{\text{ир}}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стёклах, и связана с необратимой потерей энергии. В этом случае на фоне хаотических тепловых движений слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля получают избыточные перебросы в направлении поля и смещаются на расстояния, превышающие постоянную решётки. После снятия поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия.

Электронно-релаксационная поляризация ($C_{\text{эр}}, r_{\text{эр}}$) возникает за счёт возбуждения тепловой энергией избыточных «дефектных» электронов или дырок. Она характерна для диэлектриков, приближающихся по свойствам к полупроводникам. Для этого механизма следует отметить относительно высокую способность к поляризации, а также наличие максимума при определённой температуре.

Резонансная поляризация ($C_{\text{рез}}, r_{\text{рез}}$) наблюдается в диэлектриках при световых частотах. Она зависит от физико-

химических особенностей вещества, может относиться к собственной частоте электронов или ионов (при очень высоких частотах) или к характеристической частоте дефектных электронов (при более низких частотах). Резонансные потери наблюдаются в газах и твёрдых телах, если частота электрического поля совпадает с частотой собственных колебаний частиц. Они выражаются в интенсивном поглощении энергии электромагнитного поля и используются для накачки лазеров.

Миграционная поляризация (C_m, r_m) является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твёрдых телах неоднородной структуры при наличии в них проводящих и полупроводящих вкраплений. Эта поляризация проявляется при наиболее низких частотах и связана со значительными потерями электрической энергии. Причинами возникновения такой поляризации являются проводящие и полупроводящие включения в технических диэлектриках, наличие слоёв с различной проводимостью и т. д. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы проводящих и полупроводящих включений перемещаются в пределах каждого включения, которое становится подобным огромной поляризованной молекуле. В граничных слоях слоистых материалов и в приэлектродных слоях может быть накопление зарядов медленно движущихся ионов, что создает эффект миграционной поляризации.

Самопроизвольная (спонтанная) поляризация ($C_{сп}, r_{сп}$) существует у группы твёрдых диэлектриков, обладающих такими же особенностями поляризации, как и сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а потому получивших название **сегнетоэлектриков**. У сегнетоэлектриков наблюдается доменная структура, а зависимость заряда от напряжения (кулонвольтная характеристика) имеет форму петли гистерезиса (подробнее см. разд. 2).

Резистор $R_{и}$ соответствует потерям на **ионизацию**, происходящую при коронных разрядах и также в газовых включениях внутри жидких и твёрдых диэлектриков.

2.3 Диэлектрическая проницаемость материала и угол потерь

Эквивалентная схема замещения диэлектрика, в котором существуют различные механизмы поляризации, представлена на рисунке 2.1, б в виде соединённых параллельно конденсатора C и резистора R .

Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле складывается из различных механизмов и характеризуется значением **относительной диэлектрической проницаемости**

$$\varepsilon = C / C_0,$$

где C – ёмкость конденсатора, заполненного диэлектриком;

C_0 – ёмкость конденсатора того же размера в вакууме.

Диэлектрическая проницаемость материала ε формируется за счёт различных механизмов поляризации и зависит от температуры и частоты, её изменение при нагреве характеризуется **температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ТК ε** , измеряемым в K^{-1} (в долях на градус Кельвина). Для газов, неполярных жидкостей и твёрдых диэлектриков характерен отрицательный ТК ε , что объясняется их расширением при нагреве. Для полярных жидких и твёрдых изоляционных материалов характерен положительный ТК ε , т. к. подвижность диполей при нагреве увеличивается, однако возможны и участки с отрицательным ТК ε . Численные значения ТК ε для большинства изоляционных материалов находятся в пределах от миллионных до тысячных долей на кельвин.

Диэлектрическими потерями называют энергию электрического поля, затрачиваемую на нагрев диэлектрика. При переменном напряжении потери энергии в диэлектрике намного больше, чем при постоянном, здесь основной причиной нагрева является периодическое изменение поляризации диэлектрика. Если напряжения и токи синусоидальны, то их можно представить в виде проекций на вертикальную ось векторов, вращающихся против часовой стрелки с угловой частотой ω (радиан в секунду, s^{-1})

$$\omega = 2 \pi f,$$

где f – частота колебания, Гц.

Рисунок 2.1, в является векторной диаграммой, а точки проекции концов векторов на вертикальную ось координат описывают осциллограммы на ленте, протягиваемой в горизонтальном направлении.

Протекание синусоидального тока через конденсатор сопровождается его периодической перезарядкой. В идеальном конденсаторе C напряжение отстаёт от тока на четверть периода, т. е. на 90° (электрических). На векторной диаграмме рисунка вектор емкостного тока, равного $U\omega C$, повернут относительно напряжения U на 90° против часовой стрелки, т. е. в сторону опережения. В реальном диэлектрике угол φ сдвига фаз между током и напряжением немного меньше, т. к. присутствует ток утечки через сопротивление R изоляции, равный U/R и совпадающий по фазе с напряжением U . **Углом потерь** энергии в материале диэлектрика называют угол δ , дополняющий угол сдвига фаз φ между напряжением и током до 90° . Для оценки качества изоляционного материала используют **тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$** . Значение тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ показывает, какая часть от энергии, запасаемой в изоляционном материале в процессе поляризации, теряется, т. е. расходуется на его нагрев. Чем меньше угол δ и его тангенс, тем меньше энергии теряется за 1 цикл переполаризации, следовательно, такой материал можно применять при более высокой частоте.

Потери энергии конденсатора вызывают его нагрев и могут привести к тепловому разрушению. Если конденсатор используется в колебательном контуре, то потери препятствуют острой настройке на резонанс. Они проявляются через снижение добротности контура и ускоренное затухание колебаний. Потери в изоляции проводов линий связи уменьшают дальность передачи сигналов. Оценка диэлектрических потерь имеет важное значение не только для высокочастотных устройств, но и для материалов, используемых в установках высокого напряжения. Особенно она важна в высоковольтных высокочастотных устройствах, поскольку мощность диэлектрических потерь пропорцио-

нальна квадрату действующего значения приложенного к диэлектрику напряжения. Мощность потерь в изоляции P , Вт,

$$P = \omega C U^2 \operatorname{tg} \delta,$$

где ω – угловая частота, с^{-1} ;

C – эквивалентная ёмкость изоляции, Ф;

U – действующее значение напряжения, В;

δ – угол диэлектрических потерь, $\operatorname{tg} \delta = 1/(R\omega C)$;

R – эквивалентное сопротивление изоляции, Ом.

Следует помнить, что параметры C и R схемы замещения определяются при определённых значениях частоты тока и температуры изоляции, и при других режимах будут иными.

Мощность потерь, отнесенную к единице объёма диэлектрика, называют удельными потерями и измеряют в ваттах на кубометр.

Характер проявления диэлектрических потерь различен в зависимости от агрегатного состояния электроизоляционных материалов: газообразного, жидкого, твёрдого.

В газах наблюдаются **ионизационные** потери при высоких напряжениях и, чаще всего, в неоднородном поле, когда напряжённость в отдельных местах превосходит некоторое критическое значение в газе. Ионизация воздуха в порах твёрдой органической изоляции сопровождается образованием озона и окислов азота, что вызывает её химическое разрушение.

В чистых **неполярных жидкостях** диэлектрические потери обусловлены только **электропроводностью** и пренебрежимо малы. У хорошо очищенного нефтяного трансформаторного масла $\operatorname{tg} \delta = 0,001$ при $\varepsilon = 2,3$.

В **полярных жидкостях** потери в основном поляризационные. Удельная электропроводность полярных жидкостей при комнатной температуре составляет 10^{-10} – 10^{-11} См/м, а дипольно-релаксационные потери, наблюдаемые при переменном напряжении, значительно превосходят потери от электропроводности, ввиду чего полярные жидкости используют только на промышленной частоте.

В **твёрдых веществах**, в зависимости от их состава и строения, возможны все виды диэлектрических потерь.

Диэлектрические потери в особо чистых **неполярных** веществах с молекулярной структурой ничтожно малы. Полиэтилен, фторопласт, полистирол и другие полимеры широко применяют в качестве высокочастотной изоляции, в том числе и высоковольтной.

Полярные полимеры – поливинилхлорид, эпоксидные компаунды, кремнийорганические и фенолформальдегидные смолы, целлюлоза и другие из-за дипольно-релаксационной поляризации отличаются повышенными потерями и применяются в основном на промышленной частоте 50 Гц.

Диэлектрические потери в веществах с **ионной** структурой зависят от особенностей упаковки ионов в кристаллической решётке.

В веществах с плотной упаковкой ионов в отсутствие примесей, искажающих решётку, диэлектрические потери весьма малы. При повышенных температурах в этих веществах обнаруживаются потери на электропроводность. К веществам данного типа относятся слюда и другие кристаллические неорганические соединения, имеющие большое значение в производстве электротехнической керамики, например, корунд, входящий в состав ультрафарфора.

К диэлектрикам, имеющим кристаллическую структуру с неплотной упаковкой ионов, относится ряд кристаллических веществ, характеризующихся релаксационной поляризацией, вызывающей повышенные диэлектрические потери. Многие из них входят в состав изоляторного фарфора и огнеупорной керамики.

Диэлектрические потери в квазиаморфных веществах с ионной структурой (неорганических стёклах) в большой степени зависят от их состава ($\text{tg}\delta$ от 0,0002 до 0,01). При совпадении частоты напряжения с частотой колебаний ионов происходят резонансные потери.

Сегнетоэлектрики переполяризуются по петле гистерезиса, поэтому для них характерны весьма большие значения тангенса угла диэлектрических потерь, достигающие 0,1.

2.4 Пробой изоляции и электрическая прочность диэлектрика

Находясь в электрическом поле, диэлектрик может потерять свойства изоляционного материала, если напряжённость поля превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала под действием электрического поля называют **пробоем**. Если произошел пробой газовой изоляции, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливается. Жидкий диэлектрик также может восстановить свои изоляционные свойства, но частично, так как загрязняется из-за распада части молекул. Пробой твёрдых диэлектриков приводит к необратимому разрушению изоляции.

Значение напряжения, приводящего к пробое изоляции, называют **пробивным напряжением** $U_{пр}$. Значение пробивного напряжения зависит от толщины диэлектрика h и формы изоляционной детали, а также конфигурации электродов и параметров приложенного напряжения – полярности, частоты, амплитуды. Поэтому оно характеризует не столько свойства материала, сколько способность конкретного изоляционного изделия противостоять воздействию конкретного электрического поля. Характеристикой самих материалов, удобной для их сравнения, является электрическая прочность. **Электрической прочностью** называют напряжённость $E_{пр}$, соответствующую пробивному напряжению $U_{пр}$ в однородном электрическом поле. Однородным называют поле, в каждой точке которого напряжённость имеет одно и то же значение и направление. Однородное поле может быть получено между плоскими электродами с закруглёнными краями, а также между сферами, если расстояние между ними не превышает их диаметра. Электрическая прочность $E_{пр}$ измеряется в вольтах, делённых на метр,

$$E_{пр} = U_{пр}/h,$$

где $U_{пр}$ – пробивное напряжение;

h – расстояние между электродами.

На практике используют единицу измерения $\text{kB}/\text{мм} = \text{MB}/\text{м}$.

По механизму нарушения изоляции различают **электрический**, **электротепловой** и **электрохимический** пробой.

Электрический пробой происходит в результате развития процессов **ударной** и **фотонной** ионизации материала диэлектрика. Этот процесс характерен для газов, однако его можно наблюдать в особо чистых неполярных жидкостях и твёрдых веществах.

Причиной **теплого пробоя** является разогрев материала из-за диэлектрических потерь. Он характерен для полярных жидкостей и твёрдых материалов с неплотной упаковкой атомов, содержащих подвижные ионы или группы ионов.

Однако, чаще всего, причиной выхода изоляции из строя является **электрохимический пробой**, происходящий в результате её старения – постепенного необратимого ухудшения свойств из-за различных химических реакций, особенно вызванных воздействием высокого напряжения.

2.5 Электрический пробой газа в однородном поле

Пробой газа в однородном поле происходит в результате развития стримера путём ударной и фотонной ионизации (рисунок 2.2.)

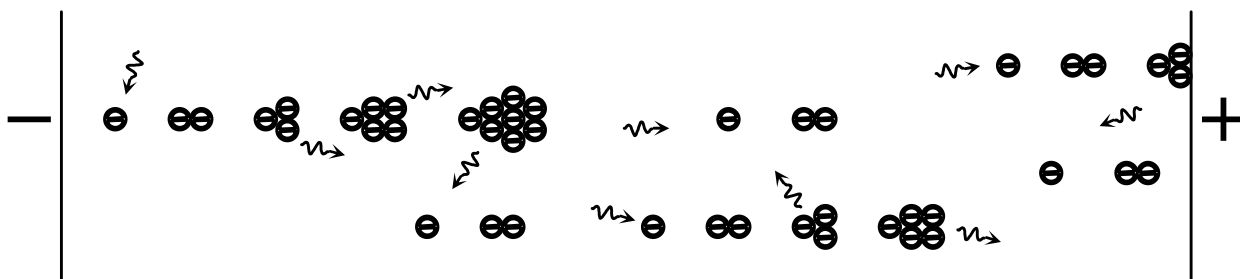


Рисунок 2.2 – Фотонно-ударный механизм развития стримера при лавинном пробое газа в однородном электрическом поле

Небольшое количество свободных электронов образуется в газе под действием солнечных и космических излучений либо радиоактивного излучения Земли. Содержащиеся в газе электроны находятся в беспорядочном тепловом движении. При воздействии напряжённости электрического поля электрон начинает двигаться с ускорением, приобретая дополнительную энергию. Дополнительная энергия электрона сообщается атомам или молекулам газа, с которыми он сталкивается. Если энергия

достаточно велика, при столкновении электрона с атомом происходит его ионизация, т. е. расщепление на электрон и положительный ион. Значения энергии ионизации различных газов лежат в пределах от 4 до 25 эВ. В результате ударной ионизации число свободных электронов и ионов лавинообразно нарастает.

Если в процессе ускорения электрон не смог набрать энергию, достаточную для ионизации атома, он переводит атом в возбужденное состояние, изменяя структуру его электронной оболочки. В следующий момент этот «возбужденный» атом возвращается в спокойное состояние, отдавая свою избыточную энергию в форме излучения – испускает фотон. Заметим, что направление движения испускаемых фотонов не зависит от электрического поля, а скорость близка к скорости света. При поглощении фотона другим атомом возможна его ионизация. Внутренняя фотонная ионизация газа, благодаря большой скорости распространения излучения, приводит к особо быстрому развитию стримеров – каналов с повышенной проводимостью газа. Схема, представленная на рисунке 2.2, поясняет, почему рост электропроводящего канала (стримера) происходит быстрее, чем продвижение электронной лавины. Волнистыми линиями изображены пути фотонов. Фотоны обгоняют лавину и ионизируют частицы газа. Зарождается новая лавина. Нагоняя друг друга, отдельные лавины сливаются в сплошной канал ионизированного газа.

Экспериментально установлен **закон Пашена** – зависимость пробивного напряжения от $p \times h$ (произведения давления p на расстояние между электродами h). График этой зависимости изображён на рисунке 2.3, а.

На графике виден явно выраженный минимум и две восходящие ветви. Анализируя закон Пашена, следует отметить, что минимальное напряжение, при котором может произойти пробой воздуха, составляет около 300 В.

Разделим обе координаты на h и получим зависимость электрической прочности $E_{пр}$ от давления p при неизменном расстоянии между электродами, изображённую на рисунке 2.3, б. При увеличении давления электрическая прочность газа возрастает в результате уменьшения расстояния между молекулами и, соответственно, длины свободного пробега электронов. При ма-

лых давлениях увеличение электрической прочности объясняется уменьшением вероятности столкновения электронов с молекулами газа на их пути к положительному электроду.

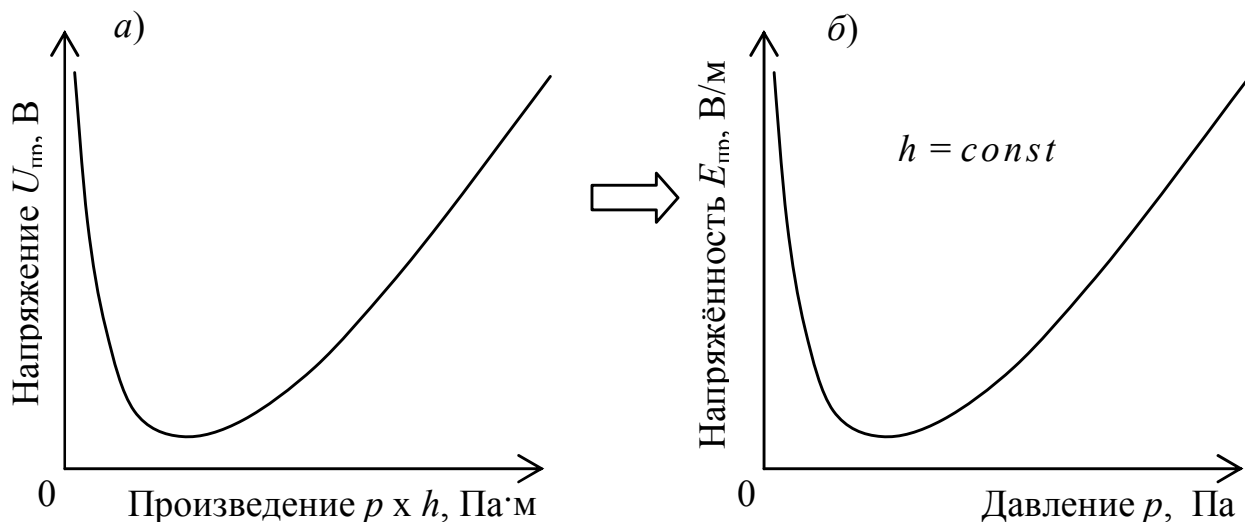


Рисунок 2.3 – Закон Пашена (а) и зависимость электрической прочности от давления (б)

Из графиков следует два вывода:

1 При проектировании высоковольтного оборудования следует учитывать толщину возможных разрядных промежутков.

2 Для увеличения электрической прочности газовой изоляции следует либо откачивать газы до вакуума, либо сжимать их повышенным давлением.

При нормальном давлении 1 см воздуха пробивается при напряжении около 30 кВ, что можно использовать для проверки наличия высокого напряжения, например в телевизорах и мониторах с электронно-лучевыми трубками.

Электрическая прочность газа зависит от его химического состава. Особо высокая электрическая прочность у тяжелых газов, содержащих фтор и хлор. Во внешней электронной оболочке галогенов не хватает всего одного электрона, и они легко захватывают свободный электрон, выключая его из процесса ионизации. Инертные газы обладают пониженной электрической прочностью, что используется при образовании плазмы в газоразрядных приборах. Ещё меньше электрическая прочность па-

ров металлов, из которых наибольшее техническое применение нашли пары ртути и натрия.

2.6 Особенности пробоя газа в неоднородном поле

Пробой газа в неоднородном поле происходит при меньшем напряжении, чем в однородном. Для исследования этого процесса используют поле между остриём и плоскостью. Зависимость пробивного напряжения от расстояния при различной полярности электродов показана на рисунке 2.4. Вблизи острия напряжённость поля выше, чем на удалении, и если она достигает критических значений, на острие возникает **частичный разряд (ЧР)**, сопровождаемый свечением и негромким звуком. Свечение на концах мачт в грозу называли «огнями святого Эльма», это же явление можно наблюдать на острых шпилях зданий и громоотводах.

Частичным разряд называют потому, что вдали от острия условия ударной ионизации не соблюдаются, и пробоя не происходит. Однако фотонная ионизация происходит во всём объеме разрядного промежутка, что приводит к значительному уменьшению пробивного напряжения, особенно при положительной полярности острия.

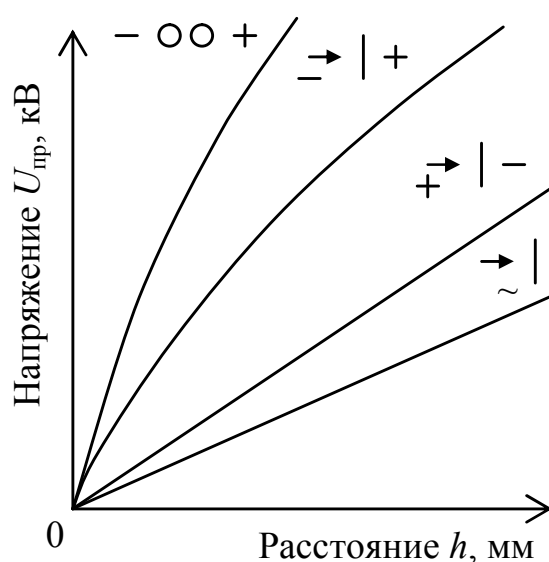


Рисунок 2.4 – Пробой газа в неоднородном поле

В результате ионизации вблизи острия образуются электроны и ионы. При положительной полярности острия электроны быстро нейтрализуются на нём, а малоподвижные положительно заряженные ионы создают объёмный заряд, который фактически является продолжением острия и сокращает эффективную длину разрядного промежутка. При отрицательной полярности острия объёмный положительный заряд играет роль экрана, сглаживающего неоднородности поля в разрядном промежутке.

При возрастании напряжения в неоднородном поле вначале возникает частичный разряд вблизи острия. По мере увеличения напряжения корона переходит в искровой разряд.

О вреде частичных разрядов:

1 Уменьшают напряжение пробоя изоляционного промежутка.

2 При ЧР образуются активные газы, разрушающие изоляцию.

Под действием этих газов, особенно озона, в присутствие воды в твёрдой изоляции развиваются **водяные дендриты (водные триинги)**, прорастающие вглубь материала подобно корням деревьев, что со временем приводит к пробоям изоляции.

3 Электрическая энергия ЧР переходит в тепловую и световую.

4 Частичные разряды являются источником радиопомех.

Искусство проектировщика высоковольтного оборудования – сгладить неоднородности поля, чтобы не было частичных разрядов.

Поверхностный пробой (перекрытие изоляции) можно наблюдать при испытании и эксплуатации твёрдых диэлектриков с высокой электрической прочностью. В случае поверхностного пробоя структура твёрдого диэлектрика не нарушается, однако пробивное напряжение вдоль поверхности твёрдого диэлектрика значительно меньше, чем в воздухе при той же длине разрядного промежутка, особенно при повышенной влажности и загрязнении этой поверхности.

Для предотвращения поверхностного пробоя необходимо по возможности увеличивать длину разрядного пути вдоль поверхности твёрдого диэлектрика. Этому способствует создание ребристой поверхности изоляторов, проточка разного рода канавок,

изготовление конструкций с «утопленными» электродами. Повышение рабочих напряжений достигается также сглаживанием неоднородностей электрического поля за счёт изменения формы электродов или оптимизации конструкции изолятора, а также за счёт нанесения на поверхность изолятора полупроводящих покрытий или диэлектрических плёнок с повышенной диэлектрической проницаемостью.

2.7 Изоляционные газы и жидкости

Для высоковольтной изоляции наиболее широкое применение находит элегаз (электрический газ, гексафторид серы SF_6). Он инертен по отношению к меди и алюминию, химически стоек до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Электрическая прочность элегаза в 2,5 раза больше, чем у воздуха, что позволяет значительно уменьшить объём и массу газонаполненного электрооборудования, по сравнению с воздушным.

Элегаз применяется в герметизированных распределительных устройствах, конденсаторах, трансформаторах, выключателях и высоковольтных кабелях. Газонаполненные (элегазовые) кабели просты по своей конструкции, имеют малые емкостные (зарядные) токи. Трансформаторы с элегазовым заполнением взрывобезопасны. В высоковольтных выключателях элегаз применяется благодаря его высоким дугогасящим свойствам.

Основные недостатки: опасны разряды в элегазе в присутствии органической изоляции, так как образуются химически очень активные и ядовитые вещества; сравнительно высокая стоимость. В целях удешевления газовой изоляции часто применяют элегаз в смеси с более дешёвым азотом.

Перспективны **перфторированные углеводороды**, в молекулах которых все атомы водорода заменены фтором. От CF_4 до C_4F_{10} в нормальных условиях являются газами с электрической прочностью большей, чем у воздуха в 6–10 раз, а также **фреон** CCl_2F_2 – в 2,5 раза.

Жидкие диэлектрики, благодаря большей плотности, отличаются более высокими значениями электрической прочности, чем газы.

Пробой технически чистых жидкостей объясняют частичным перегревом жидкости и вскипанием её в местах наибольшего количества примесей, что приводит к образованию газового мостика, по которому и происходит пробой.

Наибольшее распространение получило **трансформаторное масло** – жидкость от почти бесцветного до тёмно-жёлтого цвета, представляющая собой смесь различных углеводородов. Получается из нефти посредством её ступенчатой перегонки с последующей тщательной очисткой от химических примесей. Основные области применения трансформаторного масла – силовые маслonaполненные трансформаторы и высоковольтные масляные выключатели.

Заполняя поры волокнистой изоляции, масло существенно повышает её электрическую прочность, улучшает отвод тепла от обмоток и сердечников, а в масляных выключателях способствует гашению электрической дуги, возникающей между расходящимися контактами.

При работе в электрических устройствах масло постепенно ухудшает свои характеристики (стареет), становится более тёмным. В нём образуются загрязняющие продукты – кислоты, смолы как растворимые в масле, так и не растворимые – “ил”, который осаждаётся на дно бака и на погруженные в масло детали, значительно ухудшая отвод тепла. Кроме того, образующиеся кислоты разрушают изоляцию обмоток и вызывают коррозию металлов.

Скорость старения масла возрастает при доступе воздуха (окисление кислородом, озоном), повышении температуры, соприкосновении масла с некоторыми металлами (медь, железо, свинец и т. д.), воздействии света и электрического поля высокой напряжённости, а особенно под воздействием дуги.

Регенерация масла, т. е. удаление из масла продуктов старения, осуществляется обработкой его адсорбентами (особые типы глин или искусственные материалы), поглощающими влагу и примеси полярного характера. Для замедления старения масла применяются воздухоочистительные фильтры, ингибиторы (антиокислительные присадки), используется азотная защита и т. д.

Для удаления влаги производят термическую сушку трансформаторного масла.

По своим электрическим характеристикам хорошо очищенное от примесей и влаги трансформаторное масло имеет свойства неполярного диэлектрика: $\varepsilon = 2,2 \dots 2,3$; $\text{tg } \delta \leq 0,003$; $\rho = 10^{12} \dots 10^{13}$ Ом·м (характеристики приведены для $t = 20$ °С и $f = 50$ Гц).

Практически важные свойства трансформаторного масла нормируются стандартом ГОСТ 982 – 80. К ним относятся: кинематическая вязкость, температура вспышки паров, температура застывания и кислотное число. Электрическая прочность трансформаторного масла стандартом не нормируется, но предусматривается правилами технической эксплуатации электростанций (ПТЭ).

Недостатком трансформаторного масла является его горючесть.

Конденсаторное масло служит для пропитки бумажных конденсаторов и отличается особо тщательной очисткой адсорбентами.

Кабельные масла используются для пропитки бумажной изоляции силовых кабелей. Для увеличения вязкости в них добавляют канифоль или синтетический загуститель.

Полиизобутилен низкой степени полимеризации отличается от нефтяных масел лучшими электрическими свойствами, используется в бумажных конденсаторах и для пропитки бумажной изоляции кабелей (нестекающая изоляция).

Совол ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$) представитель хлорированных углеводородов. Полярный диэлектрик с $\varepsilon = 4,5 \dots 5$, применяется для пропитки изоляции бумажных конденсаторов. Совол не горюч, химически нейтрален ко всем видам изоляции и не окисляется на воздухе даже при небольшом нагреве. Однако из-за возможности образования токсичных соединений при высокой температуре хлорированные углеводороды в технически передовых странах выводят из употребления.

Кремнийорганические жидкости нетоксичны, не гигроскопичны, нагревостойки. Применяются для пропитки конденсаторов, заливки маломощных трансформаторов и других уст-

ройств. Основу любого кремнийорганического диэлектрика составляет силоксановая цепь атомов – Si – O – Si – O – Si –. Кремнийорганические жидкости по своим электрическим характеристикам приближаются к неполярным диэлектрикам $\epsilon = 2,4 \dots 2,5$; $\text{tg}\delta = (2 \dots 3) \cdot 10^{-4}$; $\rho = 10^{11} \dots 10^{12}$ Ом·м; $U_{\text{пр}} \geq 45$ кВ (в стандартном разряднике при расстоянии между электродами 2,5 мм). Температура вспышки паров кремнийорганических жидкостей нормируется не ниже 300 °С, при более высоких температурах эти жидкости самовоспламеняются. Как и другие кремнийорганические диэлектрики, эти жидкости весьма дорогие.

Фторорганические жидкости имеют высокие электрические характеристики, ничтожно малую гигроскопичность и высокую нагревостойкость (200 °С и выше), очень высокую химическую стойкость, негорючи, дугостойки, взрывобезопасны. Обеспечивают интенсивный отвод тепла от обмоток и магнитопроводов, особенно в режиме «кипящей изоляции». Очень дорогие.

2.8 Особенности пробоя твёрдой изоляции

У твёрдых диэлектриков могут наблюдаться три основных механизма пробоя: 1) электрический; 2) тепловой; 3) электрохимический.

Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место в одном и том же материале в зависимости от характера электрического поля, в котором он находится, – постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты; времени воздействия напряжения; наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор; толщины материала; условий охлаждения и т. д.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов в твёрдом теле создается электронная лавина. Развитие лавин сопровождается фотоионизацией (как в газах), которая ускоряет образование проводящего канала. Ускоренные полем электроны при столкновениях передают свою энергию узлам решётки и разогревают её вплоть до плавления. В разрядном канале создается значительное давление, которое может привести к появлению трещин или полному разрушению изолятора.

Электрический пробой имеет место там, где исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, нагревающих материал, а также отсутствует ионизация газовых включений. При этом электрическая прочность $E_{пр}$ может превышать 1000 МВ/м. Электрический пробой наблюдается у большинства диэлектриков при кратком (импульсном) воздействии напряжения.

Тепловой пробой возникает в том случае, когда количество тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике за счёт диэлектрических потерь, превышает то количество энергии, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие и процесс приобретает необратимый характер. Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, обугливанию и пр. Электрическая прочность при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия из него.

Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой напряжения, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и др. Кроме того, «электротепловое» пробивное напряжение зависит от нагревостойкости материала; органические диэлектрики (например, полистирол) имеют более низкие значения электротепловых пробивных напряжений, чем неорганические (кварц, керамика) при прочих равных условиях вследствие их малой нагревостойкости. Типичными признаками теплового пробоя является уменьшение пробивного напряжения по экспоненте с ростом температуры, а также временная задержка пробоя.

Разновидностью теплового пробоя можно считать **ионизационный** пробой. Он характерен для твёрдых пористых диэлектриков, обусловлен ионизацией газа в порах и особенно опасен в хрупких материалах, поскольку термомеханические напряжения могут превзойти предел прочности материала и вызвать его растрескивание.

Тонкие плёнки обладают существенно более высокой электрической прочностью, чем массивные образцы благодаря упорядоченной структуре и лучшему охлаждению.

Электрохимический пробой электротехнических материалов наблюдается при повышенных температурах и высокой влажности.

При постоянном и переменном напряжении низкой частоты в материале развиваются процессы, приводящие к необратимому уменьшению сопротивления изоляции (электрохимическое старение). Кроме того, электрохимический пробой можно наблюдать при высоких частотах, если в закрытых порах материала происходит ионизация газа, сопровождающаяся нагревом и восстановлением, например в керамике, окислов металлов переменной валентности. Электрохимический пробой развивается во многих органических диэлектриках, особенно под действием частичных разрядов (см. выше). Частичные разряды (ЧР) происходят в местах наибольшей напряжённости электрического поля, там, где наблюдается его неоднородность. Разрушение изоляции происходит в виде специфических дефектов, которые раньше называли водяными дендритами (гр. *dendron* – дерево), а теперь используют термин водные триинги (англ. *tree* – дерево). Дендрит прорастает в изоляционный слой подобно корням дерева, при этом постепенно увеличивается мощность разряда, а эффективная толщина изоляции уменьшается, что, в конце концов, приводит к пробое. Процессы прорастания дендритов длятся годами и десятилетиями, современный уровень развития техники позволяет их контролировать, прогнозируя момент выхода электрооборудования из строя и оценивая остаточный ресурс службы.

2.9 Получение и применение полимеров

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев – мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает 10^6 . Полимеризацией называют образование полимера из мономеров путём последовательного соединения мономеров в присутствии инициаторов.

Рассмотрим в качестве примера процесс полимеризации этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ с молекулярной массой 28, который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Структурную формулу **полиэтилена** можно записать в виде $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2$

$-]n$, где n – степень полимеризации, т. е. число молекул мономера, объединяющихся в молекулу полимера. По мере увеличения n полиэтилен становится все более вязкой жидкостью, а при $n = 1250$ и молекулярной массе 35000 представляет собой твёрдый диэлектрик.

В реальных условиях полимерные материалы – это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. К числу веществ, получаемых путём полимеризации, относятся полистирол, поливинилхлорид, полиизобутилен и полиметилметакрилат и др.

Высокомолекулярные соединения могут быть получены также путём реакции поликонденсации, связанной с взаимодействием функциональных групп мономеров с одновременным выделением воды или других низкомолекулярных веществ.

Полимерные материалы, полученные путём поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по реакции полимеризации. Основной причиной этого является наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые, распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала. Кроме того, молекулы конденсационных полимеров содержат полярные группы, что повышает их угол диэлектрических потерь и гигроскопичность.

Линейные и пространственные полимеры. В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на три основных типа – линейные, разветвлённые и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к её поперечным размерам может достигать 1000.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку. Типичными пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, а также сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. Как правило, линейные

полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, их расплавление происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются и т. п.). В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют термопластичными материалами, а пространственные – терморезистивными.

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные плёнки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима.

Полимеры с гибкими макромолекулами регулярного строения обладают способностью образовывать кристаллическую фазу, которая характеризуется упорядоченным расположением молекул. В кристалле полимера макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно являются жесткими материалами с высокой прочностью.

Аморфные полимеры характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении макромолекул, хотя и в этом случае полимеры не являются полностью неупорядоченными.

Состав полимерных цепей. По химическому составу полимеры можно разделить на органические и элементоорганические. К органическим полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой и фосфором.

Элементоорганическими называют такие полимеры, главная цепь которых не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами. Наиболее распространёнными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (силиконы).

Электрические свойства. Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей уравниваются друг друга, благодаря чему в целом вещество практически неполярно, гигроскопичность его ничтожно мала и поэтому оно имеет малое значение тангенса угла диэлектрических потерь и низкую удельную проводимость. Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул полярны и обладают невысокими электрическими характеристиками.

Нагревостойкость. Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100 °С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала. Поэтому основной проблемой химии высокомолекулярных соединений всегда было создание более нагревостойких материалов при сохранении у них гибкости, эластичности и других свойств, характерных для органических веществ. В настоящее время промышленностью производятся и весьма нагревостойкие высокомолекулярные материалы, например, фторсодержащие полимеры, кремнийорганические соединения, полиимиды.

2.10 Неполярные полимеры

Из неполярных полимеров наиболее важное техническое значение имеют полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен (фторопласт-4).

Полиэтилен – основной полимерный материал для высокочастотной и высоковольтной изоляции. Применяя различные катализаторы, получают полиэтилены высокого, среднего и низкого давления, отличающиеся друг от друга степенью кристалличности и механической прочностью. В последнее время всё шире применяется изоляция из сшитого полиэтилена. Сшивание линейных молекул полиэтилена в пространственную структуру происходит при радиоактивном облучении и повышает механическую прочность и нагревостойкость.

Полипропилен обладает большей механической и электрической прочностью, а также нагревостойкостью.

Полистирол получают из мономера стирола $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, который представляет собой легкую бесцветную синтетическую жидкость с характерным запахом.

Стирол легко полимеризуется даже при хранении на холоде. В темноте и при отсутствии катализаторов он постепенно превращается в твёрдую, прозрачную и бесцветную, как стекло, массу. В ряде случаев у изделий из полистирола намечается тенденция к постепенному образованию тончайших трещин. Чтобы предотвратить это явление и уменьшить хрупкость полистирола, к нему иногда добавляют некоторые виды синтетических каучуков.

Основные свойства неполярных диэлектриков приведены в таблице 2.1.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, тефлон) получают путём полимеризации тетрафторэтилена $\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$ (этилен, в молекуле которого все четыре атома водорода замещены атомами фтора).

Таблица 2.1 – Основные свойства неполярных полимеров

Свойства полимеров	Полиэтилен	Полистирол	Фторопласт-4
Удельное объёмное сопротивление, Ом·м	$10^{14} - 10^{16}$	$10^{14} - 10^{16}$	$10^{14} - 10^{16}$
Относительная диэлектрическая проницаемость	2,3 – 2,4	2,5 – 2,6	1,9 – 2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 - 4 \cdot 10^{-4}$	$2 - 3 \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, МВ/м	40 – 150*	20 – 110*	40 – 250*
Нагревостойкость, °С	105...130	75...80	~300
*Верхние пределы для материалов в виде плёнки.			

Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300 °С) и очень высокой стойкостью к действию химических реагентов. Так, на него совершенно не действуют серная, соляная, азотная и плавиковая кислоты, щелочи и т. п. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину. Он негорюч, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

Высокие нагревостойкость и химическую стойкость политетрафторэтилена по сравнению с углеводородами можно объяснить тем, что атомы фтора более крупные, чем атомы водорода. Поэтому они экранируют углеродный скелет молекулы от внешнего воздействия. Сама оболочка из атомов фтора также проявляет инертность по отношению к внешним воздействиям из-за большой энергии связи фтора с углеродом.

При нагревании до температуры 415 °С ПТФЭ разлагается с выделением ядовитого газа – фтора. Но даже при этой температуре полимер не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому обычные методы формовки термопластичных масс для ПТФЭ непригодны. Он перерабатывается в изделия методом спекания. Предварительно из порошка формуют изделие путём прессования, а затем проводят спекание при температуре от 360 до 380 °С.

Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяют в технике высоких и сверхвысоких частот.

Полиэтилен используют в качестве изоляции и оболочек телефонных, телевизионных и высоковольтных силовых кабелей. Полистирол и фторопласт используют как высокочастотные конструкционные материалы. Тонкие плёнки из полипропилена, полистирола и политетрафторэтилена применяют для изготовления высокочастотных конденсаторов и кабелей. Ценным свойством таких плёнок является высокая электрическая прочность (200–250 МВ/м). Ударопрочный полистирол используют для изготовления корпусов электронных устройств.

2.11 Полярные полимеры

У полярных линейных полимеров из-за асимметрии строения молекул сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация. Поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с неполярными полимерами, особенно на высоких частотах. Наиболее распространёнными материалами этой группы являются поливинилхлорид, полиэтилентерефталат (лавсан), полиметилметакрилат (органическое стекло) и полиамиды.

Изоляционные свойства полярных линейных полимеров можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

- диэлектрическая проницаемость – от 3 до 6;
- удельное объёмное сопротивление от 10^{11} до 10^{14} Ом·м;
- $\text{tg}\delta$ на частоте 10^6 Гц – от 0,01 до 0,06;
- электрическая прочность – от 15 до 50 МВ/м.

Поливинилхлорид (ПВХ) – твёрдый продукт полимеризации газа винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом водорода замещен атомом хлора.

Благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям поливинилхлорид является материалом жестким и негибким. Для придания эластичности к ПВХ добавляют пластификаторы – органические полярные жидкости с высокой точкой кипения. Введение полярного пластификатора ухудшает электрические свойства полимера.

Полиэтилентерефталат (лавсан) – это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и терефталевой кислоты. Он обладает значительной механической прочностью и достаточно высокой температурой размягчения.

Этот полярный диэлектрик применяют в виде волокон и плёнок.

Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас) при действии электрической дуги выделяет газы, помогающие её гашению.

Полиамиды отличаются особой прочностью и эластичностью. Особенно известен капрон, применяемый в виде волокон, тканей и литых изделий.

Поликарбонаты – особо прочные, твёрдые и прозрачные – применяют как основу лазерных и винчестерных дисков.

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка большими потерями и проводимостью. Поэтому они используются как изоляционные и конструкционные материалы в основном на промышленной частоте. На повышенных и высоких частотах (напри-

мер в технике связи) их применение ограничено из-за повышенного затухания электрических сигналов.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов и силовых кабелей благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Плёнки из лавсана используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты и дискет для магнитной записи, а также для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов и дросселей, рассчитанных на рабочую температуру до 150 °С. Конденсаторы из таких плёнок, по сравнению с бумажными, обладают большей рабочей температурой и меньшими размерами. Органическое стекло в основном применяется как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в производстве различных конструктивных деталей радиоаппаратуры (корпусы приборов, ручки и кнопки управления, клавиши переключения диапазонов, каркасы индуктивных катушек и т. п.). На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, образующие прочные эластичные диэлектрические покрытия на металлических проводах.

Полимерные плёнки из-за упорядоченного расположения молекул обладают особо хорошими механическими и электрическими свойствами. Плёнки используют как основу магнитных носителей информации, а также для изоляции конденсаторов, обмоток высоковольтных машин, жил кабелей сверхвысокого напряжения и высокочастотных кабелей связи. Многие плёнки чувствительны к надрыву, поэтому наклеиваются на бумажные подложки.

2.12 Волокнистые изоляционные материалы

Большинство применяемых в электротехнике волокнистых материалов состоят из органического полимера – целлюлозы. Это дерево, бумага картон и хлопчатобумажные ткани. Диэлектрическая проницаемость целлюлозы $\epsilon \approx 6,6$; $\text{tg}\delta \approx 0,02$. Кроме целлюлозы в изоляционных целях используются мате-

риалы из шёлковых, искусственных, синтетических, стеклянных и асбестовых волокон. Благодаря упорядоченному строению волокно обладает особой прочностью и гибкостью. Общим недостатком волокнистых материалов является большая гигроскопичность. Поэтому в большинстве случаев волокнистая изоляция пропитана жидкими диэлектриками либо совместно с полимерами образует композиционные материалы.

Дерево применяют для изготовления штанг, рукояток, опорных и крепежных деталей масляных трансформаторов, опор линий электропередачи и связи.

Для изготовления электротехнических **бумаг и картонов** используют щелочную целлюлозу желтоватого цвета, имеющую большую прочность, чем белая кислотная. Выпускают следующие разновидности бумаг: кабельную – для изоляции жил силовых кабелей, телефонную – для кабелей связи, пропиточную – для изготовления гетинакса, конденсаторную, микалентную – для подложки микаленты. Картоны отличаются от бумаг большей толщиной.

Фибру изготавливают из слоёв бумаги, пропитанной раствором хлористого цинка. Применяют в качестве конструкционного дугогасящего материала.

Текстильные материалы применяют для изоляции обмоточных проводов и шин, а также для изготовления лакотканей и текстолитов.

2.13 Электроизоляционные лаки и компаунды

Лаки это растворы смол, битумов и высыхающих масел в летучих растворителях. При сушке лака растворитель улетучивается, а лаковая основа полимеризуется, образуя лаковую плёнку. По назначению лаки подразделяют на: пропиточные, покровные и клеящие.

Пропиточные лаки служат для увеличения электрической и механической прочности, а также теплопроводности волокнистой изоляции. Путём пропитки лаком изготавливают лакоткани и лакобумаги.

Покровные лаки образуют механически прочную, гладкую, влагостойкую изоляционную плёнку на поверхности ди-

электрика или металла. В полупроводящие лаки, применяемые для выравнивания электрического поля, добавляют сажу.

Клеящие лаки используют, например, для склеивания между собой листочков расщеплённой слюды при изготовлении миканитов или для приклеивания их к бумажным подложкам микаленты.

По составу различают лаки: бакелитовые, глифталевые, кремнийорганические, поливинилхлоридные, нитроцеллюлозные, масляные, битумные и др.

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смола, битумов и т. д.), которые переходят из жидкого состояния в твёрдое при остывании или благодаря вводимым в них отвердителям. В составе компаунда могут быть пластификаторы, наполнители, разбавители и т. д. По назначению компаунды делят на две основные группы: пропиточные и заливочные. Первыми пропитывают волокнистую изоляцию, а вторые используют для заполнения сравнительно больших полостей и промежутков между различными деталями с целью: защиты изоляции от увлажнения; увеличения пробивного напряжения; улучшения отвода тепла; повышения механической прочности.

Различают термопластичные и термореактивные компаунды.

Термопластичные компаунды размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении. К их числу относятся битумные компаунды, которые представляют собой сложные смеси углеводородов.

Терморреактивные компаунды необратимо отверждаются в результате химических реакций. Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными компаундами, так как при нагревании уже не размягчаются. Однако заливка терморреактивным компаундом практически исключает возможность ремонта детали или прибора в случае их повреждения. К числу терморреактивных относятся компаунды на основе полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Эпоксидные компаунды обладают

малой усадкой при затвердевании, исключительной прочностью и весьма высокими влагозащитными свойствами.

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 чему находят применение в качестве корпусов светодиодов.

2.14 Композиционные пластмассы и слоистые пластики

Композиционные пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества – полимера и наполнителей (древесная мука, очесы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.), а также красителей и пластификаторов. Исходное сырье тщательно измельчается и перемешивается. Прессование изделий из пластмасс обычно производят на гидравлических прессах, обеспечивающих создание достаточно большого давления. Если требуется одновременно нагрев и давление, то пластины пресса или сама пресс-форма снабжаются электронагревательным устройством. Изделия из термореактивных пластмасс формуются путём прессования, для получения изделий из термопластичных пластмасс применяют литье под давлением.

В качестве связующего вещества используют соединения фенола, крезоло, анилина, карбамида и меламина с формальдегидом, а также кремнийорганические и другие смолы.

Использование кремнийорганических смол позволяет получить пластмассы с нагревостойкостью 300 °С и более.

На основе различных смол с разными наполнителями выпускают десятки марок порошков для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры. Наполнитель удешевляет пластмассу, и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполнителя (на-

пример, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков.

Широкое применение для изготовления изоляционных плат, в том числе и для печатного монтажа, нашли слоистые пластики – гетинакс и текстолит.

Гетинакс изготавливают из слоёв бумаги, пропитанной спиртовым или водно-спиртовым раствором резольной фенол-формальдегидной смолы. Пропитанные листы бумаги сушат, собирают в пакеты и прессуют при температуре 150–160 °С, затем охлаждают под давлением. Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Вдоль слоёв удельное объёмное сопротивление гетинакса в 50–100 раз, а электрическая прочность в 5–8 раз ниже, чем поперек. Перпендикулярно слоям электрическая прочность составляет около 30 МВ/м, $\epsilon = 6 \dots 7$, а $\text{tg}\delta = 0,04 \dots 0,08$ (на частоте 10^6 Гц). Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как волокнистая основа и пропитка обладают полярными свойствами.

Текстолит – слоистый пластик, аналогичный гетинаксу, но при его изготовлении используют хлопчатобумажную ткань, либо ткани из синтетических волокон. Если в качестве наполнителя использовать ткань из стеклянных волокон, то получим материал под названием стеклотекстолит, а если асбест – асботекстолит. Связующим веществом в этих материалах служат эпоксидные или полиэфирные смолы.

Для изготовления печатных плат на гетинакс и текстолит (стеклотекстолит) с одной или с двух сторон приклеивают тонкие слои медной фольги толщиной 0,035–0,05 мм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путём её травления в растворе хлорного железа.

2.15 Эластомеры

Эластомеры – это материалы на основе каучука (натурального или синтетического). Чистый каучук практически неполярен, его удельное сопротивление $\rho \approx 10^{14}$, $\epsilon = 2,4$, $\text{tg}\delta = 0,002$. При добавлении серы и нагревании происходит вулканизация каучука. Если серы 1–3 % получают мягкую резину, если 30 %

и более – эбонит. Резины применяют для изоляции гибких проводов, шнуров и кабелей, а также для защитных перчаток, галош, ковриков.

У обычных электроизоляционных резин, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3 \dots 7$, $\text{tg}\delta = 0,02 \dots 0,1$, $\rho \approx 10^{13}$, $E_{\text{пр}} = 20 \dots 30$ МВ/м. Для защиты от старения под действием света в состав резины вводят сажу, что ухудшает её электрические свойства, однако защищает от разрушающего воздействия солнечных лучей. Чёрная резина применяется для оболочек кабелей.

Из бутадиенового каучука, при нагреве до 200–300 °С без добавки вулканизирующих веществ получают эскапон (синтетический каучук Пономарёва), который имеет высокие электроизоляционные свойства: $\rho \approx 10^{15}$; $\epsilon = 2,7 \dots 3$; $\text{tg}\delta = 0,0005$.

Хлоропреновый каучук (наирит, неопрен), отличается стойкостью к действию масла и бензина и озона и других окислителей, а также не поддерживает горения. Он используется для защитных оболочек кабелей.

Кремнийорганические (силиконовые) каучуки отличаются высокой нагревостойкостью (до 250 °С), устойчивостью к дуге и скользящим разрядам. Применяются для покрытия стеклопластиковых изоляторов. Недостатками силиконовых каучуков являются горючесть и невысокая механическая прочность.

2.16 Стёкла

Стекла это неорганические квазиаморфные системы окислов.

Благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов, наибольшее распространение получили силикатные стекла (т. е. на основе диоксида кремния SiO_2). Для придания определенных свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стёкол вводят оксиды различных металлов.

Сырьем для изготовления стёкол служат следующие материалы: кварцевый песок SiO_2 , сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, сульфат натрия Na_2SO_4 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борная кислота H_3BO_3 , сурик Pb_3O_4 , полевой шпат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ и другие компоненты.

Сырьевые материалы измельчают, отвешивают в нужных соотношениях и тщательно перемешивают; полученную при этом шихту загружают в стекловарочную печь. В крупном производстве применяют ваннные печи, а для получения небольшого количества, стекла с точно выдержанным составом – горшковые печи. При нагреве шихта плавится, летучие составные части (H_2O , CO_2 , SO_3) из нее удаляются, а оставшиеся оксиды химически реагируют между собой, в результате чего образуется однородная стекломасса, которая и идет на выработку листового стекла или стеклянных изделий.

Лучшие оптические стёкла варят токами высокой частоты.

Формовку изделий из стекла осуществляют путём 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, стекло теряет прозрачность и механическую прочность.

Изготовленные стеклянные изделия подвергают отжигу, чтобы устранить опасные местные механические напряжения, возникшие при быстром и неравномерном остывании стекла, для чего изделие нагревают до высокой температуры, а затем медленно охлаждают.

Силикатные стекла по химическому составу, а в связи с этим и по электрическим свойствам (тангенсу угла диэлектрических потерь и удельной проводимости) можно подразделить на три группы:

1 Бесщелочные стекла обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации.

2 Щелочные стёкла легко обрабатываются при нагреве (технологичны), но имеют пониженные электрические свойства.

3 Щелочные стёкла с высоким содержанием тяжелых оксидов сочетают удовлетворительную обрабатываемость с хорошими электрическими свойствами.

Кварцевое стекло получают из чистой двуокиси кремния при температурах выше 1700 °С. Такая стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700 °С характеризуется высокой вязкостью. Поэтому из нее удастся получить изделия только простейшей конфигурации.

Кварцевое стекло обладает рядом замечательных свойств. Оно имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения из всех известных веществ вообще. Высокая механическая прочность в сочетании с малым температурным коэффициентом линейного расширения обуславливают высокую стойкость кварцевого стекла к тепловым импульсам. Нагретое докрасна кварцевое стекло можно погружать в холодную воду, не вызывая его разрушения. Благодаря высокой нагревостойкости и химической инертности к действию большинства реактивов кварцевое стекло получило широкое применение в технологии производства чистых веществ в качестве конструкционного материала – реакторы, ампулы, лодочки, тигли и т. п.

Кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. Поэтому оно является ценным оптическим материалом; из него изготавливают линзы, призмы, оптические окна, баллоны ламп ультрафиолетового излучения и др. По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к очень хорошим высокочастотным диэлектрикам ($\epsilon = 3,8$; $\rho > 10^{16}$ Ом·м; $\text{tg}\delta = 0,0002$ на частоте 10^6 Гц).

Кратковременная электрическая прочность стёкол при электрическом пробое очень велика и в некоторых случаях может достигать 500 МВ/м. Пробой стёкол имеет тепловой характер.

Классификация стёкол по техническому назначению:

1 Электровакуумные. Определяющим параметром стёкол для изготовления из них баллонов электровакуумных приборов является температурный коэффициент линейного расширения. Он имеет очень важное значение при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. По этому признаку электрова-

куумные стёкла подразделяют на «платиновые», «молибденовые» и «вольфрамовые». Названия определяются не составом стекла, а только тем, что значения α этих стёкол близки к α платины, молибдена, вольфрама. Для высокочастотных приборов используют стекла с низкими диэлектрическими потерями.

2 Изоляторные. Стёкла легко металлизуются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов) в виде стеклянной бусы, изолирующей металлические выводы прибора от фланца корпуса.

3 Цветные. Обычные силикатные стёкла прозрачны для излучения в видимой части спектра. Некоторые добавки придают стеклам соответствующую окраску: CaO – синюю, Cr₂O₃ – зеленую, MnO₂ – фиолетовую и коричневую, UO₃ – желтую и т. д., что используется при изготовлении цветных стёкол, светофильтров, эмалей и глазурей.

Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твёрдотельных **лазерах**. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной «матрице». В практике наиболее часто применяют баритовый крон (BaO·K₂O·SiO₂), активированный ионами неодима Nd³⁺.

Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкое **стекловолокно**, обладающее хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью.

Весьма тонкие стеклянные волокна (диаметром 4–7 мкм) имеют настолько высокую гибкость, что могут обрабатываться способами текстильной технологии. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткнут стеклянные ткани, ленты и шланги. Преимуществами стеклянной волокнистой изоляции перед изоляцией из органических волокон являются высокая нагревостойкость, значительная механическая прочность, относительно малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокна используют щелочные алюмосиликатные, бесщелочные алюмоборосиликатные стекла.

Тонкие стеклянные волокна используют как **световоды** для передачи света между источником и приёмником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной составной частью оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надёжностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причём передача изображения возможна по искривленному пути. Существенным моментом является скрытность передачи информации и высокая помехозащищённость оптического канала связи, в котором сами волокна играют роль световодов, т. е. служат направляющими системами — канализируют свет от источника к приёмнику информации. Направляющее действие волокон достигается за счёт эффекта многократного полного внутреннего отражения. С помощью волоконных жгутов легко осуществить преобразование оптического изображения, его кодирование и дешифровку. Световые кабели из волокон с коническим сечением могут усиливать освещённость объектов за счёт концентрации светового потока, уменьшать или увеличивать изображение.

Специальные технологические приемы (осаждение плёнок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские световоды для оптических интегральных схем.

Ситаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путём почти полной стимулированной кристаллизации стёкол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стёклами и керамикой. Ситаллы отличаются от стёкол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики — значительно меньшим размером кристаллических зёрен.

По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы от белого и светло-бежевого до коричневого цвета.

Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкоплёночных резисторов). Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими.

2.17 Керамика

Керамическим диэлектрикам присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надёжность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырьё для производства основных керамических изделий доступно и дёшево. Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путём изменения состава массы и технологии обжига.

Керамический материал состоит из двух фаз – кристаллической и стекловидной. Кристаллическую фазу образуют различные химические соединения или твёрдые растворы этих соединений. Основные свойства керамики – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения – во многом зависят от особенностей кристаллической фазы.

Стекловидная фаза представляет собой прослойки стекла, «связывающие» кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики (температура спекания, степень пластичности керамической массы при формовании) определяются в основном количеством стекловидной фазы. От её содержания зависят также механическая прочность, плотность, степень порис-

тости и гигроскопичность материала. Некоторые виды радио-керамики вообще не содержат стекловидной фазы.

Наличие газов в закрытых порах приводит к снижению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при повышенной напряжённости поля вследствие их ионизации.

Технологическая, схема керамического производства включает в себя следующие операции: 1) тонкое измельчение и тщательное смешивание исходных компонентов; 2) пластификация массы и образование формовочного полуфабриката; 3) формование заготовок из пластифицированной массы; 4) высокотемпературный обжиг.

В процессе обжига происходит усадка изделий, т. е. уменьшение их размеров, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5 %).

По техническому назначению керамические диэлектрические материалы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочную керамику применяют для изготовления разного рода изоляторов и конструктивных деталей; опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов; корпусов резисторов, каркасов индуктивных катушек, оснований электрических печей и др.

Из керамики изготавливают свыше 50 % всех конденсаторов.

По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную.

Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространён изоляторный **фарфор**. Сырьем для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и полевой шпат.

Из-за большого содержания щелочных окислов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями на высоких частотах.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает **радиофарфор**.

Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляторным фарфором достигается путём введения в состав исходной шихты оксида бария, резко снижающего диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы. Удельное сопротивление радиофарфора на два порядка выше, чем у изоляторного фарфора.

Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является **ультрафарфор**, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозёма (более 80 % Al_2O_3).

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами.

Корундовая керамика с содержанием глинозёма 95–99 % получила название **алюминоксида**.

Этот материал отличается низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот, и при повышенных температурах обладает весьма высокой нагревостойкостью (до 1600 °С), а также большой механической прочностью и хорошей теплопроводностью. Удельная теплопроводность алюминоксида в 10–20 раз выше, чем изоляторного фарфора. Керамика из алюминоксида используется в качестве изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и подложек интегральных микросхем.

Разновидностью алюминоксида является **поликор**, обладающий особо плотной структурой. В отличие от обычной корундовой керамики поликор прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных источников света.

Керамика **брокерит** на основе оксида бериллия BeO обладает наиболее высокой теплопроводностью среди всех неметаллических материалов. К тому же она имеет высокие электрические параметры: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta < 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоте 1 МГц). Брокеритовую керамику применяют для подложек интегральных микросхем и в особо мощных приборах СВЧ.

Недостатком этого материала является токсичность порошкообразного BeO , что требует соблюдения строгих мер техники безопасности на всех этапах технологического цикла изготовления керамических изделий.

Цельзиановую керамику используют для изготовления каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности.

Характерными особенностями цельзиановой керамики является повышенная по сравнению с другими керамическими материалами электрическая прочность (до 45 МВ/м) и сравнительно небольшая механическая прочность.

Стеатитовую керамику получают на основе природного минерала – талька, который отличается высокой пластичностью. Преимуществами стеатитовой керамики являются её малая абразивность и незначительная усадка при обжиге (1,0–1,5 %). Поэтому из нее можно изготавливать мелкие детали с повышенной точностью размеров.

Стеатит применяют в качестве высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной керамики для внутриламповых изоляторов.

Конденсаторная керамика может иметь диэлектрическую проницаемость с повышенным ($\epsilon = 10 \dots 230$) и высоким ($\epsilon > 900$) значениями. В первом случае, при частоте 1 МГц, $\text{tg}\delta$ не превышает 0,0006, т. е. керамика принадлежит к высокочастотным диэлектрикам, во втором, при частоте 1000 Гц, $\text{tg}\delta = 0,002 \dots 0,025$, и такую керамику относят к низкочастотным диэлектрикам.

Конденсаторную керамику используют соответственно для производства низкочастотных и высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжений. Желательно, чтобы все конденсаторные материалы имели малую зависимость ёмкости от температуры.

Специальными материалами для высокочастотных конденсаторов являются «титанатовые» керамические диэлектрики (**ТИКОНДЫ**).

Керамика с большим содержанием рутила или титанатов кальция и стронция характеризуется пониженной электрической прочностью (8–12 МВ/м), подвержена электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением и не обладает температурной стабильностью ε . Основу низкочастотной конденсаторной керамики составляют титанат бария и твёрдые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами. Благодаря доменной поляризации конденсаторная **сегнетокерамика** обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 900 \dots 8000$), которая однако не отличается температурной стабильностью и зависит от частоты и напряжённости электрического поля. Лучшей стабильностью отличаются титаноциркониевая, лантановая и станнатная керамика.

2.18 Слюда и слюдяные материалы

Слюда обладает исключительно ценными качествами: высокой электрической прочностью, нагревостойкостью, гибкостью, теплопроводностью. Встречается в природе в виде кристаллов, легко расщепляющихся на пластинки. Водные алюмосиликаты – мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ и флогопит $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Кроме того в состав слюды могут входить соединения железа, натрия, кальция и др. Мусковиты бесцветные или имеют оттенки – красноватый, зеленоватый и др., по электрическим и механическим свойствам лучше. Флогопиты тёмные – янтарные, золотистые, коричневые до чёрных, но встречаются и светлые. Наилучшие электрические свойства – перпендикулярно слоям. Применяется для изоляции мощных высоковольтных электрических машин и высоковольтных высокочастотных конденсаторов. При нагреве до нескольких сотен градусов из слюды выходит кристаллическая вода, она вспучивается и теряет прозрачность, электрические и механические свойства ухудшаются.

Кроме пластин самой слюды применяют материалы на её основе: миканиты, слюдиниты, слюдопласты, микалекс.

Миканиты – листовые материалы, склеенные из отдельных лепестков слюды с помощью клеящего лака или сухой смолы. Их используют в качестве различных изоляционных

прокладок, например между коллекторными пластинами электродвигателей. Пластины миканита используют также в качестве конструктивных изоляционных элементов например внутри электронно-вакуумных приборов.

При изготовлении **микаленты на** подложку из стеклоткани или особо прочной бумаги с двух сторон приклеивают пластинки слюды с перекрытием. Из отходов слюды с использованием различных связующих изготавливают **слюдинитовые** и **слюдопластовые** бумаги. **Микалекс** это пластмасса, в которой наполнитель – отходы слюды, а связующее – легкоплавкое стекло.

Синтетическая слюда фторфлогопит применяется для изготовления штампованных деталей, способных работать при температуре от минус 200 до плюс 800 °С. В её структуре атомы кислорода частично заменены на атомы фтора.

2.19 Асбест и асбестовые материалы

Асбест – название группы минералов, обладающих волокнистым строением. Хризотиловый $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Залегают в каменных породах в виде жил, состоящих из параллельных друг другу волокон (горный лён). Длина волокон асбеста достигает нескольких сантиметров. Нагревостойкость асбеста превышает 400 °С.

Из асбеста изготавливают пряжу, ленты, ткани, бумаги, картоны и другие изделия. Ленты из асбеста с высоким содержанием магнетита используют в электрических машинах высокого напряжения для улучшения картины электрического поля. В качестве наполнителя асбест входит в состав термостойких пластмасс. Из него изготавливают **асбогетинакс**, **асботекстолит**.

Асбоцемент – материал холодной прессовки, в котором наполнителем является асбест, а связующим – цемент, применяется для распределительных щитов, искрогасящих камер, труб кабельной канализации. Следует помнить о канцерогенности асбеста.

2.20 Неорганические диэлектрические плёнки

Оксидные плёнки на поверхности некоторых металлов, в частности алюминия, широко применяются в качестве изоляции электролитических конденсаторов. Диэлектрическая проницаемость оксида алюминия около 10. Более перспективны танталовые (ϵ около 27) и ниобиевые (ϵ примерно 40) оксидные конденсаторы. Толщину оксидных плёнок можно наращивать с помощью химических и электрохимических процессов.

Из оксидированного алюминия изготавливают также различные катушки без дополнительной межвитковой и межслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции является её малая гибкость и заметная из-за пористости плёнки гигроскопичность. Если не требуется особая нагревостойкость, оксидную изоляцию можно пропитать и покрыть лаком. Температура плавления оксида алюминия 2050 °С.

Оксидные плёнки кремния используют в качестве изоляции в микросхемах. Оксид гафния наилучший материал для изоляционных подложек и плёнок нанoeлектронных устройств.

2.21 Нагревостойкость электроизоляционных материалов

По наибольшей температуре длительной эксплуатации электроизоляционных материалов их подразделяют на **7 классов нагревостойкости**:

У (до 90 °С) – волокнистые материалы на основе целлюлозы и шёлка (пряжа, ткани, бумаги, картоны, древесина), а также большинство термопластичных полимерных материалов;

А (до 105 °С) – материалы из органических волокон, пропитанных лаками, компаундами либо погруженных в жидкий диэлектрик, а также полиамиды и поливинилацетаты;

Е (до 120 °С) – термореактивные полимерные материалы, а также полиэфир, полиуретан и эпоксидные смолы;

В (до 130 °С) – материалы с большим содержанием неорганических компонентов и органическими связующими;

Ф (до 155 °С) – неорганические вещества с с эпоксидными, кремнийорганическими и термореактивными связующими повышенной нагревостойкости;

H (до 180 °С) – материалы, получаемые при использовании кремнийорганических смол особо высокой нагревостойкости;

C (выше 180 °С) – чисто неорганические материалы, а также фторопласт и полиимиды.

3 АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Диэлектрики, электрическими и оптическими свойствами которых можно управлять с помощью электрических, магнитных, световых, тепловых и механических воздействий, называют активными.

В отличие от пассивных диэлектриков, от которых требуется стабильность свойств, требования к активному материалу совершенно противоположные: чем сильнее изменяются его свойства при внешних воздействиях, тем лучше активный элемент может выполнять функции управления энергией или преобразования информации.

Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, а также запоминание и преобразование информации. Следует отметить, что резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Иногда один и тот же материал в различных условиях его эксплуатации может выполнять либо пассивные функции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента.

К числу активных диэлектриков относят: сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты; материалы лазерной электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и другие материалы. Свойствами активных диэлектриков могут обладать не только твёрдые, но также жидкие и даже газообразные вещества (например, активная среда газовых лазеров). По химическому составу это могут быть органические и неорганические материалы. По строению и свойствам активные диэлектрики можно подразделить на кристаллические и аморфные, полярные и неполярные. Из всего многообразия активных диэлектриков в настоящем разделе рассмотрены лишь те, которые нашли широкое практическое применение.

3.1 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. Это значит, что отдельные участки их структуры имеют собственные электриче-

ские моменты, вызванные смещением ионов или полярных групп атомов. При этом моменты соседних участков взаимно ориентируются в одном направлении в пределах макроскопической области, называемой **доменом**. Направления электрических моментов у разных доменов различны, поэтому суммарная поляризованность образца в целом может быть равна нулю. Внешнее электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создает эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч). Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряжённости электрического поля, а также петля электрического гистерезиса на кулонвольтовой характеристике.

Спонтанная (самопроизвольная) поляризация достаточно широко распространена. В настоящее время известно несколько сотен химических соединений, в том числе и твёрдых растворов, обладающих свойствами сегнетоэлектриков. Температура перехода в спонтанно поляризованное состояние (точка Кюри) у различных сегнетоэлектриков составляет от нескольких кельвинов (например, у ниобата свинца $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ $T_K = 15 \text{ K}$) до полутора тысяч кельвинов (например, у ниобата лития LiNbO_3 $T_K = 1483 \text{ K}$), а спонтанная поляризованность находится в пределах от 10^{-5} до 3 Кл/м^2).

Вещества, электрические моменты соседних участков которых направлены встречно (антипараллельно), называют **анти-сегнетоэлектриками**. В их кристаллах электрические моменты соседних элементарных ячеек оказываются уравновешенными, следовательно, спонтанная поляризованность каждого домена равна нулю. Однако при нагреве выше температуры Кюри это равновесие нарушается и антисегнетоэлектрики могут обладать высокой диэлектрической проницаемостью. Примерами анти-сегнетоэлектриков являются цирконат свинца PbZrO_3 , ниобат натрия NaNbO_3 , дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и др.

Структура сегнетоэлектрических кристаллов разнообразна. По типу химической связи и строению все сегнетоэлектрики подразделяют на ионные и дипольные.

У ионных сегнетоэлектриков характерным структурным элементом кристаллической решётки является кислородный октаэдр, внутри которого компактный атом титана или иного элемента может занимать несколько устойчивых положений. К ионным сегнетоэлектрикам относятся титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 , ниобат калия KNbO_3 , ниобат лития LiNbO_3 , танталат лития LiTaO_3 , йодат калия KIO_3 , барий-натриевый ниобат $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ или сокращенно – «банан» и др.

У кристаллов дипольных сегнетоэлектриков имеются готовые полярные группы атомов, способные занимать различные положения равновесия. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , нитрит натрия NaNO_2 и др. Именно в кристаллах сегнетовой соли впервые были обнаружены особенности поведения диэлектриков, обусловленные спонтанной поляризацией. Отсюда произошло название всей группы материалов со специфическими свойствами – сегнетоэлектрики.

Ионные и дипольные сегнетоэлектрики существенно различаются по физическим свойствам и особенностям применения.

3.2 Применение сегнетоэлектриков

В техническом применении сегнетоэлектриков наметилось несколько направлений, важнейшими из которых следует считать:

- 1) изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной ёмкостью;
- 2) использование нелинейности поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
- 3) использование сегнетоэлементов в счётно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
- 4) использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения;
- 5) изготовление пьезо- и пироэлектрических преобразователей.

Конденсаторная сегнетокерамика, как и любой диэлектрик, для производства обычных конденсаторов должна иметь

большую величину диэлектрической проницаемости с малой зависимостью от температуры, незначительные потери, небольшую зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ от напряжённости электрического поля (малую нелинейность), высокие значения удельного сопротивления и электрической прочности. Вблизи точки Кюри диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика максимальна, но нестабильна.

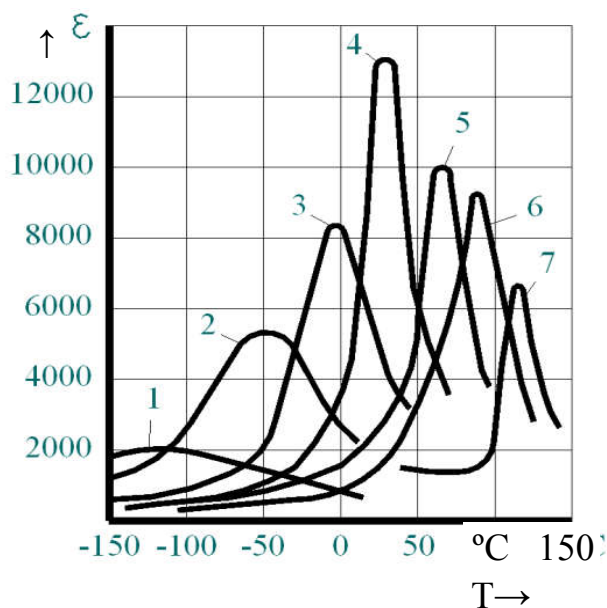


Рисунок 3.1 – Графики зависимости ϵ твёрдых растворов $\text{BaTiO}_3 + \text{BaZrO}_3$ от температуры при $f=1$ кГц:
 1 – 60 % BaTiO_3 ; 2 – 70 %; 3 – 75 %;
 4 – 80 %; 5 – 85 %; 6 – 90 %; 7 – 100 %

Одним из важнейших методов получения оптимальных свойств в заданном температурном интервале является использование твёрдых растворов и смесей различных кристаллов. Изменением концентрации компонентов в твёрдом растворе можно регулировать значения диэлектрической проницаемости, смещать температуру Кюри (рисунок 3.1), изменять нелинейность поляризации и т. д.

В твёрдых растворах, по сравнению с простыми веществами, можно получить более сглаженные температурные зависимости ϵ , что имеет важное значение для производства конденсаторов. В большинстве случаев конденсаторные сегнетокерамические материалы содержат несколько кристаллических фаз. При «раз-

мытом» фазовом переходе нелинейные свойства диэлектриков выражены сравнительно слабо.

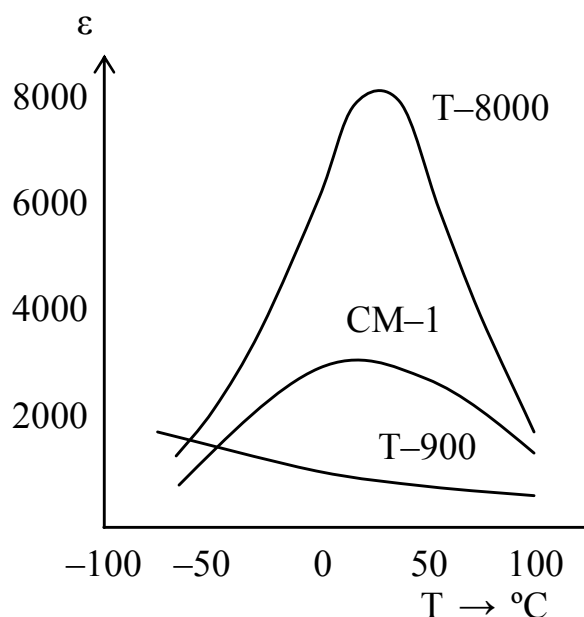


Рисунок 3.2 – Зависимость ϵ конденсаторной сегнетокерамики от температуры

Графики зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от температуры для некоторых сегнетокерамических материалов, применяемых при изготовлении малогабаритных конденсаторов различных типов, приведены на рисунке 3.2.

Материал T-900 ($\epsilon \approx 900$) представляет собой твердый раствор титанатов стронция SrTiO_3 и висмута $\text{Bi}_4\text{TiO}_{12}$. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры выражена слабо, т. к. точка Кюри $t_k = -140^\circ\text{C}$ расположена в области отрицательных температур.

Материал CM-1 (ϵ около 3000) на основе титаната бария с добавкой окислов циркония и висмута, обладает сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Из него изготавливают низковольтные малогабаритные конденсаторы.

Материал T-8000 (ϵ около 8000) для изготовления конденсаторов, в том числе и высоковольтных, работающих в нешироком интервале температур. Представляет собой твердый раствор $\text{BaTiO}_3 + \text{BaZrO}_3$. Отличается высоким значением диэлектриче-

ской проницаемости при комнатной температуре (вблизи точки Кюри).

Материалы для варикондов. Вариконды предназначены для управления параметрами электрических цепей за счёт изменения их ёмкости при воздействии нескольких напряжений, приложенных одновременно и различающихся по значению и частоте.

В простейшем случае им приходится работать при одновременном воздействии постоянного и переменного (синусоидального) электрических полей, причём $E_{\sim} \gg E_{\text{пост}}$.

Одна из основных характеристик варикондов – коэффициент нелинейности K , определяемый как отношение максимального значения диэлектрической проницаемости при некоторой, характерной для данного материала напряжённости электрического поля к начальному значению диэлектрической проницаемости. Численное значение коэффициента нелинейности для различных марок варикондов может быть от 4 до 50.

Нелинейные конденсаторы, обычно в тонкоплёночном исполнении, являются основой разнообразных радиотехнических устройств – параметрических усилителей, низкочастотных усилителей мощности, фазовращателей, умножителей частоты, модуляторов, стабилизаторов напряжения, управляемых фильтров и других устройств. Основной кристаллической фазой в таких материалах являются твёрдые растворы $\text{Ba}(\text{Ti}+\text{Sn})\text{O}_3$ или $\text{Pb}(\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Sn})\text{O}_3$.

Сегнетоэлектрики с ППГ. Благодаря диэлектрическому гистерезису сегнетоэлектрики можно применять для запоминания информации. Здесь необходим материал с возможно более прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), что характерно, например, для монокристаллов триглицинсульфата – ТГЦ – $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

В отсутствие внешнего поля сегнетоэлектрик с ППГ имеет два устойчивых состояния, соответствующих различным направлениям остаточной электрической индукции. Одно из этих состояний в запоминающей ячейке означает хранение единицы, а другое – хранение нуля. Подавая внешнее напряжение различной полярности, сегнетоэлектрик можно переводить из одного состояния в другое. На этом основаны запись, считывание и

стирание информации. Считывание информации можно осуществить без её разрушения, например, оптическим методом или измерением сопротивления тонкой полупроводниковой плёнки, нанесенной на поверхности сегнетоэлектрика. Время переключения ячейки из сегнетоэлектрического монокристалла зависит от его размера и при толщине в несколько десятых долей миллиметра составляет несколько микросекунд.

В сегнетокерамике процесс переполяризации в отдельных зёрнах происходит независимо, и время прорастания доменов определяется размерами зёрен, которые можно уменьшить до нескольких микрометров. В этом случае быстродействие выше, чем в монокристаллах, хотя прямоугольность петли гистерезиса ухудшается.

3.3 Электрооптические кристаллы

Кристаллы ряда сегнето- и антисегнетоэлектриков обладают ярко выраженным электрооптическим эффектом, под которым понимают изменение показателя преломления среды, вызванное внешним статическим электрическим полем. Если изменение показателя преломления пропорционально первой степени напряжённости, то электрооптический эффект называют линейным (или эффектом Поккельса). Если же это изменение пропорционально квадрату напряжённости поля, то электрооптический эффект называют квадратичным (или эффектом Керра).

Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов используются для модуляции лазерного излучения. Разнообразные конструкции электрооптических модуляторов света созданы на базе кристаллов ниобата лития LiNbO_3 , дигидрофосфата калия KH_2PO_4 и его дейтерированного аналога KD_2PO_4 (дидейтеро-фосфат калия). Весьма перспективно применение в качестве электрооптического материала прозрачной сегнетокерамики системы ЦТСЛ – твёрдые растворы цирконата-титаната свинца с окисью лантана.

Электрооптический эффект усиливается с приближением температуры сегнетоэлектрика к точке Кюри. Здесь возможна эффективная модуляция света небольшими напряжениями.

Материалы нелинейной оптики. При воздействии мощных световых пучков, создаваемых с помощью лазеров, во многих

сегнето- и антисегнетоэлектриках проявляются нелинейные оптические эффекты, в основе которых лежит зависимость показателя преломления от напряжённости поля самой световой волны. Нелинейность оптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов позволяет осуществить генерацию гармоник лазерного излучения, смешение и преобразование частот оптических сигналов. Большой практический интерес представляет преобразование инфракрасного излучения лазеров (обычно с $\lambda = 1,06$ мкм) в видимый свет. Высокую эффективность такого преобразования обеспечивают кристаллы KN_2PO_4 (дигидрофосфат калия), LiNbO_3 (ниобат лития), LiIO_3 (йодат лития), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (барий-натриевый ниобат, «банан») и др.

3.4 Пьезоэлектрики

К пьезоэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженными пьезоэлектрическими эффектами. **Прямым** пьезоэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений. Это изменение может быть продольным и поперечным; возникающий на каждой из поверхностей диэлектрика электрический заряд строго пропорционален механическому усилию. При **обратном** пьезоэлектрическом эффекте происходит изменение размеров диэлектрика под действием электрического поля. Пьезоэлектричество было открыто братьями Кюри в 1880 г.

Пьезоэффекты наблюдаются лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т. е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо сильнополярные диэлектрики. Вторым необходимым условием существования пьезоэффекта является отсутствие центра симметрии в структуре диэлектрика. В противном случае деформация вызывает симметричное смещение положительных и отрицательных зарядов, и электрический момент не возникает. Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным сопротивлением. В достаточно проводящих средах пьезоэлектрическая поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Поскольку любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, все применения пьезоэффекта связаны с переменными быстропротекающими процессами.

Известно более тысячи веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, в том числе все сегнетоэлектрики, однако практически применяют ограниченный круг материалов. Важнейшим пьезоэлектриком является монокристаллический кварц, крупные прозрачные кристаллы которого называют «горный хрусталь».

Плоскопараллельная полированная кварцевая пластинка с электродами и держателем представляет собой пьезоэлектрический резонатор, т. е. является колебательным контуром. Резонансная частота колебаний зависит от толщины пластины и направления кристаллографического среза. Преимуществами кварцевых резонаторов являются малый $\text{tg}\delta$ и высокая механическая добротность (т. е. очень малые механические потери). В лучших кристаллах кварца механическая добротность может составлять 10^6 – 10^7 . Это обеспечивает высокую частотную избирательность кварцевых резонаторов. Если в таком резонаторе возбудить колебания на резонансной частоте, то их затухание будет происходить в течение длительного времени. Кварцевый пьезоэлемент, вставленный в схему электрического генератора, навязывает ему собственную резонансную частоту.

Благодаря высокой добротности кварцевые резонаторы используются в качестве фильтров с высокой избирательной способностью, а также для стабилизации и эталонирования частоты генераторов (например, в радиолокационных станциях, в электронных часах и т. п.). Ввиду ограниченных запасов природного кварца основные потребности пьезотехники удовлетворяют искусственно выращиваемыми кристаллами.

Помимо кварца в различных пьезопреобразователях применяют кристаллы сульфата лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония, а также ниобат и танталат лития, которые превосходят кварц по добротности в диапазоне высоких частот и СВЧ. Для придания пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 переводят в монокристаллическое состояние путём отжига в сильном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.

Наиболее широкое применение в качестве пьезоэлектрического материала находит сегнетоэлектрическая **пьезокерамика**.

В обычном состоянии сегнетокерамика не проявляет пьезоактивности, поскольку является изотропной средой вследствие хаотического расположения отдельных кристаллических зёрен и деления их на домены с различным направлением спонтанной поляризованности. Однако, если подвергнуть сегнетокерамику воздействию сильного электрического поля, то поляризованность доменов получит преимущественную ориентацию в одном направлении. После снятия поля сохраняется устойчивая остаточная поляризованность, материал становится текстурованным.

По своим свойствам поляризованный сегнетокерамический образец близок к однодоменному кристаллу и обладает высокой пьезоактивностью.

Основным материалом для изготовления пьезокерамических элементов являются твёрдые растворы $\text{PbZrO}_3 + \text{PbTiO}_3$ (цирконат-титанат свинца или сокращенно ЦТС). Эта керамика широко используется для создания мощных ультразвуковых излучателей в широком диапазоне частот для целей гидроакустики, дефектоскопии, механической обработки материалов.

Такие ультразвуковые генераторы применяются также в химической промышленности для ускорения различных процессов (эмульсификаторы, полимеризаторы, стерилизаторы и т. п.) и в полупроводниковой технологии для эффективной отмывки и обезжиривания полупроводниковых пластин с помощью ультразвуковой ванны.

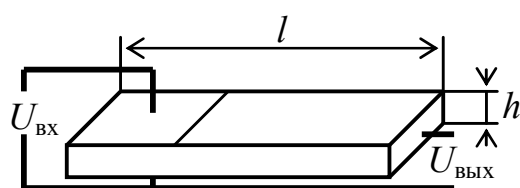


Рисунок 3.3 – Схема высоковольтного пьезоэлектрического трансформатора

Из пьезокерамики делают малогабаритные микрофоны, телефоны, громкоговорители (высокочастотные), детонаторы (для оружия), различные устройства поджига в газовых системах. Пьезокерамические элементы можно использовать в качестве датчиков давлений, деформаций, ускорений и вибраций. Двой-

ное преобразование энергии (электрической в механическую и наоборот) положено в основу работы пьезорезонансных фильтров, линий задержки и пьезотрансформаторов.

Пьезотрансформаторы предназначены для получения высокого напряжения. Их обычно выполняют в виде пластины или бруска, одна половина которого (возбудитель колебаний) поляризуется по толщине, а другая половина (генератор) – по длине бруска (рисунок 3.3). Переменное электрическое поле, подводимое к зажимам возбудителя, вызывает резонансные механические колебания по длине бруска. В свою очередь, механические колебания, возникающие в генераторной части, приводят к появлению выходного электрического напряжения. Трансформаторы могут быть изготовлены для работы в на частоте 10–500 кГц. На более высоких частотах их размеры оказываются слишком малыми, а на низких – большими. Коэффициент трансформации напряжения, пропорциональный отношению l/h , может достигать значений 50 и более. Пьезокерамические трансформаторы используют в схемах питания электронно-лучевых трубок, газоразрядных приборов, счётчиков Гейгера и для генерирования высоковольтных импульсов. Преимуществами таких источников питания являются отсутствие магнитного поля, простота и надёжность конструкции, малая масса и габариты.

Кроме керамики ЦТС для изготовления различных пьезоэлектрических преобразователей применяют керамические материалы на основе твёрдых растворов $\text{BaNb}_2\text{O}_6+\text{PbNb}_2\text{O}_6$ и $\text{NaNbO}_3+\text{KNbO}_3$. Последние разработаны специально для высокочастотных преобразователей (10–40 МГц).

3.5 Пироэлектрики

К **пироэлектрикам** относят диэлектрики, обладающие сильной зависимостью спонтанной поляризованности от температуры.

Каждый участок пироэлектрика можно представить как конденсатор ёмкостью C (пропорциональной диэлектрической проницаемости ϵ), в котором при напряжении U запасена энергия $W_c = CU^2/2$. При нагреве ϵ и ёмкость C резко уменьшаются, а энергия не может измениться мгновенно, поэтому создаётся импульс напряжения.

Пироэлектрическими свойствами обладают некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин, сульфат лития) и все сегнетоэлектрические материалы в монокристаллическом состоянии, для которого характерна одинаковая ориентация спонтанной поляризованности всех доменов. Значительный пироэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приёмников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения.

Специфическим свойством пироэлектрических фотоприёмников является отсутствие избирательности по спектру излучения. Существенное преимущество их состоит в том, что они не требуют охлаждения при детектировании излучения даже в далекой инфракрасной области спектра. Они обладают достаточно высоким быстродействием (способны работать в частотном интервале до 10 МГц), однако по чувствительности уступают полупроводниковым фотоприёмникам.

Максимальное проявление пироэлектрического эффекта наблюдают в сегнетоэлектриках с точкой Кюри, близкой к комнатной температуре. К их числу относятся кристаллы ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и триглицинсульфата. Повышенной чувствительностью на высоких частотах характеризуются кристаллы ниобата LiNbO_3 и танталата LiTaO_3 лития. Пиро- и пьезоэлектрические свойства обнаружены у некоторых полимеров, в частности, у поляризованных плёнок поливинилденфторида и поливинилденхлорида, отличающихся простотой технологии изготовления, невысокой стоимостью и малой инерционностью пироэффекта на высоких частотах.

3.6 Электреты

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, т. е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита, способным создавать электрическое поле в окружающем пространстве в течение многих месяцев и даже лет. К сожалению, время жизни электретов быстро уменьшается с повышением температуры и влажности окружающей среды. Термин электрет был предложен в 1896 г. английским физиком Хевисайдом, а первые образцы электретов

были изготовлены японским исследователем Егучи из охлажденного в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков: пальмового воска и канифоли в 1922 г.

Большой интерес представляют **фотоэлектреты** из материалов, у которых под воздействием света появляется электропроводность (сера, сульфид кадмия и др.). Фотоэлектреты могут длительно сохранять заряды в темноте и быстро разряжаются при освещении.

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или полимерной плёнки из полиэтилентерефталата, поликарбоната, полиметилметакрилата и др. В условиях повышенной влажности наиболее стабильны электреты из политетрафторэтилена.

Электреты могут быть использованы для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности, электрометров, в клавишах вычислительных машин, в электрофотографии и во многих других случаях.

3.7 Материалы для твёрдотельных лазеров

Лазер представляет собой источник оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии.

Рабочее тело лазера изготавливают, как правило, в виде цилиндрического стержня, торцевые поверхности которого обрабатываются с высокой степенью точности. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона; при этом матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера. Оптический резонатор выполняют в виде двух плоскопараллельных зеркал. Одно из них полупрозрачно для вывода излучения из активного элемента. Для возбуждения активных ионов используется оптическая накачка с помощью мощных газоразрядных ламп.

Одним из наиболее освоенных материалов лазерной техники является рубин. Именно на рубине в 1960 г. был создан первый

твердотельный лазер. Рубинами называют кристаллы α -корунда (Al_2O_3), в которых часть ионов алюминия замещена ионами хрома.

Искусственные кристаллы рубина обычно выращивают в печах по методу Вернейля, при котором тщательно размельченный порошок оксида алюминия с добавкой Cr_2O_3 медленно падает в пламя водородно-кислородной горелки. Отдельные частички порошка, проходя через пламя, расплавляются и затем кристаллизуются на затравочном кристалле, помещенном вне пламени. Полученную заготовку отжигают, а потом обрабатывают, придавая ей необходимые форму и размеры. Высококачественные кристаллы рубина могут быть получены и методом вытягивания из расплава.

Важнейшим материалом лазерной техники является иттрий-алюминиевый гранат, в кристаллической решётке которого часть ионов иттрия замещена ионами неодима (сокращенная форма записи YAG: Nd^{3+}). Низкая пороговая энергия возбуждения при комнатной температуре, высокая механическая прочность и хорошая теплопроводность дают возможность применять этот материал в лазерах, работающих в непрерывном и высокочастотном режимах.

Поскольку в спектре YAG: Nd^{3+} отсутствуют широкие полосы поглощения, то для увеличения эффективности оптической накачки обычно используют эффект **сенсibilизации**. В качестве сенсibilизатора вводят ионы Cr^{3+} . Энергия накачки, поглощенная в широких полосах сенсibilизирующего иона Cr^{3+} , резонансным безызлучательным путём передается активным ионам Nd^{3+} . Сенсibilизация позволяет повысить коэффициент полезного действия до 5–7 % и довести мощность в непрерывном режиме генерации до сотен ватт.

По мощности излучения и значению коэффициента полезного действия лазеры $\text{YAG: Nd}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ конкурируют с мощными лазерами на углекислом газе, отличаясь от последних значительно меньшими габаритами и более удобной для практического применения длиной волны излучения.

В настоящее время для твердотельных лазеров широко используют гадолиний-галлиевые гранаты (GGG), а также гадолиний-скандий-галлиевые (GSGG) и иттрий-скандий-галлиевые

(YSGG). Активирование осуществляют неодимом ($\lambda = 1,06$ мкм) или европием ($\lambda = 2,79$ мкм). Находят применение также другие высокотемпературные соединения: алюминаты (например $YAlO_3$), молибдаты (например $NaLa(MoO_4)_2$), вольфраматы (например шеелит $CaWO_4$), флюорит CaF_2 , а также оксидные и фтор-бериллатные стёкла.

Лазеры находят применение в системах оптической локации, в телевидении, голографии, информационно-измерительной технике и в медицине. С их помощью осуществляется дальняя космическая связь. Широкое распространение получила лазерная обработка оптически непрозрачных материалов: импульсная сварка, плавление, пайка, отжиг, сверление отверстий, резание и др.

3.8 Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами (ЖК) называют вещества, молекулы которых обладают подвижностью при сохранении упорядоченной структуры. Для них характерна зависимость оптических свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). Эта зависимость открывает богатые возможности при изготовлении индикаторных устройств различного назначения.

Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Ф. Рейнитцером. Однако широкое практическое применение эти вещества нашли сравнительно недавно. Специфика ЖК заключается в ограниченном температурном интервале существования мезофазы (т. е. жидкокристаллического состояния).

Жидкокристаллическое состояние образуют в основном органические соединения с удлинённой палочкообразной формой молекул. Значительную часть ЖК составляют соединения ароматического ряда, т. е. соединения, молекулы которых содержат бензольные кольца. По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические.

Смектическая фаза отличается слоистым строением. Из-за высокой вязкости, смектические ЖК не нашли широкого применения.

В **нематической** фазе длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления, называемого нематическим директором. Для получения цветных изображений в ЖК вводят молекулы красителя, которые также имеют удлиненную палочкообразную форму. Область применения нематических жидких кристаллов – индикаторные устройства. К таким устройствам относятся дисплеи, крупноформатные табло, цифровые индикаторы для микрокомпьютеров, циферблаты электронных часов и цифровых измерительных приборов. Основными преимуществами таких индикаторов являются: хороший контраст при ярком освещении; низкая потребляемая мощность; совместимость с интегральными схемами по рабочим параметрам и конструктивному исполнению; сравнительная простота изготовления и низкая стоимость.

Холестерическая фаза на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся её структура дополнительно закручена вокруг оси винта, перпендикулярной молекулярным осям. Шаг винтовой спирали сильно зависит от внешних воздействий. При увеличении температуры спираль развивается, увеличивается расстояние между молекулярными слоями и, соответственно длина волны отражаемого света, который смещается в красную область. Изменение цвета жидкого кристалла при изменении температуры называют **термохромным** эффектом.

В результате получается цветовой термометр, который нашел различные применения. С помощью жидкокристаллических индикаторов можно зарегистрировать изменения температуры в тысячные доли градуса. Цветовые термоиндикаторы с успехом применяются для целей технической и медицинской диагностики. Они позволяют очень просто получить цветовую картину теплового поля. Этот же принцип используется для визуализации инфракрасного излучения и полей СВЧ.

В жидких кристаллах для индикации используется окружающий свет, благодаря чему их потребляемая мощность значительно меньше, чем в других индикаторных устройствах, и составляет 10^{-4} – 10^{-6} Вт/см². Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и пленочных электролюминофорах и в газоразрядных индикаторах. Недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие.

4 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Проводниками электрического тока могут служить твёрдые тела, жидкости, а также ионизированные газы – плазма.

Твёрдыми проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода. К **жидким** проводникам относятся расплавленные металлы, расплавленные химические соединения (в частности оксиды и соли), а также электролиты – водные растворы солей, кислот и щелочей и органических соединений.

Как правило, температура плавления металлов высока, за исключением ртути, у которой она составляет минус 38,9 °С; поэтому при комнатной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть применена только ртуть. Температуру плавления ниже 100 °С имеют галлий, натрий, калий, рубидий и цезий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах.

Механизм прохождения тока по металлам в твёрдом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной электропроводностью или проводниками **первого** рода. Электролитами, или проводниками **второго** рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом вместе с электрическими зарядами ионов и/или молионов, в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза. Все газы и пары, в том числе и пары металлов, при низких напряжённостях электрического поля не являются проводниками, но ионизированный газ представляет собой особую проводящую среду, называемую **плазмой**.

В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируют по различным признакам. В пособии проводниковые материалы подразделяются на следующие группы:

- 1 Металлы высокой электропроводности.
- 2 Различные металлы.
- 3 Сплавы высокого сопротивления.

- 4 Сплавы различного назначения.
- 5 Сверхпроводниковые материалы.
- 6 Неметаллические электропроводящие материалы.

4.1 Классическая и волновая модели электропроводности металлов

Для объяснения механизма продвижения электронов по металлу раньше использовали **классическую** теорию идеального электронного газа, а в настоящее время применяют **квантовую** теорию взаимодействия электронов с атомами вещества.

По представлениям **классической** электронной теории металл выглядит как совокупность положительно заряженных шариков-ионов, промежутки между которыми заполнены электронным газом, состоящим из свободных коллективизированных электронов (см. рисунок 4.1, *a*). Электронный газ считается идеальным, а значение средней кинетической энергии свободных электронов – пропорциональным температуре. При температуре 0 К свободные электроны неподвижны, а при увеличении температуры они приходят в состояние непрерывного хаотического движения (это показано пунктирными стрелками). По грубым оценкам средняя скорость электронов при комнатной температуре должна быть около 100 км/с.

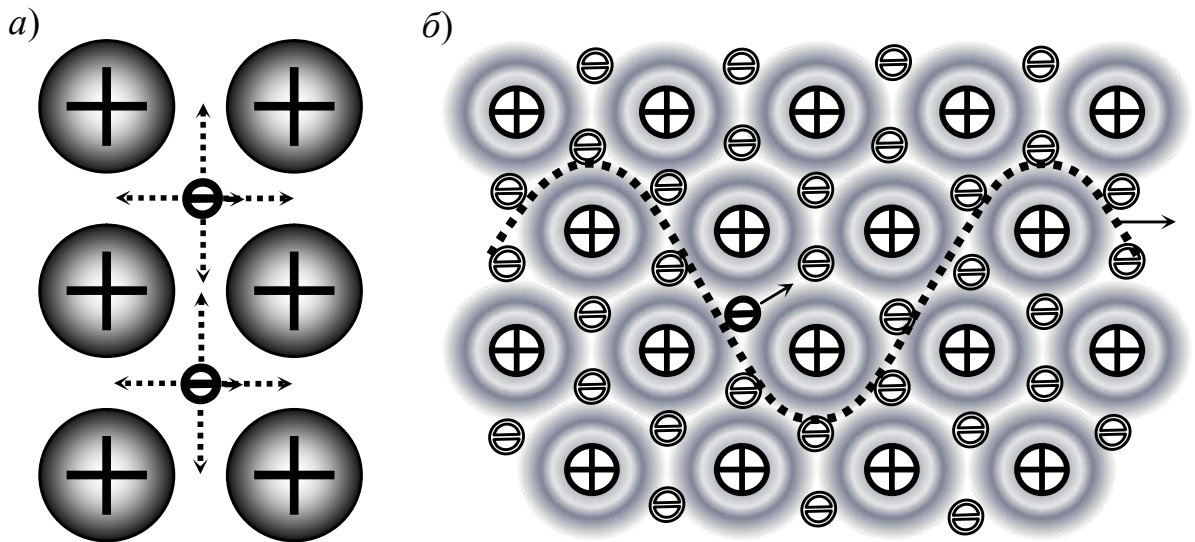


Рисунок 4.1 – Схемы для пояснения механизма протекания тока по материалу металлического проводника в соответствии с классическими (*a*) и волновыми (*b*) представлениями об электроне

Под действием электрического напряжения электроны получают некоторую добавочную скорость направленного движения, и в проводнике возникает электрический ток. Электроны движутся с ускорением, при этом они периодически сталкиваются с ионами, отдавая накопленную энергию. Плотности тока 1 А/мм^2 в меди соответствует средняя скорость дрейфа электронов $0,6 \text{ мм/с}$. При столкновениях с ионами кристаллической решётки, электроны выравнивают температуру металла, этим обеспечивается его высокая теплопроводность (подробнее о классической теории электропроводности в учебнике [1, с. 28 – 31]).

Классическая модель электропроводности металлов проста и наглядна, однако не учитывает волновых свойств электронов; классическая теория не в состоянии объяснить ряд физических явлений, в частности явление **сверхпроводимости**.

Квантовая теория электропроводности металла предполагает распределение валентных электронов по энергетическим уровням в соответствии с **принципом Паули**, по которому в квантовой системе две (или более) тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Множество энергетических уровней, разрешённых для электронов в спокойном состоянии, создаёт валентную зону; максимальный уровень энергии, который может иметь электрон в валентной зоне данного материала при 0 К , называют **уровнем Ферми**; в типичных случаях он составляет $3\text{--}15 \text{ эВ}$. Электроны нижних энергетических уровней в электропроводности не участвуют, электрический заряд переносят только «быстрые» электроны верхних энергетических уровней, количество которых составляет доли процента (подробнее в учебнике [1, с. 31–34]). На рисунке 4.1, б медленные электроны показаны бледными, а быстрый электрон – жирным. С точки зрения корпускулярно волнового дуализма движение свободных электронов в металле рассматривают как распространение плоских электронных волн, длина и частота которых определяются соотношением де Бройля. Волна де Бройля интерпретируется как волна вероятности, она условно изображена на рисунке 4.1, б. В строго периодическом электростатическом поле идеальной кристаллической решётки при 0 К электронная волна должна распространяться без затухания и отражения, другими словами,

поток электронов должен проходить через идеальный металл без потери энергии и рассеивания. В реальных условиях, из-за тепловых колебаний ионов и флуктуации поля, электроны во время движения теряют часть энергии, передавая её кристаллической решётке в виде квантов упругих колебаний – **фононов** – отчего движение электронов замедляется, а металл нагревается.

Сверхпроводимость – это движение электронов без потери энергии. Сверхпроводимость возможна, если в энергетическом спектре проводника между валентной и свободной зонами существует очень узкая запретная зона – **энергетическая щель** – ширина которой оценивается в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} эВ. Явление сверхпроводимости объяснили в 1957 г. Л. Купер, Д. Бардин и Д. Шриффер (теория БКШ, Нобелевская премия 1972 г.). Электроны, имеющие противоположные направления импульса и спина, энергия которых близка к уровню Ферми, связываются в пары, называемые «**куперовскими**». Грубая оценка показывает, что в такие пары объединяются около 10^{-4} от общего числа электронов. Пары постоянно распадаются и вновь создаются, но в целом энергия электронов при объединении снижается, и они образуют так называемый «электронный конденсат». Получая некоторый избыток энергии – фонон – электроны куперовской пары периодически обмениваются им, используя кристаллическую решётку как посредника. Под действием электрического поля куперовская пара электронов может передвигаться без потерь энергии. При взаимодействии с кристаллической решёткой один электрон отдаёт фонон, а другой его тут же забирает без потерь, если энергия фонона совпадает с шириной энергетической щели.

4.2 Влияние температуры металла на его электропроводность

При снижении температуры утихают колебания кристаллической решётки, это облегчает прохождение электронов и электропроводность металлических проводников возрастает, а сопротивление уменьшается. Рассмотрим график типичной зависимости удельного электрического сопротивления проводника от температуры на примере меди (рисунок 4.2). В широком диапазоне температур увеличение сопротивления пропорционально

увеличению температуры, на графике это выглядит как прямолинейный наклонный участок.

Рост сопротивления представляет собой повышение рассеяния электронов из-за усиления тепловых колебаний ионов и связанной с ними флуктуации электростатического поля кристаллической решётки. Относительное изменение удельного электрического сопротивления при изменении температуры на один градус Кельвина называют **температурным коэффициентом** удельного электрического сопротивления; обозначают как $TK\rho$ или α_ρ , у меди $\alpha_\rho = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для большинства металлов $TK\rho$ составляет несколько тысячных долей на кельвин; от $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у ртути, до $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у никеля.

В пределах прямолинейного участка температурной характеристики справедливо соотношение

$$\rho_2 = \rho_1[1 + \alpha_\rho(T_2 - T_1)],$$

где ρ_1 и ρ_2 – значения удельных электрических сопротивлений, соответствующих значениям температуры T_1 и T_2 ;

α_ρ – температурный коэффициент удельного электрического сопротивления.

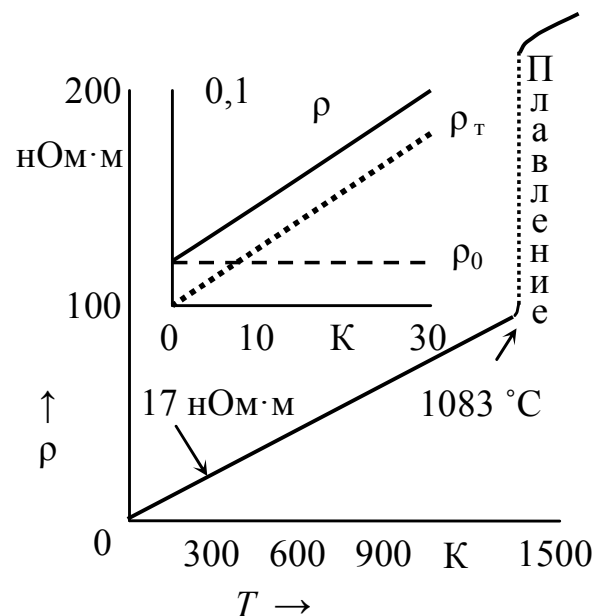


Рисунок 4.2 – Зависимость удельного электрического сопротивления меди ρ от температуры

В особо чистых металлах при сверхнизких температурах наблюдается **криопроводимость**, при этом сопротивление стремится к значению ρ_0 , называемому остаточным сопротивлением (этот участок показан на рисунке 4.2 в увеличенном виде). Остаточное сопротивление обусловленное примесями и дефектами структуры, в тысячи раз ниже, чем сопротивление при комнатной температуре. Правило Матиссена позволяет представить удельное электрическое сопротивление проводника ρ как сумму тепловой составляющей ρ_T и остаточного сопротивления ρ_0 ,

$$\rho = \rho_T + \rho_0,$$

где ρ_T – тепловая составляющая удельного электрического сопротивления;

ρ_0 – остаточное удельное электрическое сопротивление.

Тепловая составляющая сопротивления ρ_T растёт пропорционально значению температуры, на рисунке 4.2 она показана прямой наклонной линией. Остаточное сопротивление практически не зависит от температуры (на рисунке ρ_0 – горизонтальная линия). У некоторых металлов в области сверхнизких температур, ниже 10 К, возможна скачкообразная потеря сопротивления – сверхпроводимость. Металлическую медь в сверхпроводящее состояние перевести не смогли, однако оксид меди является основой купратных сверхпроводников.

В правой части графика, при температурах, близких к плавлению, также возможно нарушение линейности, особенно у ферромагнитных материалов. Это связано с перегруппировками электронов в оболочках и изменением формы кристаллов, т. е. представляет собой проявление полиморфизма.

При плавлении меди, в результате уменьшения плотности и нарушения кристаллического порядка, её удельное сопротивление возрастает в 2,4 раза. Для большинства металлов такое увеличение происходит в пределах от 1,5 до 3 раз; исключение составляют галлий и висмут, плотность которых при плавлении возрастает, а удельное электрическое сопротивление уменьшается.

4.3 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов

Примеси снижают электропроводность в любом случае, даже если электропроводность металла примеси выше, чем у основного металла; это вызвано нарушением правильности структуры. Степень снижения электропроводности зависит от количества и состава примеси. Если ввести в медь серебро в количестве 0,5 %, то её электропроводность уменьшится на 1 %. Добавка в медь такого же количества кадмия снизит её электропроводность на 2 %, а цинка – на 5 %.

Примеси других элементов влияют на электропроводность гораздо заметнее. Для снижения электропроводности меди вдвое достаточно присутствие любой из перечисленных добавок: 1,2 % никеля; 1,1 % олова; 0,8 % алюминия; 0,4 % бериллия; 0,2 % железа или кремния; 0,1 % фосфора. Экспериментально установлено, что при малом содержании примесей удельное сопротивление металла возрастает пропорционально увеличению количества атомов каждой из примесей, таким образом эффекты от влияния нескольких различных примесей складываются.

Собственные дефекты структуры металла – вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зёрен – также увеличивают его удельное электрическое сопротивление.

Для оценки химической чистоты и структурного совершенства металлов используют значение остаточного сопротивления $\rho_{4,2}$, измеренное при температуре жидкого гелия (4,2 К), а также параметр β , равный отношению значений сопротивления при комнатной температуре (300 К) и при температуре жидкого гелия:

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

Для наиболее чистых металлов, получаемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999 %), параметр β достигает порядка 10^5 .

Заметное влияние на удельное сопротивление металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряжённым состоянием материала. Например, при всестороннем **сжатии** у

большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решётки. При упругом **растяжении** и **кручении** межатомные расстояния увеличиваются, что вызывает возрастание ρ . **Пластическая деформация** и **наклеп** всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов, однако это повышение, даже при значительном наклепе чистых металлов, составляет единицы процентов. **Термическая закалка** приводит к повышению ρ , что связано с перестройкой кристаллической решётки и появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации металлического изделия путём термической обработки (отжига) удельное электрическое сопротивление материала может быть снижено до первоначального значения за счет снятия внутренних напряжений.

4.4 Металлы высокой электропроводности широкого применения

У металлов высокой электропроводности удельное электрическое сопротивление в нормальных условиях не превышает 100 нОм·м. Наиболее распространёнными среди них являются медь, алюминий и железо. Высокой электропроводностью обладают также многие тугоплавкие металлы, большинство драгоценных и ряд других металлов, а также некоторые сплавы, в частности сплавы меди – бронзы и латуни. Температура плавления t , °С, плотность Мг/м^3 и удельное электрическое сопротивление ρ , нОм·м) основных металлов электротехники приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температура плавления, плотность и удельное электрическое сопротивление основных металлов электротехники

Металл	t , °С	Плотность, Мг/м^3	ρ , нОм·м	Металл	t , °С	Плотность, Мг/м^3	ρ , нОм·м
Алюминий	657	2,70	28	Никель	1455	8,90	73
Вольфрам	3380	19,30	55	Олово	232	7,29	120
Железо	1539	7,87	98	Палладий	1554	12,02	110
Золото	1063	19,30	24	Платина	1769	21,43	105
Индий	157	7,31	90	Ртуть	– 38,9	13,55	958
Иридий	2447	22,65	54	Свинец	327	11,40	210
Кадмий	321	8,65	76	Серебро	962	10,49	16
Медь	1083	8,94	17	Хром	1890	7,19	210
Молибден	2623	10,20	57	Цинк	420	7,13	59

Медь

Медь является первым и основным проводниковым материалом. Удельное электрическое сопротивление стандартной меди при комнатной температуре 17,241 нОм·м, что соответствует удельной электропроводности 58 МСм/м. Электропроводность других металлов и сплавов часто оценивают в процентах от электропроводности стандартной меди. Только серебро имеет электропроводность выше, чем медь, однако, оно тяжелее, а главное гораздо дороже. Плотность меди $8,94 \cdot 10^3$ кг/м³, она достаточно прочна; предел прочности мягкой (отожжённой) меди от 260 до 280, а твёрдой – от 360 до 390 МПа.

Медь плавится при температуре 1083 °С, а кипит при 2567 °С.

Химическая стойкость меди достаточно высока. Даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах.

Медь удобно обрабатывать, она легко прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до нескольких микрон (мкм). Медь удобно паять, слабая оксидная плёнка на поверхности меди легко разрушается флюсами, для пайки можно использовать как мягкие, так и твёрдые припои.

Получение меди. Медь получают путём переработки сульфидных руд. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьём медь, предназначенная для электротехнических целей, обязательно проходит электролитическую очистку. Побочный продукт электролиза – шлам – представляет собой ценное сырьё, т. к. содержит драгоценные и редкие металлы. Полученные в процессе электролиза катодные пластины переплавляют в болванки, из которых прокатывают листы или протягивают проволоку.

При холодной протяжке получают твёрдую (твердотянутую) медь, которая маркируется МТ. Благодаря влиянию наклепа твёрдая медь имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение при разрыве, а также твёрдость и упругость при изгибе; проволока из твёрдой меди не-

сколько пружинит. Если же медь подвергнуть отжигу, т. е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получится мягкая (отожжённая) медь, которая маркируется ММ. Мягкая медь сравнительно пластична, обладает малой твёрдостью и небольшой прочностью, но большим относительным удлинением при разрыве и малым удельным сопротивлением. Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления.

Марки меди. В качестве проводникового материала используют медь М1 и М0. Маркировка произведена по содержанию примесей в основном металле (соответственно не более 0,1 % и не более 0,05 %).

Специальные **электровакуумные** сорта меди не содержат кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в вакууме или в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Значительное ухудшение механических свойств меди вызывает водород. При взаимодействии водорода с кислородом, присутствующим в технической меди в виде закиси Cu_2O , образуется вода, разрушительно действующая на медь. После водородного отжига прочность меди может уменьшиться в несколько раз.

Недостатком меди является её подверженность атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных плёнок, которые являются полупроводниками и в контакте с медью образуют выпрямительные элементы. Вследствие односторонней проводимости окисленная медь непригодна для слаботочных контактов. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании, однако прочность сцепления оксидной плёнки с металлом невелика. При высокой температуре в электрической дуге оксид меди разлагается, обнажая металлическую поверхность. Металлическое отслаивание и термическое разложение оксидной плёнки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

Применение меди. Медь применяют в силовой электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов гальванических ванн; медные проволоки и ленты используют в ка-

честве экранов кабелей. Твёрдую медь употребляют в тех случаях, когда нужна особенно высокая механическая прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления контактных проводов, коллекторных пластин. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а прочность не имеет особого значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для гибких шнуров и монтажных проводов).

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали магнетронов и других приборов СВЧ, аноды мощных генераторных ламп, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для покрытия тонкой плёнкой (фольгирования) гетинакса и текстолита, а также применяют в микроэлектронике в виде осаждённых на подложки плёнок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Сплавы меди. Кроме чистой меди в качестве проводниковых материалов применяют сплавы меди с цинком (**латуни**), а также **бронзы** – сплавы меди с другими металлами – оловом, фосфором, бериллием, кадмием и т. д., здесь может присутствовать и цинк. Электропроводность медных сплавов несколько ниже, а механическая прочность и химическая стойкость значительно выше, чем у чистой меди.

В наименовании бронзы присутствует название этого металла, добавка которого в основном определяет её свойства. **Фосфористую** бронзу применяют как припой для пайки меди; **бериллиевую** бронзу особой прочности (до 1350 МПа) применяют для изготовления пружин и пружинящих контактов. Из **кадмиевой** бронзы, электропроводность некоторых марок которой достигает до 95 % от электропроводности меди, изготавливают коллекторные пластины электродвигателей и генераторов, контактные провода электротранспорта и детали других скользящих контактов.

Латуни содержат до 43 % цинка по массе и маркируются по количеству содержащейся в них меди; Л68 и т. п. Латуни прочнее, чем медь, и устойчивее к коррозии, поэтому широко применяют для изготовления штырей и гнезд разъёмных контактов, а также в качестве твёрдого припоя для пайки меди – ПМЦ (припой медно-цинковый).

Алюминий

Алюминий является вторым по значению проводниковым материалом электротехники, важнейшим из лёгких металлов (его плотность $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). Удельное сопротивление электротехнического алюминия $28 \text{ нОм} \cdot \text{м}$, что в 1,63 раза больше, чем у меди. Однако, если сделать из 1 кг алюминия и из 1 кг меди провода одинаковой длины, площадь сечения алюминиевого провода будет в 3,3 раза больше, а сопротивление в 2 раза меньше, чем у медного. Это позволяет считать, что электропроводность у килограмма алюминия в 2 раза выше, чем у меди. Стоит алюминий гораздо дешевле меди, это делает его самым выгодным проводниковым материалом и стимулирует замену меди алюминием, несмотря на его недостатки – малую прочность (предел прочности мягкого алюминия достигает 80, а твёрдого – до 160 МПа), а также ломкость и химическую активность.

Алюминий – металл серебристо-белого цвета, его поверхность покрыта прочной плёнкой оксида Al_2O_3 , которая является полупроводником *n*-типа, а по удельному сопротивлению близка к диэлектрикам. Эта плёнка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, а также делает невозможной пайку алюминия обычными методами. Для разрушения оксидной плёнки при пайке алюминия применяют специальные припои и флюсы, а также вибрацию жала паяльника с частотой ультразвука под слоем расплавленного припоя.

Оксидная изоляция прочна механически и нагревостойка. Температура плавления алюминия равна $657 \text{ }^\circ\text{C}$, а оксидной плёнки – около $2050 \text{ }^\circ\text{C}$. Слой оксида толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение около 100 В. Плотные оксидные слои на поверхности алюминиевой фольги или провода получают с помощью электрохимической обработки (анодирования). Такая изоляция широко применяется в оксидных (электролитических) конденсаторах. Из анодированных алюминиевых проводов и шин, без применения дополнительной межвитковой изоляции, изготавливают различные обмотки, отличающиеся высокой нагревостойкостью.

Важнейшее значение имеет контакт алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС, вследствие чего алюминиевый проводник разрушается, превращаясь в белый порошок оксида. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают изоляцией и пропитывают лаком, и т. п.).

Алюминий широко распространён в природе. Его получают электролизом глинозёма Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при $950\text{ }^\circ\text{C}$. Прокатку, протяжку и отжиг алюминия производят по технологиям, аналогичным соответствующим операциям для меди. Из алюминия высокой чистоты можно прокатать очень тонкую (6–7 мкм) фольгу.

Марки алюминия. Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5 % примесей. Проволока из алюминия АЕ, отожжённая при температуре $350 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$, обладает при $20\text{ }^\circ\text{C}$ удельным сопротивлением не более 0,029 мОм·м при прочности 90 МПа. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03 % примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, используемой в качестве обкладок и для изготовления корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001 %, его используют для плакирования (покрытия тонким слоем) проводов из алюминия марки АЕ с целью придать им особую стойкость к коррозии.

С целью упрочнения в алюминий добавляют до 0,5 % магния, до 0,7 % кремния и до 0,3 % железа, при этом получают сплав под названием **альдрей**. За счёт образования мелкодисперсного соединения Mg_2Si прочность альдрея достигает 350 МПа при $\rho = 31,7\text{ нОм}\cdot\text{м}$.

Железо и проводниковый биметалл

Удельное сопротивление технически чистого железа 98 нОм·м, а у сталей и чугунов (сплавов железа с углеродом) ещё выше. Приблизительно считают, что электропроводность стальных проводов в 7 раз меньше, чем медных и в 4 раза меньше, чем алюминиевых при той же площади сечения. Однако меха-

ническая прочность железа высока (более 700 МПа) и оно дешёво. Железо используют в виде стальных проводов воздушных линий электропередачи малой мощности, элементов заземления и заземляющих проводников, а также железнодорожных и трамвайных рельсов. В ряде случаев удобно применять проводниковый **биметалл**, который представляет собой стальную сердцевину, покрытую слоем меди или алюминия. Его применяют для проводов линий связи, шин распределительных устройств, ножей рубильников и в других местах, где требуется сочетание высокой электропроводности и прочности. В биметалле медь или алюминий защищают железо от окисления; в других случаях, с целью защиты от коррозии, железо покрывают цинком или другими металлами. Цинк не только не допускает кислород к железу, но и осуществляет электрохимическую защиту. Даже если на цинковом покрытии есть царапины, железо не будет окисляться до тех пор, пока не окислится весь цинк.

4.5 Различные металлы и их применение

Тугоплавкие металлы К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления выше, чем у железа. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных; эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена только в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде тугоплавкие металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии — прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике применяют различные технологии обработки чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. В электротехнике и электронике нашли широкое применение вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром и рений.

Вольфрам — очень тяжелый, твёрдый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления (3380 °С). Для него характерна высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зёрнами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются.

В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру; (этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей). При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, то есть укрупнение зёрен. Для замедления этого процесса в вольфрам добавляют оксид тория Th_2O_3 , который образует прослойки между зёрнами и вследствие этого препятствует росту кристаллов. Для повышения устойчивости формы раскалённых вольфрамовых нитей в них добавляют оксиды кремния, алюминия, кальция.

Из вольфрама изготавливают нити накаливания осветительных ламп и многие детали электровакуумной техники; его используют в мощных электрических контактах в композиции с медью или серебром, а также в качестве электрода при аргонодуговой сварке.

Молибден (температура плавления 2623 °С) отличается пластичностью. Для улучшения структуры и повышения механической прочности в молибден вводят оксиды кремния, тория и другие присадки. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряжённым тепловым режимом.

Молибден используется также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут устойчиво работать при температурах 1700 °С, при которых процессы рекристаллизации ещё слабо выражены.

Тантал (3014 °С) легко поглощает газы, становясь при этом хрупким, поэтому требует спекания в вакууме. Благодаря высокой пластичности из тантала легко вытянуть тонкую проволоку и прокатать фольгу. Из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и другие детали. Тантал используют в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких плёнок различных веществ. Тонкие плёнки тантала напыляют на диэлектрик при производстве резисторов.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкоплёночные конденсаторы с изоляцией из оксида тантала

Ta₂O₅. Благодаря большому значению диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 25$) такие конденсаторы обладают большой удельной ёмкостью.

Ниобий (2477 °С) по свойствам близок к танталу, высокопластичен и хорошо поглощает газы. Конструктивные детали из ниобия одновременно поддерживают вакуум в электровакуумных приборах.

У ниобия небольшая работа выхода электрона, поэтому из него изготавливают катоды прямого накала мощных генераторных ламп.

Ниобий отличается наивысшей температурой сверхпроводимости. Интерметаллиды ниобия используют как сверхпроводящие материалы, а ниобаты бария, натрия и других металлов – в акусто- и оптоэлектронике как лазерные материалы.

Хром (1890 °С) – весьма распространённый элемент, благодаря стойкости к окислению он используется для защитного покрытия изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитическим путём, либо с помощью насыщения хромом поверхностных слоёв стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термопар, конструкционных нержавеющих, жаропрочных сталей и магнитных материалов. Из тонких плёнок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов.

Рений (3180 °С) – один из редких и очень тяжелых металлов. Он отличается удачным сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники; в атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие плёнки рения используют для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах. Их получают в высоком вакууме путём испарения электронным лучом и осаждения на подложку.

Драгоценные металлы. К драгоценным металлам относят золото, серебро, платину и металлы платиновой группы – палладий, иридий, родий, рутений и осмий. Это наиболее химически стойкие металлы; они встречаются в природе в виде самородков, представляющих в основном смеси этих металлов, а также как примеси присутствуют в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты: золото – 99,998 %; платину – 99,9998 %; серебро – 99,999 %; палладий – 99,94 %.

Золото – высокопластичный блестящий металл жёлтого цвета. В электронной технике золото используют как контактный материал, а также для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ и внутренних поверхностей волноводов. Золото добавляют в полупроводники для повышения рабочей частоты.

Серебро – белый, блестящий металл, с наименьшим удельным электрическим сопротивлением (16 нОм·м). Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоёмкости, 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 при производстве керамических и слюдяных конденсаторов; для этого применяют методы испарения электронным лучом и осаждения в вакууме либо вжигания. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости, с этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек индуктивности.

Платина – белый металл с наибольшей химической стойкостью, прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых плёнок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит ос-

новой для контактных сплавов. Наибольшее применение нашли сплавы платины с иридием. Они не окисляются, имеют высокую твёрдость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надёжность контактов при малых напряжениях и слабых токах.

Платину применяют для изготовления термомпар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600 °С (в паре со сплавом платинородий). Особо тонкие нити из платины диаметром около 0,001 мм для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки «платина – серебро» с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Палладий способен интенсивно поглощать водород. Водород проникает в палладий при сравнительно низкой температуре (от 150 до 300 °С) и избыточном давлении от 0,015 до 0,1 МПа. При нагреве палладия в вакууме в диапазоне температуры от 350 до 500 °С водород вновь выделяется в чистом виде. Твёрдый палладий поглощает более чем 850-кратный объём водорода по отношению к собственному объёму. Выделенный из палладия чистый водород используют в топливных элементах для получения электричества за счёт его окисления кислородом, им также наполняют газоразрядные приборы.

Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве материалов для изготовления слаботочных контактов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении – до 200 МПа, относительное удлинение при разрыве – до 40 %.

Иридий используют для покрытия поверхностей изделий (иридирование), а также в качестве добавки в платину с целью повысить прочность и износостойкость контактов. Из чистого иридия изготавливают тигли для выращивания монокристаллов, ответственные детали контрольно-измерительных приборов.

До 1960 г. международным эталоном метра служил изготовленный из платиноиридиевого сплава брус, находящийся в Международном бюро мер и весов в Севре. На одной из плоскостей

этого бруса нанесены два штриха, на расстоянии 1 м друг от друга.

Родий и рутений, наряду с палладием, используют для защитных покрытий контактов, а родий в сплаве с платиной – для термопар.

Осмий – компонент сверхтвердых и износостойких сплавов с иридием (детали особо точных приборов, прецизионно малые контакты), с вольфрамом и молибденом (катоды термоионных диодов).

Остальные металлы по порядку таблицы Менделеева

Литий применяют в качестве анодов гальванических элементов и аккумуляторов; ЭДС одного литиевого элемента больше 3 В.

Бериллий используют для повышения прочности и упругости меди (бериллиевая бронза). Бериллий слабо поглощает рентгеновское излучение, поэтому из него изготавливают окошки рентгеновских трубок (через которые излучение выходит наружу). Бериллий обладает самой высокой электропроводностью из всех металлов при температуре жидкого азота (77,4 К), однако дорог, дефицитен и сложен в обращении (очень жёсткий и ядовитый).

Пары *натрия* используются в осветительных лампах. Натрий обладает наибольшим отношением электропроводности к плотности; известны попытки делать из него очень лёгкие провода с использованием пластиковой оболочки.

Магний добавляют в алюминий для упрочнения (альдрей и другие сплавы), используют в патронах и смесях для термитной сварки.

Калий применяют для электродов химических источников тока.

Оксид *скандия* применяют в ферритах и искусственных гранатах. Ортофосфат скандия – основа флуоресцирующих составов.

Гидриды *титана* и дисульфид TiS_2 применяют в источниках тока; титанаты – основной компонент конденсаторной керамики.

Марганец используют в манганинах, ферритах, сталях, а также в виде плёнок для защиты от коррозии.

Кобальт используют в качестве составной части многих магнитных и жаростойких сплавов.

Никель – серебристо-белый коррозионно-устойчивый металл. Он широко применяется в электровакуумной технике в качестве материала для арматуры электронных ламп и некоторых типов катодов. Кроме этого никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, в аккумуляторах, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

Цинк используют в качестве электродов гальванических элементов и аккумуляторов и для металлизации бумаги в конденсаторах. Цинком покрывают железо для защиты от коррозии, он входит в состав латуни и припоев для пайки алюминия.

Галлий входит в состав полупроводников и легкоплавких припоев.

Пары *рубидия* используют в разрядных трубках и лампах низкого давления. *Стронций* входит в состав геттеров и эмиссионных покрытий радиоламп. *Иттрий* – компонент сверхпроводниковой керамики; оксид иттрия, активированный *европием*, – красный люминофор цветных телевизоров. Диоксид *циркония* – пьезоэлектрик, в виде монокристаллов (фианит) используется в лазерах.

Кадмий используют в качестве электродов гальванических элементов и аккумуляторов, а также в составе бронз и легкоплавких припоев и для антикоррозионных покрытий.

Индий используют как контактный материал для подключения к кристаллам, акцепторную примесь и составную часть полупроводников, добавку в легкоплавкий припой и легкоплавкие сплавы, применяемые в предохранителях.

Олово входит в состав бронз, оловянно-свинцовых и оловянно-цинковых припоев; оловянную и оловянно-свинцовую фольгу используют в качестве электродов конденсаторов.

Сурьму добавляют в пластины свинцовых аккумуляторов и в припой; она также используется как составная часть полупроводниковых соединений.

Цезий – компонент различных фотокатодов, фотоэлементов, фотоэлектронных умножителей и электронно-лучевых трубок.

Барий в сплаве с алюминием – основа геттеров (газопоглотителей для электронновакуумной техники); титанат бария используют в пьезоэлементах, в малогабаритных конденсаторах и в лазерах.

Лантан – легирующая добавка к алюминиевым, никелевым, кобальтовым сплавам; интерметаллид LaNi_5 применяют в аккумуляторах; окисульфид и алюминат лантана – компоненты люминофоров.

Редкоземельные металлы (неодим, самарий, гадолиний и др.) используют при изготовлении постоянных магнитов, люминофоров, лазерных кристаллов; *прометий* – как источник радиоактивного излучения в миниатюрных атомных батарейках; *диспрозий* в соединении с йодом (DyI_3) – в лампах для уличного освещения.

Гафний применяется в качестве электродов катодных трубок и в газоразрядных трубках высокого давления. Оксид гафния – наилучший материал для изоляции в интегральных микросхемах.

Ртуть используют для изготовления жидких катодов ртутных выпрямителей; контактов датчиков, переключающихся при изменении наклона и давления. Парамии ртути наполняют колбы газоразрядных ламп (ртутных, люминесцентных, ультрафиолетовых).

Таллий – компонент полупроводников.

Свинец используют для оболочек кабелей, прокладываемых в условиях агрессивных воздействий (в шахтах, морской воде и т. п.), пластин аккумуляторов, защиты от радиации, в припоях.

Висмут используют в легкоплавких припоях. Сплавы висмута и марганца идут на изготовление мощных постоянных магнитов.

Торием покрывают вольфрамовые электроды для аргонно-дуговой сварки.

4.6 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин-эффект)

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников – плотность тока максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения в глубь проводника. Это явление получило название **поверхностного эффекта** или **скин-эффекта** (англ. *skin* – кожа). Причина скин-эффекта – воздействие на ток магнитного поля, создаваемого этим током.

При прохождении электрического тока магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причём по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся в неодинаковых условиях. Потокосцепление максимально внутри, на центральной оси и минимально для поверхностных слоёв проводника. При протекании переменного тока, в результате непрерывного изменения его силы, возникает электродвижущая сила (ЭДС) самоиндукции, которая препятствует этому изменению. ЭДС самоиндукции проявляется в виде индуктивного сопротивления, она максимальна на оси проводника и вытесняет ток на поверхность. Таким образом, центральная часть сечения проводника при прохождении по нему переменного тока недоиспользуется, сопротивление провода r_{\sim} больше, чем его сопротивление $r_{\text{п}}$ при постоянном токе. Если проводник плоский и толстый, то график проникновения тока вглубь его сечения описывается экспонентой (рисунок 4.3), если круглый – более сложной формулой.

За **глубину проникновения переменного тока в проводник** принимают расстояние Δ , на котором плотность тока уменьшается в $e \approx 2,72$ раза по отношению к своему значению на поверхности. При этом фигуру, ограниченную экспонентой и координатными осями, условно заменяют прямоугольником той же площади. Плотность тока на глубине Δ составляет 38 % от плотности тока на поверхности, на глубине 2Δ – 13,5 %, а 3Δ – 5 %, однако, для упрощения расчётных формул считают, что до глубины Δ плотность тока такая же, как на поверхности, а глубже – тока нет.

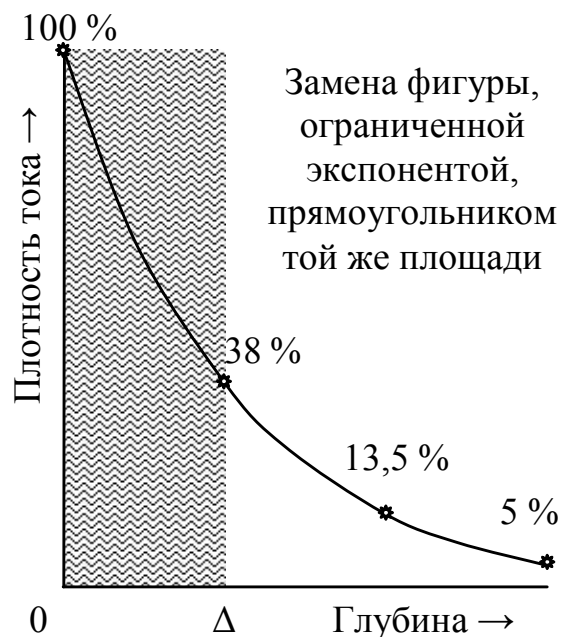


Рисунок 4.3 – Проникновение переменного тока в металл

С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как ЭДС самоиндукции возрастает пропорционально частоте. Степень проявления поверхностного эффекта зависит не только от частоты f , но и от магнитной проницаемости материала провода μ , а также от его удельной электропроводности γ .

Глубина Δ проникновения переменного тока в металл

$$\Delta = 1 / \sqrt{\pi f \mu_0 \mu \gamma},$$

где f – частота переменного тока, Гц;

μ_0 – магнитная постоянная, $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м

μ – относительная магнитная проницаемость;

γ – удельная электропроводность, См/м.

Таблица 4.2 – Глубина проникновения переменных токов в металлы

Частота тока, Гц	В миллиметрах				
	50	400	$3,4 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^5$	10^7
Медь	9,5	3,6	1,1	0,1	0,02
Алюминий	12	4,2	1,4	0,13	0,027
Железо (сталь)	2,8	1	0,3	0,03	0,006

Приблизительные значения глубины проникновения переменных токов некоторых частот в основные проводниковые материалы приведены в таблице 4.2.

Наиболее сильно поверхностный эффект наблюдается в железе (стали), т. к. это магнитный материал. При высоких частотах плотность тока во всех частях сечения, за исключением тонкого поверхностного слоя, практически равна нулю. В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику – сопротивление квадрата поверхности r_{\square} , определяемое в Ом.

4.7 Применение тонких металлических плёнок

Пленки применяют для защиты металлов от коррозии, а также с целью использования поверхностного эффекта. Кроме того, металлические плёнки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Тонкие плёнки получают методами электролитического осаждения, а также конденсации металлов и сплавов в высоком вакууме; их электрические свойства могут значительно отличаться от свойств объёмных образцов исходных проводниковых материалов.

В зависимости от условий конденсации металла структура образующихся плёнок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные плёнки). Структура плёнок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. Тонкие плёнки на ранних стадиях конденсации имеют островковую структуру, т. е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зёрен – островков. Электропроводность плёнки возникает ещё до образования соединительных мостиков между этими островками. Под действием электрического поля некоторые быстрые электроны, благодаря волновым свойствам, могут «туннелировать» – проникать через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит

слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем и сплошного однородного слоя. Но и в сплошной плёнке удельное сопротивление материала больше, чем удельное сопротивление исходного металла, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зёрен – образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства плёнок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов.

Другая причина изменения свойств материала в плёночном состоянии связана с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объёмными в том случае, когда по мере уменьшения толщины плёнки, эта толщина становится сравнимой с длиной электромагнитной волны де Бройля.

Для сравнительной оценки проводящих свойств тонких плёнок пользуются параметром **сопротивление квадрата** r_{\square} (единица измерения – Ом). Оно численно равно сопротивлению участка плёнки, длина которого равна его ширине, при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки. В тонкоплёночных резисторах обычно применяют плёнки с поверхностным сопротивлением от 500 до 1000 Ом. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Плёночные резисторы из чистых металлов отличаются повышенной стабильностью параметров.

4.8 Электропроводность металлических сплавов

В технике широко применяются металлические сплавы, среди которых можно выделить три разновидности: твёрдые растворы, интерметаллиды и смеси неоднородных кристаллов.

Твёрдые растворы образуют металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры и способные легко смешиваться друг с другом. При образовании твёрдого раствора сохраняется кристаллическая решётка металла – растворителя, изменяется лишь её период. Многие металлы смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Как при добавлении атомов B к металлу A , так и при добавлении атомов A к металлу B остаточное сопротивление

увеличивается; в непрерывном ряду твёрдых растворов удельное сопротивление сплава тем больше, чем дальше по своему составу он отстоит от чистых компонентов. Особенность электрических характеристик твёрдых растворов состоит в том, что остаточное сопротивление может во много раз превышать тепловую составляющую ($\rho_0 \gg \rho_T$), в результате чего сопротивление сплавов многократно возрастает, по сравнению с сопротивлением компонентов. Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его температурный коэффициент α_ρ . У твёрдых растворов температурный коэффициент сопротивления снижается в сотни и тысячи раз и даже может стать отрицательным, т. е. с увеличением температуры сопротивление некоторых сплавов может снижаться.

Как правило, остаточное сопротивление ρ_0 достигает своего максимального значения при равном содержании каждого из компонентов; для многих двухкомпонентных сплавов изменение удельного электрического сопротивления ρ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью, получившей название закон Нордгейма (см. параболу на рисунке 4.4).

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать упорядоченные структуры, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе и режим остывания, при котором обеспечивается правильное чередование атомов в кристаллической решетке. Эти сплавы называют **интерметаллидами**; их состав записывают химической формулой. Причина правильного чередования атомов в кристалле интерметаллида заключается в более сильной химической связи между разнородными атомами, чем между однородными.

Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры, называемой критической (или температурой Курнакова). Например, сплав, содержащий 50 % атомов Cu и 50 % атомов Zn (β -латунь), обладает объёмно центрированной кубической структурой. При $t > 360$ °C атомы меди и цинка распределены по узлам решётки случайным образом. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается в виде кристалла, атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка – в центре кубических ячеек. Образование

упорядоченных структур сопровождается существенным снижением удельного сопротивления твёрдого раствора. Подобные факты являются убедительным подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твёрдых тел является не столкновение свободных электронов с атомами решётки, а рассеяние их на дефектах структуры, ответственных за нарушение симметрии. При упорядочении твёрдого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решётки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает добавочное сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

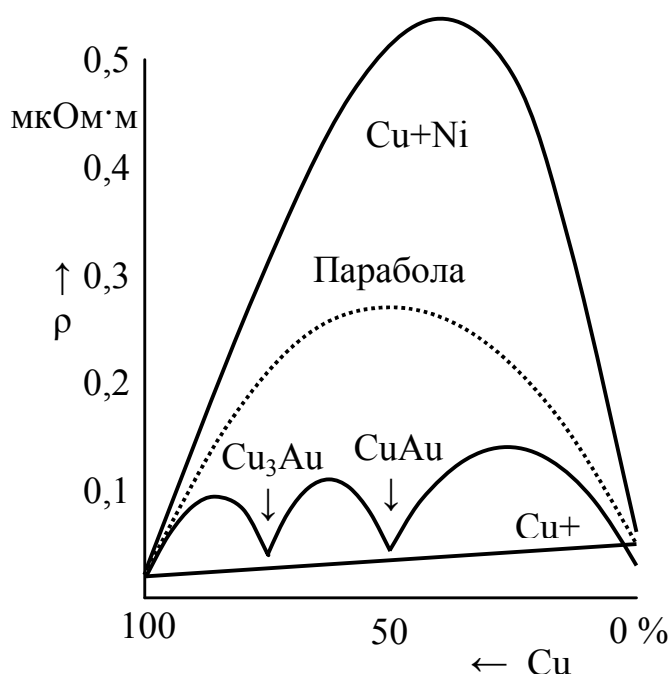


Рисунок 4.4 – Закон Нордгейма и варианты его проявления

Интерметаллидами являются сплавы CuAu и Cu_3Au (см. рисунок 4.4), температурная характеристика удельного сопротивления сплава меди с золотом состоит из трёх парабол с провалами между ними, глубина провалов близка к сопротивлению исходных составляющих – меди и золота.

Существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворяются друг в друге. Они при застывании об-

разуют **смесь кристаллов** каждого из компонентов. Удельное сопротивление таких сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т. е. возрастает пропорционально содержанию металла, имеющего большее значение ρ . Примером такой композиции является соединение меди с вольфрамом (см. линию Cu+W на рисунке 4.4), здесь парабола отсутствует, она превратилась в прямую линию.

В сплавах, содержащих переходные, а особенно ферромагнитные металлы наблюдается существенное искажение параболы, при этом её вершина смещается в сторону большего количественного состава магнитных атомов, что видно на примере медно-никелевых сплавов (см. линию Cu+Ni на рисунке 4.4).

4.9 Сплавы высокого сопротивления

Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение температурного коэффициента сопротивления α_ρ , а также малая термоЭДС относительно меди. Нагревательные сплавы должны длительно работать на воздухе без разрушения при температурах не менее 1000 °С.

Наиболее распространёнными в электротехнике являются сплавы на медной основе – манганины и константаны, а также на основе железа – хромоникелевые (нихромы) и хромоалюминиевые (фехрали).

Манганины названы по латинскому наименованию марганца (лат. *manganum* – желтоватый). Используют две группы манганинов, различающихся количеством марганца. В первой группе манганинов марганца немного, а основным металлом является медь, например, сплавы состава 85 % Cu, 12 % Mn и 3 % Ni имеют удельное электрическое сопротивление $\rho = 0,42...0,48$ мкОм·м, температурный коэффициент сопротивления $\alpha_\rho = (5...30)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, термоЭДС в контакте с медью 1–2 мкВ/К. Во второй группе, так называемых радиоманганинов, марганец –

основной металл, его количество может превышать 60 %, например, сплав 60 % Mn, 30 % Ni и 10 % Cu имеет удельное электрическое сопротивление $\rho = 2,05$ мкОм·м и отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления, $\alpha_\rho = -10^{-4}$ К⁻¹. Есть манганины с $\alpha_\rho = 0$. Манганины применяют для шунтов и добавочных сопротивлений электроизмерительных приборов, а также образцовых резисторов. Манганины легко вытягиваются в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм, из них прокатывают ленты толщиной 0,01–1 мм и шириной 10–300 мм.

Для получения малого α_ρ и высокой стабильности сопротивления во времени манганины подвергают специальной термической обработке – отжигу при температуре 350–550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

Константаны (лат. *constantis* – постоянный) – содержат 39–41 % никеля (с кобальтом) и 1–2 % марганца, остальное медь. Значение α_ρ константанов близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак. Константаны хорошо поддаются обработке, их можно вытягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганинов. Константаны применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400–450 °С. При нагреве константана на его поверхности образуется плёнка оксида, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, если только напряжение между соседними витками не превышает одного вольта. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для получения гибкой и прочной оксидной плёнки требуется быстрый (не более 3 секунд) нагрев константановой проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константаны в паре с медью Cu или железом Fe создают большую термоЭДС. Это затрудняет использование константановых резисторов в измерительных схемах, зато константаны с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры до 600 °С. Константаны чувст-

вительны к механическому давлению и используются в тензодатчиках.

Нихромы различных марок содержат 55–78 % никеля, 15–23 % хрома, 1,5 % марганца, остальное железо. Их используют для изготовления нагревательных элементов электрических паяльников, плиток и печей с рабочей температурой до 1100 °С. Из нихромов можно протягивать тонкую (до 20 мкм) проволоку и прокатывать тонкую ленту. Оксидные плёнки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками. Тонкие плёнки из нихромов широко применяются для изготовления тонкоплёночных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Их получают путём испарения и конденсации в вакууме,

Фехрали различных марок содержат 12–25 % хрома, 3,5–5,5 % алюминия, 0,7 % марганца, 0,6 % никеля, остальное железо. Они дешевле нихромов и отличаются большей жаростойкостью (их можно нагревать до 1200 °С), но в то же время хрупкостью и твёрдостью. Из фехралей изготавливают нагреватели для промышленных электропечей большой мощности.

Высокую жаростойкость нихромов и фехралей обеспечивает плотная оксидная плёнка, образуемая на поверхности при соединении атомов никеля, хрома и алюминия с атомами кислорода. Эта плёнка защищает сплав от дальнейшего окисления, не растрескивается при циклическом нагреве и остывании благодаря тому, что её коэффициент температурного расширения близок к коэффициенту температурного расширения сплава.

4.10 Контактная разность потенциалов и термоЭДС

В 1797 году итальянский физик Алессандро Вольта, совершая опыты профессора анатомии Луиджи Гальвани, заметил, что «при простом соприкосновении различных проводящих веществ возбуждается электричество», т. е. открыл явление контактной разности потенциалов. Вскоре он из «нескольких неэлектрических тел, выбранных из самых лучших

проводников», построил прибор, «обладающий бесконечным зарядом и постоянным импульсом электрического флюида», настолько мощный, что от этого «вольтова столба» смогли зажечь «вольтову дугу» – один из самых ярких источников света.

При контакте проводников электроны переходят к тому, в котором они могут находиться с наименьшим уровнем энергии. В результате такого перехода один проводник заряжается положительно, а другой – отрицательно; контактная разность потенциалов между двумя проводниками может достигать нескольких вольт. Контактная разность потенциалов может явиться причиной электрохимической коррозии (разрушение алюминия в контакте с медью). Значение контактной разности потенциалов максимально при низкой температуре и уменьшается с ростом теплового движения электронов; зависимость контактной ЭДС от температуры используют в **термопарах**. Термопару спаивают или сваривают из двух различных проводников в двух местах, при этом образуется замкнутая электрическая цепь. Если температура спаев разная, то значения контактной ЭДС тоже разные, эта разница вызывает ток, называемый термоэлектрическим; если цепь разорвать, то в любом месте мы обнаружим разность потенциалов, которую называют термоэлектродвижущей силой. Явление термоэлектричества открыл Томас Йоган Зеебек в 1821 г.

Термопары широко применяют для измерения температуры. При точных измерениях используют специальные сплавы, а температуру одного из спаев стабилизируют, помещая в тающий лёд или термостат, как показано на рисунке 4.5. Для измерения температур применяют следующие сплавы: копель (56 % Cu и 44 % Ni; алюмель (94,5 % Ni, остальное – Al, Si, Mn и Co); хромель (90,5 % Ni и 9,5 % Cr); никросил (83,5 % Ni, 13,7 % Cr, 1,2 % Si); нисил (95 % Ni, 4,2 % Si); платинородий (6, 10, 13 или 30 % Rh, остальное Pt); вольфрамрений (5 или 20 % Re, остальное W). Средние значения термоЭДС (измеряют в мкВ/К) и температурный диапазон применения термопар приведены в таблице 4.3. В холодном спае ток направлен от первого материала ко второму, в горячем – наоборот.

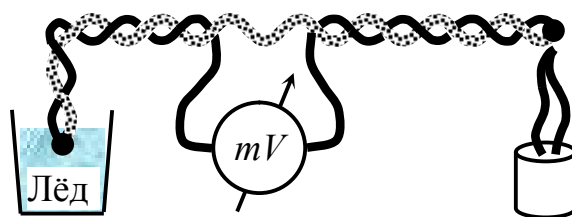


Рисунок 4.5 – Измерение температуры с помощью термопары

Большие значения удельной термоЭДС можно получить при использовании сплавов, имеющих сложную зонную структуру и обладающих свойствами полупроводников. Эти сплавы используют в **термоэлементах** для непосредственного преобразования тепловой энергии в электрическую.

Паразитные термоЭДС могут нарушить работу электроизмерительных приборов и других устройств, использующих сигналы с малым значением напряжения. Здесь следует подбирать материалы, имеющие малые значения контактной разности потенциалов и термоЭДС.

Таблица 4.3 – Основные характеристики термопар

Термопара	Название	Тип МЭК	ТермоЭДС, мкВ/К	Диапазон, °С	
				от	до
Медь-константан	ГМК	Т	~50	200	350
Железо-константан	ГЖК	Ј	~60	„	600
Хромель-копель	ГХК	L	~75	„	600
Хромель-алюмель	ГХА	К	~40	„	1000
Никросил-нисил	ГНН	N	~30	-270	1300
Платинородий (10 % Rh)-платина	ТПП10	S	~12	0	1300
Платинородий (13 % Rh)-платина	ТПП13	R	~12	„	„
Платинородий (30 % Rh)-платинородий (6 % Rh)	ТПР	B	~12	200	1700
Вольфрамрений (5 % Re)-вольфрамрений (20 % Re)	ТВР	A-1, A-2, A-3	~10	0	2200
				„	1800

4.11 Сплавы различного назначения

Сплавы тугоплавких металлов применяют из-за улучшенных механических свойств и увеличенного электрического сопротивления. Используют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольф-

рамовые сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена и вольфрама, образующих непрерывный ряд твёрдых растворов, тугоплавкость несколько снижается, зато удельное сопротивление увеличивается при сохранении твердости. Сплав вольфрама с добавками рения характеризуется значительным повышением температуры рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

Сплавы вольфрама с рением и осмием применяют для изготовления нитей накаливания осветительных электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Удельное сопротивление сплавов больше, и нити можно делать толще. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок.

Проводниковые сплавы **железа, никеля и кобальта**, содержащие 54 % Fe, 29 % Ni и 17 % Co под названием **ковар** широко применяют для изготовления выводов из колб электровакуумных приборов. Они имеют температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне $(4,4-5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и предназначены для впаивания в стекло вместо вольфрама и молибдена. Тонкая, плотная и прочная плёнка окидов, образующаяся на поверхности ковара при нагреве, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надёжный спай без микротрещин.

Сплав Fe с 36 % Ni под названием **инвар** (лат. *invariabilis* – неизменный), обладает малым температурным коэффициентом линейного расширения. Из инвара изготавливают главным образом детали измерительных приборов очень высокой точности, в частности маски для цветных электронно-лучевых трубок телевизоров и мониторов. Выпускается также суперинвар (64 % Fe, 32 % Ni, 4 % Co) и нержавеющей инвар (54 % Co, 37 % Fe, 9 % Cr). Все инвары магнитны.

Конструкционные стали и чугуны представляют собой сплавы железа с углеродом, их применяют для изготовления различных деталей, а также корпусов электродвигателей, электрических аппаратов и другого электрооборудования. Здесь сочетаются дешевизна, прочность и эффективная защита от электромагнитных полей.

В сталях углерода до 2,14 %, в чугунах – больше; и те и другие могут быть как магнитными, так и немагнитными. Примерный состав немагнитного чугуна: 2,6–3 % углерода, 2,5 % кремния, 5,6 % марганца, 9–12 % никеля, остальное железо. Магнитная проницаемость такого чугуна $\mu = 1,03$, удельное электрическое сопротивление $\rho = 1,4$ мкОм·м, предел прочности при изгибе 250–350 МПа. Примерный состав немагнитной стали: 0,25–0,35 % углерода, 22–25 % никеля, 2–3 % хрома, остальное железо. Предел прочности такой стали при изгибе составляет 700–800 МПа, её магнитная проницаемость $\mu = 1,05 \dots 1,2$.

Припой – специальные сплавы для соединения металлов пайкой с целью 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 твёрдым. С помощью флюса припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом основной металл частично 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 твёрдые. К мягким относят оловянно-свинцовые припои (ПОС) с добавками кадмия, висмута, сурьмы; температура их плавления не превышает 300 °С, предел прочности при растяжении составляет 16–100 МПа. Твёрдые припои для пайки меди – медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр); для пайки алюминия – цинк-оловянно-медный (марки А), цинк-оловянный (ЦО-12) и цинк-алюминиевый (ЦА-15); температура плавления твёрдых припоев превышает 400 °С, а механическая прочность находится в пределах от 100 до 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой электропроводности, механической прочности и коррозионной устойчивости спая, а также стоимости. Наибольшая электропроводность у серебряных припоев.

4.12 Сверхпроводниковые материалы

В 1908 г. Хейке Камерлинг-Оннес получил жидкий гелий, а в 1911 г. открыл сверхпроводимость (Нобелевская премия 1913 г.).

При охлаждении до определённой температуры, называемой температурой сверхпроводящего перехода T_C , некоторые вещества скачкообразно теряют электрическое сопротивление. Если в кольце из сверхпроводника индуцировать электрический ток, то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения наведенного тока было оценено, что удельное электрическое сопротивление материалов в сверхпроводящем состоянии составляет около 10^{-26} Ом·м, что в 10^{17} раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре. Напомним, что механизм сверхпроводимости заключается в совместном движении электронов куперовских пар. При нагреве сверхпроводника выше критической температуры T_C происходит разрыв всех куперовских пар и сверхпроводимость исчезает.

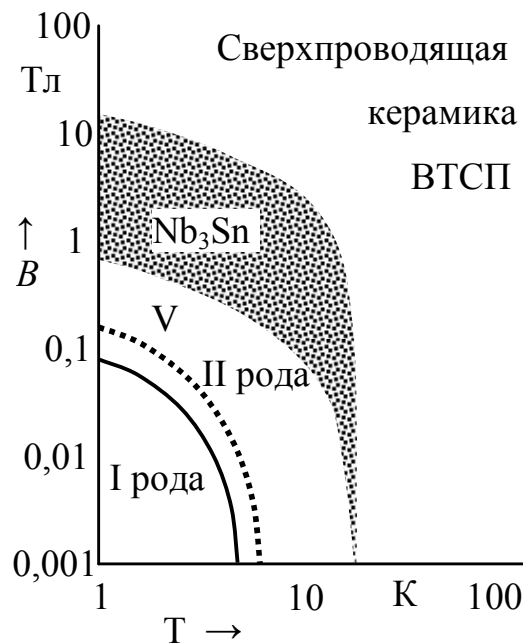


Рисунок 4.6 – Диаграммы состояний сверхпроводников

Исследуя поведение сверхпроводников в магнитном поле, обнаружили, что внешнее магнитное поле не проникает в толщину

образца, затухая в его тончайшем слое, а силовые линии поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, глубину проникновения которого оценивают в пределах от 10^{-7} до 10^{-8} м. Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если индукция магнитного поля превысит некоторое критическое значение B_C . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводности под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода (рисунок 4.6).

Сверхпроводники I рода теряют сверхпроводимость скачкообразно, как только индукция магнитного поля достигнет критического значения; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния тантала Ta показана на рисунке 4.6 сплошной линией. Сверхпроводники II рода переходят из одного состояния в другое постепенно; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния ванадия V показана на рисунке 4.6 пунктирной линией. Для сверхпроводников II рода различают нижнюю и верхнюю границы значений критической индукции; в интервале между ними материал находится в промежуточном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы; такой интервал для станнида ниобия Nb_3Sn показан на рисунке 4.6 в виде заштрихованной зоны. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода, однако, материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхнего значения критической индукции. Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решётки, границами зёрен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое.

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если его сила превышает некоторое критическое значение I_C , а также при совместном действии этих факторов. Это ограничивает пропускную способность сверхпроводников в силовой электротехнике, но даёт возможность управления проте-

канием тока с помощью магнитного поля в микроэлектронных устройствах.

Техническое применение нашли **интерметаллические сплавы ниобия**, а также **сверхпроводящая керамика**.

Из сплавов ниобия следует отметить Nb_3Sn (критические параметры 18 К и 22 Тл), Nb_3Al (18 К и 35 Тл), а также сплав сложного состава $Nb_{0,79}(Al_{0,75}Ge_{0,25})_{0,21}$ (20,9 К и 41 Тл).

Для получения станнида ниобия тонкая ниобиевая проволока или полоска фольги пропускается через расплавленное олово, на её поверхности образуется кристаллическая плёнка интерметаллида. Эта плёнка хрупкая и такие сверхпроводники используются в виде нитей в медном (бронзовом) проводе, как в матрице.

Высокотемпературная сверхпроводящая керамика (ВТСП). В конце 1986 г. Карл Мюллер и Йоханес Беднорц, работая в исследовательской лаборатории *IBM* в Цюрихе, обнаружили, что керамический проводник, построенный из атомов лантана, бария, меди и кислорода, имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 35 К, причём лёгкое перемещение электронов ограничено проводящими слоями CuO_2 ; в направлении, перпендикулярном этим слоям, электропроводность очень низкая. Вскоре исследовательские группы в разных странах мира изготовили керамические материалы с температурой перехода от 90 до 100 К, например $VBa_2Cu_3O_7$, которые способны оставаться сверхпроводниками II рода в магнитных полях до 20 Тл. Эти материалы получили название высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), так как их можно изучать и использовать при охлаждении сравнительно недорогим жидким азотом (77,4 К). Купратные высокотемпературные сверхпроводники представляют собой многочисленный класс и наиболее изучены, однако теория высокотемпературной сверхпроводимости пока не сложилась. В настоящее время внимание исследователей переключилось на безмедные ВТСП, в частности на сверхпроводящие слои арсенида железа, расположенные между слоями оксидов редкоземельных металлов.

Применение сверхпроводниковых материалов. Сверхпроводящие элементы и устройства находят всё более широкое применение для получения сверхсильных магнитных полей,

регистрации инфракрасного излучения, измерения слабых магнитных потоков и сверхмалых напряжений и токов, а также в процессорах и памяти компьютеров в виде тонкоплёночных **джозефсоновских контактов**, имеющих очень малые времена переключения, ничтожные потери мощности и большие объёмные плотности монтажа.

Провода из высокотемпературной сверхпроводниковой керамики изготавливаются по технологии «порошок в трубе» в оболочке из серебра с добавкой 10 % золота. Перспективны опыты по поиску заменителей золота, а также по замене серебра никелем.

4.13 Неметаллические токопроводящие материалы

Кроме металлов и металлических сплавов в качестве токопроводящих, контактных и резистивных материалов широко используют углеродные проводники, различные электропроводящие композиции, а также электропроводящие оксиды.

Углерод используют в проводниковых целях в виде электротехнического угля, электрографита, пиролитического углерода, фуллеренов, углеродных нанотрубок, плёнок графенов, а также в составе композиционных проводниковых материалов.

Электротехнический уголь получают путём измельчения углеродистого сырья (кокс, природный графит, сажа, антрацит) в порошок, смешения его со связующими веществами, формования и обжига; это прочный и твёрдый аморфный материал, содержащий мелкие кристаллики углерода. **Электрографит** получают дальнейшим обжигом электротехнического угля при температуре свыше 2700 °С. Под действием высокой температуры выжигаются все загрязнения, из первоначальных мелких кристалликов образуются большие группы в форме чешуек, существенно возрастают электро- и теплопроводность, материал становится мягче, возрастает химическая стойкость. Для увеличения электропроводности в электроуголь и электрографит добавляют медь, для уменьшения коэффициента трения – различные смазочные материалы.

Пиролитический углерод получают путём нагрева паров углеводородов в вакууме или инертном газе, при их разложении углерод плотной плёнкой оседает на подложку. По такой техно-

логии изготавливают постоянные и переменные угольные резисторы.

Фуллерены представляют собой сферические и эллипсоидные структуры с толщиной стенки в один атом углерода. Наиболее изучен фуллерен C_{60} , представляющий собой полый шар, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (см. футбольный мяч). Углеродные **нанотрубки** также имеют стенки толщиной в один слой атомов углерода, у них могут быть открытые и закрытые концы, они могут ветвиться, а также образовывать кольца. Углеродная плёнка (графен) толщиной в один атом также является проводником.

Область применения углеродных проводников – щётки электрических машин, скользящие токосъёмники и другие контактные детали, от которых требуется несхватываемость с застывающим расплавленным металлом, а также электроды мощных осветительных ламп, гальванических ванн и химических источников тока. Фуллерены, нанотрубки и однослойные графены применяются в качестве проводниковых материалов наноэлектроники.

Электропроводящие композиции представляют собой смеси мелких кристалликов, скреплённых между собой неорганической или органической связкой; их электрические свойства зависят от состава. Особенности всех композиционных материалов является зависимость электропроводности от частоты. В ряде случаев заметно выражена нелинейность – непропорциональность между током и напряжением. В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые оксиды и карбиды.

Керметами называют металлокерамические композиции, в которых мелкие кристаллики керамики связаны между собой металлом; примером такой композиции может служить уже рассмотренный сплав альдрей. При изготовлении силовых контактов широкое применение нашла композиция $Ag+CdO$ с содержанием оксида кадмия 12–20 % по массе. Керметы применяют для изготовления тонкоплёночных резисторов. Достоинством керметных плёнок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. В толстоплёночных интегральных микросхемах используют резисторы, по-

лучаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок с зёрнами 3–5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление плёнок зависит от процентного содержания проводящих компонентов, а также от режима спекания.

Контактолы представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. Токопроводящим наполнителем контактолов являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия, золота, рутения). В качестве связующего вещества используют различные синтетические смолы (фенолформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные, и др.). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.).

Контактолы используют в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей для получения электрических соединений между металлами, а также для контактов металлов с полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

Из токопроводящих паст методом экструзии изготавливают толстоплёночные резисторы переменного сопротивления, а также подстроечные резисторы.

Электропроводящие оксиды можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет диоксид олова SnO_2 , в радиоэлектронике он используется преимущественно в виде тонких плёнок. Такие плёнки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением плёнок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным или ионно-плазменным распылением и другими методами.

Тонкие плёнки диоксида олова SnO_2 обладают ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и ин-

фракрасной частях спектра. Повышенная электрическая проводимость позволяет применять их в качестве прозрачных электропроводящих слоёв электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, а также в качестве электропроводящих покрытий внутренних стенок стеклянных баллонов некоторых электровакуумных приборов – кинескопов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др. Плёнки оксида индия In_2O_3 находят аналогичное применение, однако только в устройствах, работающих в видимой части спектра.

4.14 Материалы для нанопроводов

Микроминиатюризация электронных устройств является мощнейшим стимулом для развития нанотехнологии, а микроэлектроника на наших глазах превращается в наноэлектронику. Замена в микросхемах алюминиевых проводников на медные, в том числе и монокристаллические, является одним из способов уменьшения габаритов, однако перспективными направлениями создания нанопроводов являются применение углеродных нанотрубок, а также некоторых неорганических и органических соединений.

В качестве неорганических материалов для нанопроводов применяют кремний Si (поликристаллический, легированный), фосфид InP и арсенид InAs индия, оксид цинка ZnO и другие полупроводниковые соединения. Нанопровода из монокристаллов ZnO выращивают на сапфировых подложках, используя в качестве катализаторов мельчайшие капельки золота. Нанопровода из InP выращивают на металлических подложках и покрывают изоляцией из поли(3-гексилтиофена). Нанопровода из композиции нитрида GaN и фосфида GaP галлия не требуют изоляции; один из материалов является сердцевиной, а второй – оболочкой. При изготовлении проводов из комбинации (InGa)N / GaN их подвергают окислению, в результате чего на поверхности дополнительно образуется слой Ga_2O_3 .

Нанопровода из силицида никеля NiSi выращивают прямо на кремниевой подложке, они отличаются низким удельным сопротивлением (~ 100 нОм·м) и большой плотностью тока разрушения (свыше 10^{12} А/м²). Небольшим сопротивлением ($\sim 5,3$

мкОм·м) обладают нанопровода из силицида титана TiSi_2 . При их изготовлении титановая пудра взаимодействует с кремниевой подложкой в присутствии кислорода, в результате получается монокристаллическая сердцевина TiSi_2 , изолированная аморфным слоем SiO_2 ; длина проводов составляет десятки микрометров, диаметр – от 50 до 300 нм, а плотность тока разрушения достигает $3,1 \cdot 10^{11}$ А/м².

Особую трудность представляет собой разработка технологии, которая позволила бы упорядочить нанопровода в правильные ряды, типа шлейфа. Примером её преодоления служит выращивание нанопроводов из тетрасиафульвалена (tetrathiafulvalene, ТТФ) – длинных органических молекул, которые проводят электричество. Молекулы ТТФ окружены непроводящими йодсодержащими молекулами и вместе с ними формируют плоские структуры, функционирующие как шлейф изолированных нанопроводов диаметром около 1 нм с расстоянием между проводами тоже около 1 нм.

Следует отметить, что при соединении участков кристаллов с помощью нанопроводов нет чёткой функциональной границы между активным электронным элементом и проводом, т. е. нанопровод может не только обеспечивать электропроводность, но и быть активным участком наноэлектронного прибора.

5 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних факторов (температуры, освещения, воздействия электрического и магнитного полей и т. д.). К полупроводникам относится большое количество веществ, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. В отличие от металлов полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления в широком интервале температур. Факт уменьшения удельного сопротивления при нагревании твёрдых тел впервые был установлен Фарадеем ещё в 1833 г. при исследовании свойств сернистого серебра, поэтому Фарадея можно считать первооткрывателем класса полупроводниковых материалов.

Долгое время полупроводники считали непригодными для целей электротехники, так как это «плохие проводники и плохая изоляция». Первые направления их применения – люминофоры газосветных ламп и катодно-лучевых трубок, селеновые фотоэлементы, купроновые (купроксные) и селеновые выпрямители, термоэлектрические генераторы, а также материалы на основе карбида кремния (силит, вилит, тирит). Здесь следует отметить опыты Олега Владимировича Лосева с кристаллами карбида кремния и созданный им в 1922 г. полупроводниковый радиоприемник «кристадин». Однако подлинным началом полупроводниковой революции в электронике следует считать середину 20 века. В 1947 г. группе учёных *Bell Telephone Laboratories* под руководством Уильяма Шокли удалось получить первую модель **транзистора** с точечными контактами – полупроводниковый усилитель.

В 1951 г. Шокли представил первый трехслойный германиевый **транзистор**, выполнявший те же функции, что и электронная лампа, но имевший гораздо меньшие размеры, более надёжный и экономичный (Нобелевская премия 1956 г. вместе с Джоржем Бардином и Уолтером Браттейном). В 1954 г. Гордону Тилу из *Texas Instruments* удалось изготовить транзисторы из

дешевого кремния, что снизило их себестоимость и положило начало процессу микроминиатюризации полупроводниковой электроники – применению **интегральных микросхем**. Дальнейшее развитие **микроэлектроники** шло в направлении совершенствования технологий выращивания кристаллов и монокристаллических плёнок кремния. Следующий качественный скачок в разработке полупроводниковых материалов был вызван развитием **оптоэлектроники**. Здесь ключевым моментом следует считать создание в 1962 г. инжекционного арсенид-галиевого лазера. Потребности оптоэлектроники явились мощным стимулом для разработки новых светочувствительных и светоизлучающих полупроводниковых соединений, в том числе и органических. Развитие **магнитоэлектроники** – использования магнитных явлений в электронных и оптоэлектронных устройствах – стимулировало разработку **магнитных полупроводников**. Открытие в 1988 г. эффекта гигантского магнетосопротивления GMR (Нобелевская премия 2007 г.), а также увеличение быстродействия электронных устройств за счёт применения полупроводниковых соединений привели к их дальнейшей миниатюризации и переходу от микро- к **наноэлектронике**. Самыми перспективными полупроводниковыми материалами наноэлектроники считаются открытые в 2004 г. графены – сверхтонкие углеродные плёнки. Магнитоэлектроника в условиях перехода к нанотехнологиям совершила качественный скачок и получила новое название – **спинтроника**. Материальной базой спинтроники являются химические соединения, содержащие ионы переходных и редкоземельных металлов (напомним, что за счёт незаполненных внутренних оболочек они представляют собой очень маленькие магниты, направлением намагничивания которых можно управлять).

Основными параметрами, характеризующими возможность использования полупроводниковых материалов, являются: ширина зоны запрещённых энергетических состояний (запретной зоны); подвижность носителей зарядов (электронов и дырок); концентрация примесей и значение энергии их активации.

Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов (таблица 5.1), находящихся в средней части Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Таблица 5.1 – Ширина запретной зоны у элементарных полупроводников

В электрон-вольтах											
Sn	Sb	Te	Ge	B	Si	As	I	P	Se	S	C
0,08	0,12	0,36	0,665	1,1	1,12	1,2	1,25	1,5	1,8	2,5	5,6

Число полупроводниковых соединений очень велико и непрерывно возрастает. По химическому составу среди них различают неорганические и органические (отметим, что и те и другие могут быть магнитными), а по структуре – моно- и поликристаллические, аморфные (в том числе и стекловидные), а также полимерные и композиционные. **Монокристаллы** отличаются более совершенным строением, они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчётам, и они обеспечивают большую надёжность и идентичность параметров полупроводниковых приборов. **Поликристаллические** полупроводники могут быть использованы в виде порошков и твёрдых материалов, в том числе и текстурованных. В ряде случаев они имеют преимущества по сравнению с монокристаллическими. **Аморфные** полупроводниковые материалы характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. Для **стеклообразных** полупроводниковых материалов характерно наличие полярных группировок ионов, структуру этих материалов можно изменять с целью записи и обработки информации. Гибкость **органических полимерных** полупроводников позволяет изготавливать электронные устройства в виде гибких плёнок, лент и волокон. **Композиции** полупроводников различной структуры, а также полупроводников с проводниками или диэлектриками позволяют добиться особых эффектов, недостижимых в условиях однородного материала.

5.1 Свойства и применение собственных полупроводников

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, присутствующих в кристалле, а также дефектов кристаллической структуры. **Собственным** называют настолько чистый и правильный по структуре полупроводник, что влиянием примесей и дефектов можно пренебречь. Рассмотрим процессы, происходящие в собственном полупроводнике на примере кремния. Являясь элементом IV группы системы Мен-

делеева, кремний кристаллизуется в структуре алмаза, при этом каждый атом находится в центре тетраэдра в окружении четырёх ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей.

Все валентные электроны кремния задействованы в ковалентных связях, и свободные носители электрических зарядов отсутствуют. Однако при получении кванта энергии валентный электрон может перейти в зону проводимости, каждый такой переход приводит к образованию дырки в валентной зоне. Электрон и оставленная им дырка остаются связанными силами электростатического притяжения, такую связку называют **экситон**. Расстояние между электроном и дыркой в экситоне может достигать десятков межатомных расстояний. Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома к другому, так как он представляет собой в целом нейтральное сочетание электрона с дыркой, то движение экситонов по кристаллической решётке не создает электрического тока.

Энергию связи электрона с дыркой оценивают в пределах нескольких миллиэлектрон-вольт. Под воздействием внешнего электрического поля экситон разрывается и окончательно освободившиеся электроны движутся к положительному электроду – это называют **электронной** электропроводностью полупроводника. Благодаря дыркам электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности, они поэтапно передаются соседним атомам, заполняя образующиеся дырки. В результате дырка постепенно передвигается к отрицательному электроду – это называют **дырочной** электропроводностью полупроводника.

Для характеристики прохождения тока по материалу используют понятие **подвижность носителей заряда**, которую определяют как отношение установившейся средней скорости движения к напряжённости электрического поля. В полупроводниках различают подвижность электронов и подвижность дырок. Интересно, что подвижность электронов в полупроводнике может быть в сотни и тысячи раз больше чем в металле, высокое сопротивление полупроводников обусловлено малой концентрацией этих носителей заряда. Однако, инжектируя («впрыскивая») электроны в полупроводник, удаётся резко снизить его

сопротивление и добиться больших значений плотности тока, сравнимых с плотностью токов в металлах.

Нагрев собственного полупроводника увеличивает электропроводность. При низких температурах валентная зона собственного полупроводника полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна, полупроводник ведёт себя подобно идеальному диэлектрику. С повышением **температуры** у узкозонных полупроводников раньше, а у широкозонных – позже, начинается процесс генерации носителей заряда, который заключается в переходе некоторых электронов в зону проводимости и образовании дырок. Одновременно с генерацией непрерывно идет обратный процесс – рекомбинация носителей заряда – путём возвращения электронов в валентную зону и заполнения дырок. Чем выше температура, тем выше скорость обоих процессов как генерации, так и рекомбинации, но количество не успевших рекомбинировать носителей заряда возрастает. Поэтому с увеличением температуры возрастают как электронная так и дырочная проводимость.

Контактная ЭДС и термоЭДС в месте контакта двух полупроводников или полупроводника с металлом возникает по тем же причинам, что и в контакте двух проводников – это стремление электрона занять минимально возможный энергетический уровень. Однако значение контактной ЭДС и термоЭДС в полупроводниковых контактах намного больше, чем в чисто металлических. Это позволяет использовать их в качестве эффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Термобатареи составляют из множества последовательно включённых термоэлементов, каждый из которых представляет собой контакт положительной и отрицательной ветвей, изготовленных из полупроводников с разным типом электропроводности. Для получения электроэнергии горячие и холодные контакты должны чередоваться. Основным материалом для положительных ветвей термоэлементов – тройной сплав Bi-Sb-Zn, а для отрицательных – твёрдые растворы халькогенидов свинца.

Воздействие на полупроводник света и других электромагнитных излучений проявляется в увеличении электропроводности. Некоторые кванты электромагнитного излучения, падающего на полупроводник, отражаются от его поверхности (у

большинства полупроводников коэффициент отражения находится в пределах 25–36 %), однако большая часть проникает вглубь и отдаёт энергию материалу. В инфракрасной области спектра энергия квантов мала, и они попросту нагревают материал. Если полупроводник не чистый, то атомы примеси создают внутри запретной зоны отдельные разрешённые уровни. Поглощение кванта соответствующей энергии приводит к ионизации этих примесей с образованием либо свободных электронов, либо дырок. В чистом полупроводнике поглощение кванта приводит к образованию пары электрон-дырка если его энергия превышает ширину запретной зоны. В обоих случаях увеличение освещённости приводит к увеличению электропроводности, что называют **фотопроводимостью** или **фоторезистивным эффектом**.

Фотопроводимость носит временный характер; после прекращения облучения электропроводность более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников фотопроводимость исчезает за микросекунды, у других длится в течение минут и даже часов, чем больше фоточувствительность, тем больше инерция, и, наоборот, с уменьшением чувствительности возрастает быстродействие. Фотопроводимость монотонно возрастает с увеличением интенсивности облучения. Она возрастает и при увеличении частоты излучения, т. е. энергии поглощаемых квантов, но эта зависимость сложнее. В спектральной характеристике фотопроводимости есть максимумы проявления фотоэффекта, соответствующие поглощению квантов, энергия которых равна энергии активации примесей, а также ширине запретной зоны.

Особо высокой светочувствительностью отличается селен Se, электропроводность которого при освещении возрастает примерно в 1000 раз. Селен является характерным примером собственного полупроводника. Селеновые фотоэлементы превращают энергию света в электрическую и могут применяться без дополнительных источников питания, например в фотоэкспонометрах. Их используют как датчики светового потока в системах автоматического включения уличного освещения, при воспроизведении звука со звуковой дорожки кинофильма, при восприятии изображения в телевизионных камерах, в фототеле-

графе. Амфотерный селен входит в состав светочувствительных слоёв аппаратов для ксерокопирования. Контакт селена с металлом используется в селеновых выпрямителях.

Для изготовления фоторезисторов используют сульфид (CdS) и селенид (CdSe) кадмия, чувствительные к видимому излучению, сульфид свинца (PbS), а также арсенид (InAs) и антимонид (InSb) индия, чувствительные к инфракрасному излучению.

Люминесценцией называют свечение без нагрева, т. е. холодное свечение. Если такое свечение длится недолго, его называют **флуоресценцией**, длительное свечение называют **фосфоресценцией**. Причина люминесценции – возвращение электрона на более низкий энергетический уровень через некоторое время после его возбуждения. Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами, это полупроводники с широкой запретной зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

Люминесцентные свойства твёрдых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запретной зоне полупроводника и ответственные за свечение материала, называют активаторами люминесценции, тип активатора определяет цвет излучения.

В газосветных лампах ультрафиолетовое излучение электрического разряда, происходящего в ионизированных парах ртути, с помощью люминофора преобразуется в видимый свет (фотолюминесценция). Спектральный состав света лампы можно изменять подбором люминофора, покрывающего изнутри её стенки. В электронно-лучевых трубках осциллографов, телевизионных кинескопах и электронных микроскопах используется свечение люминофоров при бомбардировке их потоком электронов (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление свечения под действием электрического напряжения (электролюминесценция), что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники. Различают

два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную.

Инжекционная электролюминесценция была открыта О. В. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния. Она наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении и лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров. **Предпробойная** электролюминесценция наблюдается в порошкообразных люминофорах, введенных в диэлектрик и помещенных между обкладками конденсатора, на которые подано переменное или постоянное напряжение.

Под действием сильного электрического поля в диэлектрике создаются условия для ударной ионизации, образующиеся при этом свободные электроны тут же отдают свою энергию атомам полупроводникового люминофора, поэтому развития пробоя не происходит. Через короткий промежуток времени атом люминофора излучает квант определённого цвета. Конструкция электролюминесцентного конденсатора показана на рисунке 5.1. Для использования явления электролюминесценции специально приготовленный порошок электролюминофора со связкой **2** наносят на стекло **4** с прозрачным проводящим покрытием **3** или напыляют электролюминофор на это стекло в вакууме. На поверхность активного слоя наращивают металлический электрод **1**. Свечение электролюминофора наблюдают через стекло, прикладывая постоянное или переменное напряжение между металлическим электродом и прозрачным покрытием. Яркость свечения возрастает с увеличением напряжения и частоты тока. Порошковые покрытия для

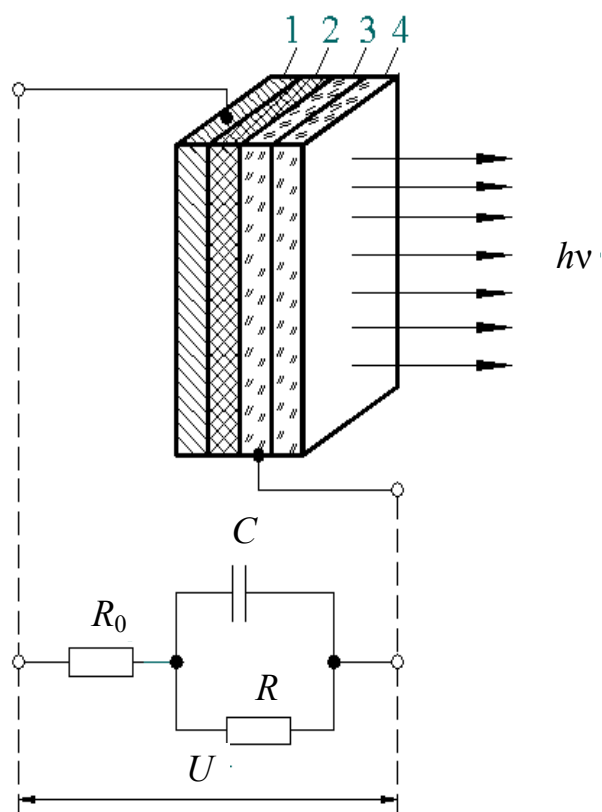


Рисунок 5.1 – Конструкция электролюминесцентного конденсатора

получения достаточной яркости свечения требуют напряжения в несколько десятков или сотен вольт при частотах 400–600 Гц; тонкие плёнки могут светиться при напряжениях от 25 до 35 В постоянного тока. Нанося слой электролюминофора через трансформаторы, можно получить светящиеся цифры, буквы и схемы и т. п.

Гальваномагнитные эффекты возникают в полупроводнике при одновременном воздействии на него электрического и магнитного полей. На электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца, которая направлена поперёк движения. На рисунке 5.2 ток направлен к нам, а электроны движутся от нас. Магнитная индукция сбивает их к левой грани полупроводниковой пластины; при этом возрастает сопротивление протеканию электрического тока – это называют **магниторезистивным** эффектом. По той же причине на боковых гранях пластины появляется разность потенциалов – это называют эффектом **Холла**. Значение поперечной ЭДС Холла пропорционально как силе тока, так и значению индукции магнитного поля. На основе эффекта Холла изготавливают полупроводниковые измерители магнитной индукции и тока, анализаторы спектра, фазочувствительные детекторы, модуляторы и т. п.

В сильных электрических полях облегчается активация примесей, увеличивается количество носителей заряда, что приводит к **отступлению от закона Ома** – нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряжённостью внешнего электрического поля. В очень сильных полях возможен переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом, благодаря своим волновым свойствам электроны способны преодолевать высокие, но тонкие потенциальные барьеры, т. е. проникать сквозь тонкие изоляционные плёнки, что называют **туннельным эффектом**. Туннельный эффект используют в разрядниках для защиты от перенапряжений, а также для создания полупро-



Рисунок 5.2 – Магниторезистивный эффект и поперечная ЭДС Холла

водниковых элементов с ярко выраженной нелинейной зависимостью тока от напряжения – варисторов и туннельных диодов.

К эффектам сильного поля относится также **эффект Ганна**, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряжённости (рисунок 5.3). За счёт неравномерности структуры полупроводника вблизи катода создаются условия для ударной ионизации и зарождается область повышенной концентрации электронов, называемая электрическим доменом, которая

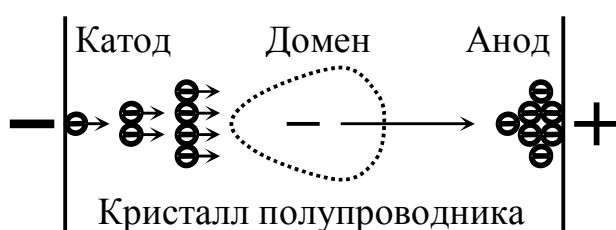


Рисунок 5.3 – Эффект Ганна

затем прорастает к аноду. При этом вблизи катода напряжённость уменьшается и происходит рекомбинация, что приводит к отрыву домена от катода. Домен движется к аноду и, достигнув его, разряжается;

возникает импульс тока. После этого создаются условия для зарождения следующего домена и продвижения его к аноду, таким образом возникает непрерывная последовательность импульсов. Впервые эффект Ганна наблюдался на образцах из арсенида галлия GaAs и фосфида индия InP с электропроводностью *n*-типа. Пороговая напряжённость поля для GaAs составляет 0,3 МВ/м, а для InP – около 0,6 МВ/м. На основе эффекта Ганна разработаны приборы, генерирующие электромагнитные колебания в диапазоне частот до сотен гигагерц. Например, при толщине кристаллов арсенида галлия около 100 мкм и напряжении несколько десятков вольт, частота генерации составляет примерно 1 ГГц.

5.2 Примесные полупроводники и применение *p-n*-перехода

Примесный – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Примеси вводят в строго дозированных количествах. Они создают дополнительные уровни в запрещённой зоне. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с

другом, вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т. е. не расщепляются в зону.



Рисунок 5.4 – Энергетическая диаграмма примесного полупроводника *p*-типа

На рисунке 5.4 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *p*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни, обозначенные точками вблизи от верхнего края («потолка») валентной зоны, такую примесь называют акцепторной.

Акцепторные свойства в четырёхвалентных кремнии и германии проявляют трёхвалентные элементы – алюминий, бор, галлий, индий. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами у трёхвалентного атома акцептора не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается невыполненной. Если акцептор имеет достаточно энергии, он может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния и превратиться в отрицательно заряженный ион, обозначенный на рисунке значком « \ominus ». Энергия захваченного электрона при этом возрастает, и на диаграмме он поднимается вверх, занимая разрешённый энергетический уровень в атоме акцептора. В том месте, откуда ушёл электрон, остаётся избыточный положительный заряд, называемый дыркой; обозначена значком \oplus , т. к. может перемещаться. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора или энергией

активации акцепторной примеси. Она составляет сотые доли электрон-вольта (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Энергия активации донорных и акцепторных примесей в германии и кремнии

Элемент примеси	Тип примеси	В электрон-вольтах	
		в германии	в кремнии
Бор	Акцепторная	0,0104	0,045
Алюминий		0,0102	0,057
Галлий		0,0108	0,065
Индий		0,0112	0,072
Фосфор	Донорная	0,0120	0,044
Мышьяк		0,0127	0,049
Сурьма		0,0096	0,039

Дырка притянута к иону электростатической силой Кулона и блуждает вокруг него, переходя от одного соседнего атома к другому. Если к полупроводнику приложить напряжение, то дырка оторвётся от иона и будет постепенно перемещаться к отрицательному электроду, обеспечивая дырочную электропроводность. Условно считают, что в полупроводнике *p*-типа заряд переносят положительные дырки (лат. *positivus* – положительный).

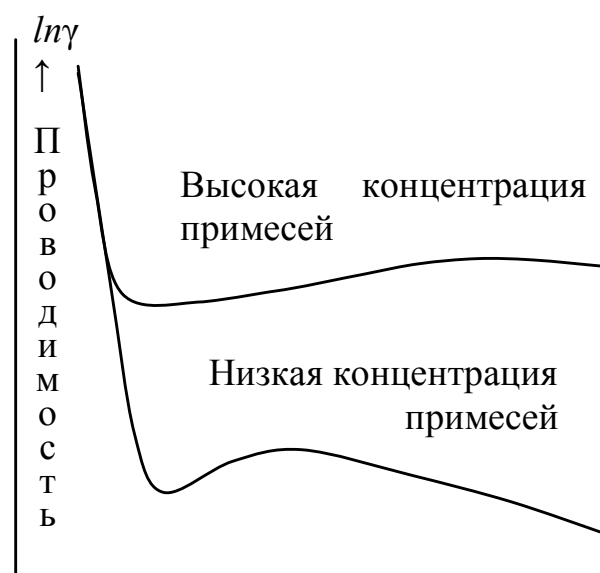


Рисунок 5.5 – Энергетическая диаграмма примесного полупроводника *n*-типа

На рисунке 5.5 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *n*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни вблизи нижнего края зоны проводимости, такие примеси называют донорами. Типичными донорами в кремнии и германии являются мышьяк, фосфор и сурьма. Они имеют пять электронов на внешнем уровне. Встраиваясь в узел решётки, атом донора использует четыре электрона для образования связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т. е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической проницаемости среды (для германия $\epsilon = 16$,

кремния $\epsilon = 12$) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено (соответственно в 256 и 144 раз). Радиус электронной орбиты оказывается большим, она охватывает несколько межатомных расстояний, достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от атома примеси. При этом электрон на диаграмме 3.5 поднимается в свободную зону, а донор превращается в положительно заряженный ион, обозначенный как «+». Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с уровня донора в зону проводимости, называют энергией ионизации донора или энергией активации донорной примеси. Значение энергии активации донорных примесей в германии и кремнии приведено в таблице 5.2. Электрон притянут к иону донора электростатической силой Кулона, но под действием приложенного напряжения легко отрывается и перемещается к положительному электроду, обеспечивая электронную электропроводность полупроводника *n*-типа (лат. *negativus* – отрицательный).

Электропроводность примесного полупроводника определяется концентрацией и подвижностью носителей зарядов и сложным образом зависит от температуры. Рассмотрим график этой зависимости, изображённый на рисунке 5.6 в несколько необычной системе координат – по вертикали в логарифмическом масштабе отложена удельная объёмная проводимость, а по горизонтали – величина, обратная температуре, нагреву соответствует движение справа налево. Наклонные участки с правой стороны графиков соответствуют процессу активации примесей, по мере увеличения температуры растёт число



← Возрастание температуры $1/T$

Рисунок 5.6 – Зависимость электропроводности примесного полупроводника от температуры

носителей заряда, вовлечённых в процесс электропроводности, а следовательно и проводимость. Однако, когда все примеси оказываются ионизированными, этот рост заканчивается и, при дальнейшем увеличении температуры, наблюдается спад электропроводности, вызванный уменьшением подвижности носителей зарядов. Этот спад обусловлен усилением тепловых колебаний атомов кристаллической решётки полупроводника и торможения движущихся электронов этими атомами. При дальнейшем нагреве в левой части графиков начинается ионизация собственных атомов полупроводника, и электропроводность резко возрастает.

Работа большинства усилительных и переключающих полупроводниковых приборов происходит в режиме использования примесной электропроводности, в тот момент, когда в результате повышения температуры возникает собственная электропроводность, их работа нарушается. Это ограничивает температурный диапазон применения полупроводниковых приборов.

Рассмотрим процессы, происходящие на границе двух участков полупроводника с различным типом электропроводности, называемой ***p-n-переходом***. Здесь пятые электроны доноров покидают их оболочки и дополняют оболочки близко расположенных трёхвалентных акцепторов, комплектуя четвёртую ковалентную связь. При этом доноры превращаются в положительные, а акцепторы – в отрицательные ионы; возникает область объёмного заряда ООЗ (рисунок 5.7). Толщина ООЗ может быть от единиц до десятков межатомных расстояний, чем больше легирующих примесей, тем она тоньше. Внутри ООЗ находятся положительные ионы доноров и отрицательные ионы акцепторов, а подвижных носителей зарядов нет; её можно рассматривать как заряженный конденсатор. Описанная картина характерна для низких температур, когда примеси не активированы. При нагреве полупроводника ионизация акцепторов и доноров проис-

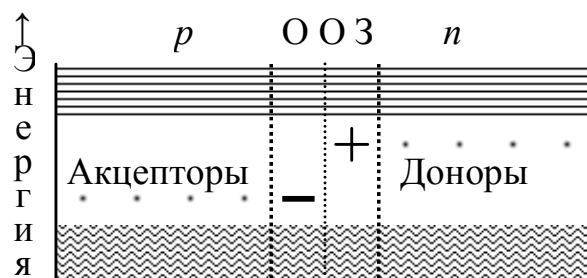


Рисунок 5.7 – Возникновение области объёмного заряда ООЗ на границе *p-n*-перехода

ходит не только на p - n -переходе, но и во всём объёме полупроводника; в валентной зоне p -участка появляются дырки, а свободной зоне n -участка – электроны.

Соединим p - и n -участки резистором, как показано на рисунке 5.8 и осветим. При достаточной энергии квантов света $h\nu$ возникнет движение электронов, при котором световая энергия квантов преобразуется в электрическую, это используют в элементах солнечных батарей. Подвижные заряды (электроны и дырки) на рисунке показаны в кружках, движение электронов по полупроводнику происходит слева направо, а поэтапное перемещение дырок – справа налево. Направление тока показано пунктирной линией, неподвижные заряды (положительные и отрицательные ионы) показаны без кружков. Аналогичные процессы происходят в контактах термоэлементов при их нагревании; разница – в ширине запрещённой зоны, которую должен преодолеть электрон. Заметим, что при таком направлении движения электронов через p - n -переход происходит поглощение тепла (охлаждение), это используют в холодильниках и термостатах.

При подаче на p - n -переход внешнего напряжения прямой полярности область объёмного заряда становится тоньше, а затем исчезает, и p - n -переход проводит электрический ток – это показано на рисунке 5.9 в виде движения электронов справа налево. Большая часть прямого напряжения, прикладываемого к p - n -переходу, затрачивается на то, чтобы поднять энергию электрона до уровня зоны проводимости.

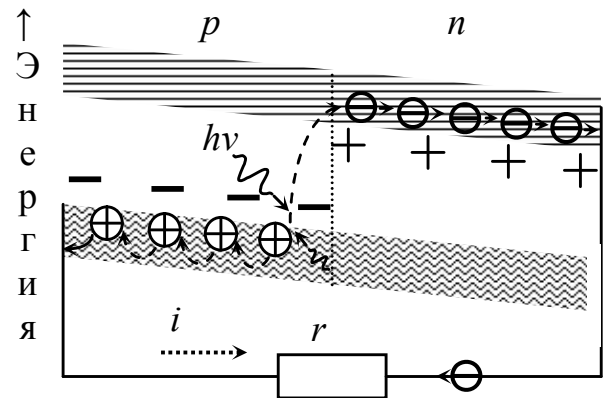


Рисунок 5.8 – Схема движения электронов через p - n -переход с преобразованием энергии света и тепла в электрическую

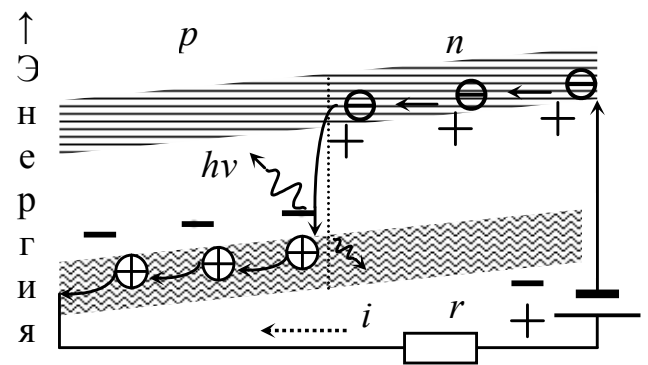


Рисунок 5.9 – Схема движения электронов через p - n -переход при прямой полярности напряжения

мости, и совсем немного – на продвижение электрона по n -участку и дырок по p -участку. Суммарное напряжение на открытом p - n -переходе в основном определяется шириной запрещенной зоны полупроводника и слабо зависит от тока.

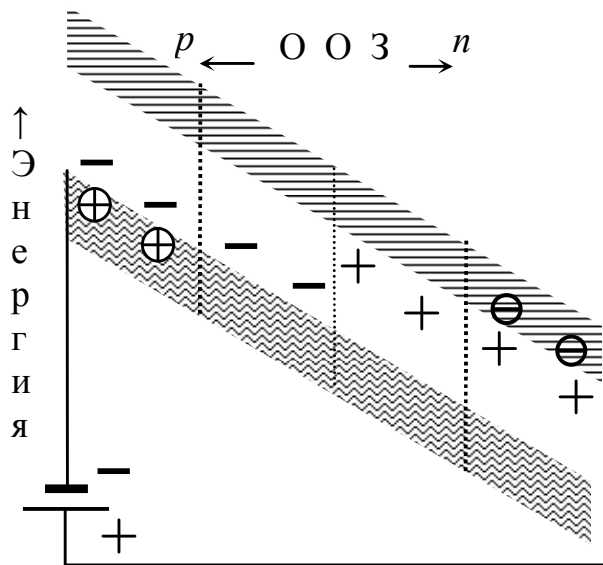


Рисунок 5.10 – Разрастание области объёмного заряда (ООЗ) при обратной полярности напряжения на p - n -переходе

участка даже при очень малых значениях прямого напряжения – это используют в туннельных диодах.

При подаче на p - n -переход внешнего напряжения обратной полярности область объёмного заряда разрастается, и её границы раздвигаются – это показано на рисунке 5.10. Однако увеличение объёмного заряда происходит непропорционально росту напряжения, а ёмкость p - n -перехода уменьшается – это используют в варикапах. Изоляционные свойства закрытого p - n -перехода сохраняются до пробоя, который может быть туннельным, лавинным и тепловым. При лавинном пробое напряжение на p - n -переходе почти не зависит от тока – это используют в стабилитронах.

5.3 Получение и применение германия

При составлении периодической таблицы элементов Д. И. Менделеев предсказал основные свойства германия, назвав его экасилицием. Вскоре немецкий химик Клеменс Винклер обна-

крытом p - n -переходе в основном определяется шириной запрещенной зоны полупроводника и слабо зависит от тока.

У широкозонных полупроводников при «падении» электрона из зоны проводимости в валентную излучается квант света, величина которого соответствует ширине запрещенной зоны – это используют в светодиодах. В сильно легированных полупроводниках ООЗ – тонкая; подвижный электрон как волна может проскочить в зону проводимости p -

ружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием.

Германий относится к числу очень рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из

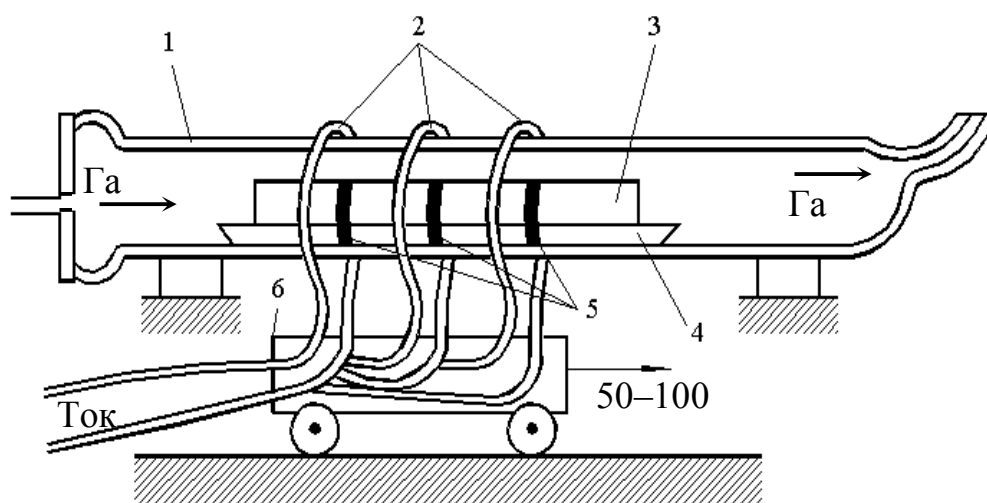


Рисунок 5.11 – Процесс очистки слитка германия методом зонной

медно-свинцовых руд. Из исходного сырья получают тетрахлорид германия, который переводят в диоксид, а затем восстанавливают в водородной печи при температуре $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ до состояния металлического порошка и сплавляют в слитки. Возможно получение порошка германия и путём непосредственного разложения тетрахлорида. С целью получения германия, пригодного для полупроводникового приборостроения, его очищают от загрязнения методом **зонной плавки**, который изображён в схематическом виде на рисунке 5.11.

Процесс **зонной плавки** германия проводится в атмосфере водорода или инертных газов, или их смеси. В кварцевую трубу **1**, расположенную внутри индуктора **2**, помещают подвергаемый очистке слиток **3** в графитовой лодочке **4**. По индуктору протекает высокочастотный ток, который нагревает и расплавляет зону **5** шириной $40\text{--}50\text{ мм}$. С помощью подвижной каретки

6 расплавленную зону медленно (со скоростью 50–100 мкм/с) перемещают вдоль образца. В ходе зонной плавки все примеси захватываются жидкой фазой и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Длина слитка может превышать 1 м. Требуемая степень чистоты достигается после 5–8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном направлении, качество контролируют путём измерения удельного электрического сопротивление материала. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают не одну, а несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.

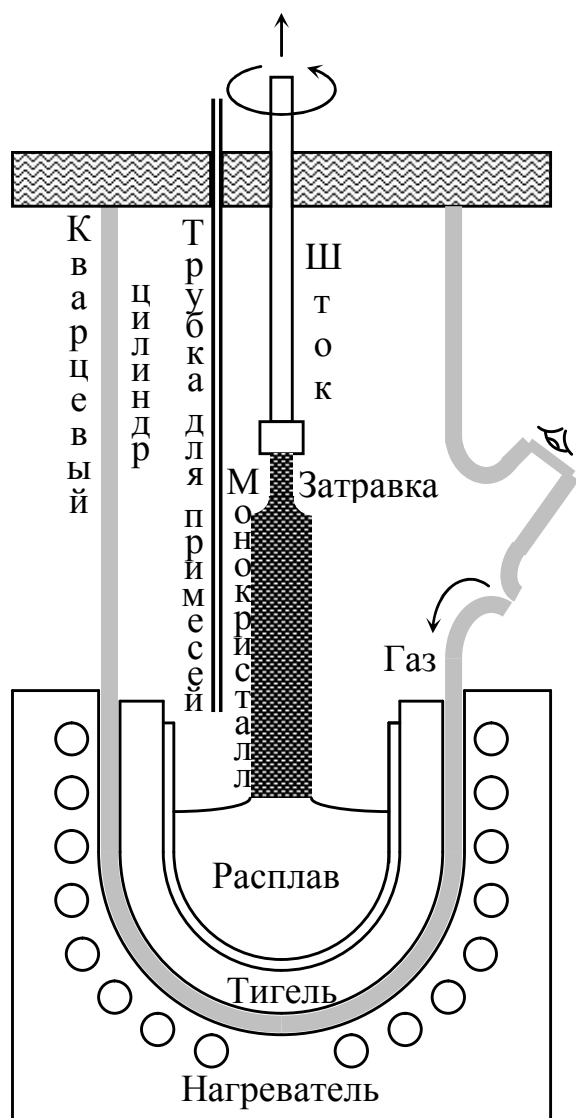


Рисунок 5.12 – Вытягивание монокристалла из расплава по методу Чохральского

Наиболее совершенные монокристаллы германия вытягивают из расплава по методу Чохральского, который схематически изображён на рисунке 5.12. В расплав чистого германия с помощью штока вводят монокристаллическую затравку и ждут, пока она не оплавится с поверхности, затем, непрерывно вращая, шток начинают поднимать. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением, остывая он кристаллизуется, копируя решётку затравки. Скорость вытягивания может изменяться в пределах от 10^{-5} до 10^{-4} м/с, диаметр вытягиваемого слитка до 100 мм, его можно по желанию изменять, несколько понижая или повышая температуру расплава

за счёт регулировки тока в витках индукционного или нихромового нагревателя. Процесс вытягивания монокристаллов сопровождается их одновременным легированием. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводятся непосредственно в расплав через специальную трубку.

На основе германия изготавливают приборы самого различного назначения, в первую очередь диоды и транзисторы. Достоинством германиевых диодов является малое значение потери напряжения при протекании тока в прямом направлении, а недостатком – невысокие допустимые обратные напряжения. Германий используют для создания туннельных диодов и варикапов, высокочастотных, импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения германий легируют золотом.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм, что позволяет использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счётчиков ядерных частиц.

Рабочий диапазон температур германиевых приборов – от минус 60 °С до плюс 70 °С. **Невысокий верхний предел рабочей температуры является основным недостатком изделий из германия.**

5.4 Получение и применение кремния

Кремний является одним из самых распространённых элементов, в земной коре его содержится 29,5 % (по массе). Наиболее распространённым соединением этого элемента является диоксид кремния SiO_2 в виде минерала кварца и кварцевого песка. Впервые кремний был получен ещё в 1811 г., однако как материал полупроводниковой электроники стал широко применяться после разработки эффективных методов его очистки. По сравнению с германием у кремния меньше размеры атомов и

период кристаллической решётки, что обуславливает более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, большие ширину запретной зоны, удельное электрическое сопротивление и допустимую рабочую температуру.

Технический кремний, содержащий около 1 % примесей, получают при восстановлении его из оксидов с углеродом в электрических печах. Технология получения и применения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучую жидкость – трихлорсилан SiHCl_3 ; 2) очистка трихлорсилана физическими и химическими методами; 3) термическое разложение с выделением чистого кремния; 4) кристаллизационная очистка с применением зонной плавки; 5) выращивание монокристаллов вытягиванием из расплава; 6) эпитаксия.

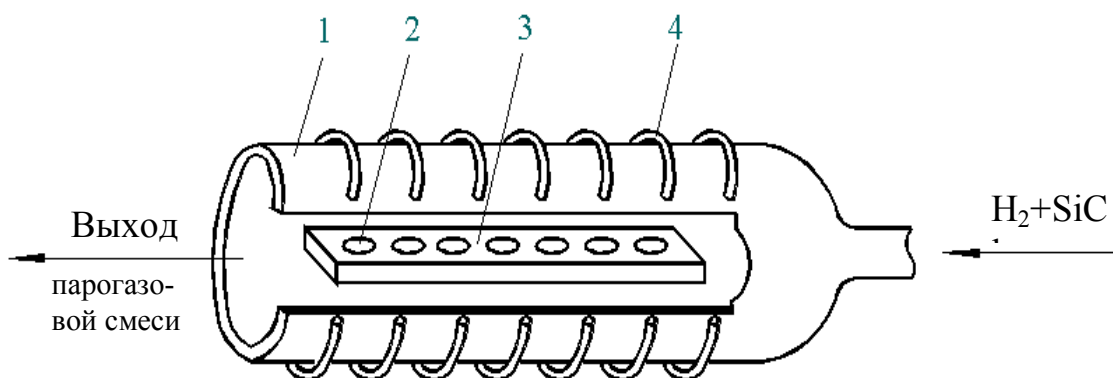
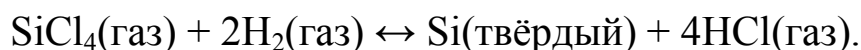


Рисунок 5.13 – Процесс выращивания плёнок кремния

При зонной плавке кремния, из-за высокой температуры, графитовые лодочки применять нельзя, поэтому слиток располагают вертикально, а расплавленный кремний удерживается силами поверхностного натяжения. Методом вытягивания из расплава выращивают монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до метра с нужным типом проводимости и широким диапазоном значений удельного сопротивления, однако, из-за высокой температуры, эти монокристаллы загрязнены кислородом из кварцевого тигля.

Эпитаксия кремния. При изготовлении кремниевых приборов и интегральных микросхем важную роль играют технологии эпитаксиального осаждения тонких слоёв. Термин «эпитаксия»

означает ориентированное наращивание кристаллической плёнки одного вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой. Наиболее распространённый вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоёв основан на процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствии с реакцией, изображённой на рисунке 5.13,



Реакция протекает в кварцевых реакторах **1** при температурах порядка 1200 °С; подложками служат монокристаллические пластины кремния **2**, расположенные на графитовой подставке **3**; для нагрева используют высокочастотный индуктор **4**. Подложки вырезают из слитков и предварительно подвергают механической и химической полировке.

В ряде случаев при изготовлении интегральных микросхем, эпитаксиальные слои кремния осаждают на диэлектрические подложки. В качестве материала таких подложек используют различные монокристаллы: сапфир (Al_2O_3), шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), берилл ($\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), кварц (SiO_2) и др. Ориентированное выращивание монокристаллических плёнок кремния на диэлектрических подложках открывает возможности создания интегральных микросхем с практически идеальной изоляцией элементов.

Изоляционные **оксидные плёнки** из SiO_2 получают методом термического окисления чистым кислородом или парами воды при температуре 1000–1300 °С. Они имеют стеклообразную структуру и по свойствам близки к расплавленному кварцу.

Кремний является основным материалом при изготовлении интегральных микросхем, а также дискретных полупроводниковых приборов. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, стабилитроны, тиристоры, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью; рабочие частоты кремниевых приборов достигают 10 ГГц.

Кремниевые выпрямительные диоды и тиристоры могут выдерживать обратные напряжения до нескольких киловольт и пропускать ток в прямом направлении до нескольких килоам-

пер. Кремниевые стабилитроны, в зависимости от степени легирования материала, имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

Чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,1 мкм. Кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличаются высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов лежит в пределах 0,3–1,1 мкм и хорошо согласуется со спектром излучения лазеров. Кремниевые фотоэлементы, под названием солнечных батарей, применяют для получения электрической энергии, их коэффициент полезного действия доходит до 10–12 %. Кремний применяют для изготовления тензодатчиков, в которых используется сильная зависимость удельного электрического сопротивления кремния от механических напряжений.

При изготовлении больших интегральных микросхем используют **поликристаллический кремний**, который может выполнять функции резистора, проводникового соединения, а также контактного соединения с различными областями кристаллов. Осаждение плотного мелкозернистого слоя поликристаллического кремния проводят по способу термического разложения силана SiH_4 при температуре 700–1000 °С. Для получения высокой электропроводности поликристаллический кремний легируют.

Аморфный кремний выступил в качестве более дешевой альтернативы монокристаллическому, например, при изготовлении на его основе солнечных элементов. Аморфные пленки Si по своим свойствам не представляют практического интереса, однако при добавке водорода получают гидрированный кремний Si:H. Его можно легировать традиционными донорными (фосфор P, мышьяк As) и акцепторными (бор B) примесями, придавая ему электронный или дырочный тип проводимости, создавать в нем *p-n*-переходы.

Оптическое поглощение аморфного кремния в 20 раз выше, чем кристаллического. Поэтому для существенного поглощения видимого света достаточно пленки Si:H толщиной 0,5–1,0 мкм вместо дорогостоящих кремниевых 300-мкм подложек. По сравнению с поликристаллическими кремниевыми элементами изде-

лия на основе Si:H производят при более низких температурах (300 °С).

На основе гидрированного кремния синтезирован ряд аморфных полупроводников, обладающих интересными электрическими и оптическими свойствами: $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$. Гидрированный кремний является прекрасным материалом для создания светочувствительных элементов в ксерографии, датчиков первичного изображения (сенсоров), мишеней видиконов для передающих телевизионных трубок. Оптические датчики из гидрированного аморфного кремния используются для записи в памяти видеоинформации, для целей дефектоскопии в металлургической и текстильной промышленности, в устройствах автоматической экспозиции и регулирования яркости.

Температурный диапазон кремниевых приборов – до 180 °С.

5.5 Получение и применение графенов

В 2004 г. Константин Новосёлов и Андре Гейм представили своё совместное изобретение – графены, которые сразу же стали самым перспективным материалом наноэлектроники. Графены представляют собой плоские кристаллические плёнки углерода толщиной от одного до нескольких атомов и признаны самым прочным материалом на земле. Для получения графеновых плёнок применяют два основных способа:

1 Слой карбида кремния нагревают в вакууме, кремний испаряется, остаётся углеродная плёнка; лишние слои удаляют травлением.

2 Графит пропитывают веществом, которое способно резко увеличивать свой объём, как бы «взрываться» при ударе, нагреве либо под действием ультразвука. При «взрыве» кусок графита как бы «распушается», превращаясь в легчайший чёрный пух, при этом образуются однослойные плёнки, которые, однако, способны сворачиваться в нанотрубки; свободные радикалы соединяются с кислородом, образуя оксид графена. Раствор оксида графена пропускают через целлюлозную мембрану до достижения нужной толщины слоя, затем прижимают мембрану к какой-либо основе и растворяют целлюлозу ацетоном. Восстанов-

ливают графен парами гидразина с последующим отжигом в инертной атмосфере при 200 °С.

Однослойный графен является проводником, а двуслойный – полупроводником; из всех известных материалов в нём самая высокая подвижность электронов. Двуслойный графен обладает уникальным свойством – ширина его запрещённой зоны может изменяться в широком диапазоне от 0 до 1 эВ и выше под действием напряжённости внешнего электрического поля менее 1 В/нм.

Уникальные оптические, электрические и механические свойства графенов можно использовать в самых разных приложениях нанoeлектроники, от сверхминиатюрных транзисторов и сверхёмкой памяти до суперчувствительных химических датчиков и эффективных солнечных батарей.

5.6 Получение и применение карбида кремния

Карбид кремния SiC образуется при соединении сходных по строению внешней электронной оболочки, но разных по размерам атомов. Эта связь сильнее, чем в чистом кремнии, следовательно, запрещённая зона шире. В природе этот материал встречается крайне редко и в ограниченных количествах.

Технический карбид кремния изготавливают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом. В печи образуются сросшиеся пакеты кристаллов SiC, называемые друзами, из них путём дробления получают порошок карбида кремния. Кристаллы полупроводниковой чистоты получают методом возгонки с последующей кристаллизацией в атмосфере аргона при температуре 2400–2600 °С. Карбид кремния имеет более сотни различных модификаций кристаллических структур, отличающихся порядком расположения атомов; ширина запрещённой зоны – в пределах от 2,4 до 3,3 эВ; подвижность электронов 0,01–0,05 м²/(В·с).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре – примесная; тип электропроводности зависит от валентности примесей либо определяется избытком атомов Si или C, собственная электропроводность появляется при температуре выше 1400 °С.

Светодиоды из карбида кремния излучают в видимой области спектра, изменяя состав примесей, можно получить свечение любого цвета – от красного до фиолетового. Эти светодиоды имеют невысокую эффективность, но отличаются стабильностью свойств и могут использоваться как эталонные источники света при измерениях.

Порошок карбида кремния представляет собой смесь мелких кристалликов и обладает замечательным свойством – пробиваться, теряя сопротивление, под действием высокого напряжения, и восстанавливать сопротивление после снятия напряжения. На основе порошкообразного карбида кремния, скрепленного связующим материалом, изготавливают варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), вилитовые разрядники для защиты от перенапряжений (в вилите кристаллы карбида кремния скреплены стеклом), а также волноводные поглотители. Для целей высокотемпературного нагрева применяют силиконовые стержни из карбида кремния с углеродом и кремнием. Карбид кремния является одним из наиболее твёрдых веществ и используется для механической обработки различных материалов.

5.7 Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C

Кремний и германий являются химическими аналогами. Оба этих элемента кристаллизуются в алмазоподобную структуру; постоянная решетки Si равна 5,44 Å, Ge – 5,66 Å. Высокое сходство этих элементов позволяет им образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов, ширина запрещённой зоны которых плавно и линейно меняется при изменении процентного соотношения составляющих от 1,12 эВ для чистого кремния до 0,665 эВ для чистого германия. Исключением является сплав $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$, для которого характерно образование островков с параметрами, резко отличающимися от параметров остального объёма материала. Производство $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавов и структур возможно различными методами, такими как кристаллизация из расплавов, бестигельная зонная плавка, жидкофазная эпитаксия и др. Для получения гетеропереходов применяют технологию плазмохимического осаждения $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремниевую подложку путём разложения смеси силана SiH_4 и германа GeH_4 , взятых в соответст-

вующей пропорции, причём изменяя пропорции можно регулировать распределение германия по толщине получаемой плёнки.

Стоимость Si+Ge приборов немногим выше, чем классических приборов на основе кремния, а все производственные процессы, наработанные для Si, применимы и для Si+Ge. Преимуществами кремниево-германиевых приборов являются уменьшение шумов, потерь энергии и увеличение рабочей частоты. К тому же применение гетеропереходов позволяет организовать обработку сигналов с несколькими различными уровнями, т. е. использовать не двоичную, а троичную, четверичную и т. д. систему. В настоящее время кремний-германиевые приборы вытесняют более дорогие и менее технологичные приборы из арсенида галлия и других соединений $A^{III}B^V$ из СВЧ-электроники (сотни ГГц) и оптоэлектроники.

Небольшие добавки углерода призваны устранить проблемы ухудшения характеристик Si+Ge-транзисторов во время термообработки, выполняемой при изготовлении микросхем. Эпитаксиальное выращивание монокристаллического Si+Ge+C выполняют на кремниевой подложке с помощью химического осаждения из паровой фазы при сверхвысоком вакууме. Чередующиеся слои Si+Ge+C и Si толщиной 10 нанометров применяют в качестве куллеров для охлаждения микросхем, используя термоэлектрический эффект Пельтье.

5.8 Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$

Соединения типа $A^{III}B^V$ образуют трёхвалентные элементы – бор, алюминий, галлий, индий с пятивалентными азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Для них характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной; при этом одна из четырёх связей, которыми каждый атом встроен в решётку, обеспечивается неподеленной парой валентных электронов атома неметалла. Эту группу материалов принято классифицировать по неметаллическому элементу; соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. Возможности применения полупроводников характеризуются шириной запрещенной зоны и подвижностью электронов, для соединений типа $A^{III}B^V$ эти параметры приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Характеристики полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$

Соединяемые элементы	Азот N	Фосфор P	Мышьяк As	Сурьма Sb
	Ширина запретной зоны, эВ / подвижность электронов, $m^2/(V \cdot c)$			
Алюминий Al	5,88 / -	2,45 / 0,008	2,16 / 0,028	1,58 / 0,02
Галлий Ga	3,4 / 0,03	2,26 / 0,019	1,43 / 0,95	0,72 / 0,4
Индий In	1,95 / -	1,35 / 0,46	0,36 / 3,3	0,18 / 7,8

Технология получения монокристаллов и монокристаллических плёнок этих соединений во многом использует приёмы, разработанные для германия и кремния и карбида кремния – зонную плавку, возгонку с последующей кристаллизацией, вытягивание монокристалла из расплава, эпитаксиальное осаждение плёнки, однако с учётом специфики новых материалов и составляющих. В частности, для получения фосфидов и арсенидов расплавы металлов сначала под давлением насыщают парами фосфора или мышьяка, а затем вызывают направленную кристаллизацию. Монокристаллы вытягивают из расплавов под слоем флюса, причём в среде чистого аргона. Наилучшими свойствами отличаются приборы, изготовленные методами эпитаксиального осаждения плёнок.

Особый интерес к соединениям типа $A^{III}B^V$ вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приёмниках излучения. Для излучения в видимой области спектра ширина запретной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ, этому условию удовлетворяют фосфид галлия GaP и нитрид галлия GaN. При изготовлении светодиодов их легируют цинком, а фосфид галлия – ещё и кислородом. Материалы с более узкой запретной зоной способны эффективно излучать в инфракрасной области, лучший из них – арсенид галлия GaAs, имеющий $\Delta W = 1,43$ эВ. Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. был создан инжекционный лазер, т. е. получено когерентное излучение. Антимонид индия InSb, благодаря узкой запретной зоне, способен принимать инфракрасное излучение с длиной волны до $\lambda \approx 7$ мкм.

Арсенид галлия является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Фотокатоды из арсенида галлия p -типа, активированного плёнкой Cs_2O для снижения работы выхода электронов, обладают высо-

чайшей чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. Благодаря высокой подвижности носителей зарядов арсенид галлия и антимонид индия применяют для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми, туннельные диоды из GaAs характеризуются более высокой рабочей температурой, а из InSb – лучшими частотными свойствами. На основе узкозонных антимонида InSb и арсенида InAs индия, обладающих очень высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла. Для создания генераторов Ганна, работающих на частотах до 10 ГГц, применяют арсенид галлия, а также фосфид InP и арсенид InAs индия. Прогресс в технологии арсенида галлия открыл широкие перспективы применения этого материала для создания полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем.

Создание и применение твёрдых растворов соединений $A^{III}B^V$ позволяет плавно управлять шириной запрещённой зоны и подвижностью носителей заряда в полупроводниках путём изменения их состава, что открывает широкие возможности создания **гетеропереходов** и приборов на их основе. Под гетеропереходами понимают контакты двух разных полупроводников с различной шириной запрещённой зоны. Они позволяют достичь очень высокого квантового выхода люминесценции, существенно снизить пороговую плотность тока, требуемую для генерации когерентного излучения и осуществить непрерывный режим излучения при комнатной температуре, который не удаётся реализовать в лазерах с $p-n$ -переходом. В частности лазеры на основе гетеропары $InP/Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи, поскольку спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям в кварцевом волокне, имеют возможность внутренней модуляции излучения путём изменения управляющего напряжения и совместимы с интегральными микросхемами по рабочим параметрам.

5.9 Применение халькогенидов и оксидов

Халькогены (от греч. *halkos* – медь, *genes* – рождающий, т. е. порождающие медные руды) – это общее название серы S, селена Se и теллура Te. Наибольшее применение в электротехнике и

электронике нашли халькогениды цинка, кадмия, ртути и свинца, ширина запрещенной зоны и подвижность электронов в которых приведены в таблице 5.4. Широкое применение имеют также оксиды меди и цинка, халькогенидные и оксидные полупроводниковые стекла.

Таблица 5.4 – Характеристики халькогенидов

Соединяемые элементы	Сера S	Селен Se	Теллур Te
	Ширина запрещенной зоны, эВ / подвижность электронов, м ² /(В·с)		
Цинк Zn	3,67(3,74) / 0,014	2,73 / 0,026	2,23 / 0,053
Кадмий Cd	2,53 / 0,034	1,85 / 0,072	1,51 / 0,12
Ртуть Hg	1,78 / 0,07	0,12 / 2,0	0,08 / 2,5
Свинец Pb	0,39 / 0,06	0,27 / 0,12	0,32 / 0,18

Сульфид цинка ZnS превосходит другие материалы по внутреннему квантовому выходу и является основой для многих люминофоров. Сульфид кадмия CdS используют для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра; для этих же целей используют пленки и порошки селенида кадмия CdSe.

Узкозонные твердые растворы теллуридов кадмия и ртути состава Cd_xHg_{1-x}Te используют в приемниках дальнего инфракрасного излучения. Их спектр чувствительности перекрывает «окно прозрачности» атмосферы 8–14 мкм.

Пленки из селенида HgSe и теллурида HgTe ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла.

Узкозонные халькогениды свинца – сульфид PbS, селенид PbSe и теллурид PbTe – применяют в качестве детекторов инфракрасного излучения. При низких температурах на их основе изготавливают лазеры инжекционного типа. Кроме того, из твердых растворов халькогенидов свинца изготавливают отрицательные ветви элементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

В твердых растворах теллуридов свинца PbTe и олова PbTe при определенном соотношении компонентов ширина запрещенной зоны может быть равна нулю. Эти полупроводниковые соединения можно использовать в спектральном диапазоне до 30

мкм, что соответствует максимальной длине волны излучения полупроводниковых лазеров.

Гемиоксид меди Cu_2O – узкозонный (0,34 эВ) полупроводник *p*-типа, из него делали первые полупроводниковые выпрямители (купроновые, купроксные) и фотоэлементы.

На основе широкозонного оксида цинка ZnO (3,2 эВ) изготавливают специальные керамические резисторы с нелинейным сопротивлением, которые применяют в ограничителях перенапряжений, используемых на линиях электропередачи напряжением от 3 до 750 кВ.

Халькогенидные стекла получают путем сплавления халькогенов (S, Se, Te) с элементами III, IV, V групп периодической системы. Халькогенидные стеклообразные полупроводники получают в основном либо охлаждением расплава, либо испарением в вакууме. Типичные представители – сульфид и селенид мышьяка. К ним относятся также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов, например, $\text{Ge}+\text{S}$, $\text{Ge}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{S}$, $\text{As}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{S}+\text{P}$, $\text{Ge}+\text{As}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{Ge}+\text{Se}+\text{Te}$, $\text{As}+\text{Sb}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{Pb}+\text{S}$. Оксидные кислородсодержащие стекла получают сплавлением оксидов металлов, имеющих переменную валентность, например, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZnO}$.

Аморфные и стеклообразные полупроводниковые материалы используют в электрофотографии, системах записи информации оптическом приборостроении и т. д.

5.10 Органические полупроводники

Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и пленок. Они содержат в своей структуре ароматические углеродные кольца с двойными связями. Именно здесь образуются носители заряда – свободные электроны и дырки. Процесс проводимости органических полупроводников определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле.

Органические полупроводники находят применение в качестве светочувствительных материалов для записи информации, а также при изготовлении различного рода датчиков. Однако

наибольшее применение они нашли при изготовлении органических светоизлучающих диодов *OLED* (англ. *Organic Light-Emitting Diode*). При производстве *OLED*-дисплеев используют полимеры, которые испускают яркий свет с КПД 25–30 %.

Органические полупроводники обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими кристаллами: не требуют подсветки; позволяют смотреть на изображение под любым углом зрения; отличаются более качественной цветопередачей и высоким контрастом; имеют низкое энергопотребление и меньший вес; позволяют создавать гибкие экраны. Фосфоресцирующие *OLED (PHOLED)* используют принцип электрофосфоресценции, чтобы преобразовать до 100 % электрической энергии в свет. Их применяют с целью освещения. Прозрачные (*Transparent*) дисплеи *TOLED* на 70 % прозрачны в выключенном состоянии; их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, самолёта, на витрины магазинов или устанавливать в шлемы виртуальной реальности.

5.11 Магнитные полупроводниковые материалы

В магнитных полупроводниках процессы генерации носителей зарядов и прохождения электрического тока зависят от направления и значения индукции магнитного поля. В магнитоэлектронных приборах используют проявления магниторезистивного эффекта и эффекта Холла в собственном магнитном поле полупроводника. В магнитооптоэлектронике используют зависимость процесса возбуждения валентных электронов от направления спинов поглощаемых фотонов, что проявляется в виде зависимости ширины запретной зоны полупроводника от направления поляризации света. Если направление спинового момента фотона совпадает с направлением намагниченности полупроводника, то поглотивший его валентный электрон легче переходит в свободную зону, т. е. ширина запретной зоны становится меньше. Наоборот, если спин фотона направлен навстречу магнитному полю полупроводника, то для ионизации валентных электронов требуется большее значение энергии фотона, т. е. ширина запретной зоны становится больше. Среди магнитных полупроводников можно выделить три группы:

1 Магнитные полупроводниковые шпинели, применяемые в качестве кристаллов для магнитоуправляемых оптоэлектронных устройств; из них наиболее изучено соединение CdCr_2Se_4 .

2 Полупроводниковые халькогениды и оксиды редкоземельных металлов, которые в виде тонких плёнок используют в конструкции магнитоэлектронных и магнитооптоэлектронных приборов. Из них наиболее изучены свойства халькогенидов европия, монооксида европия EuO и оксида европия-самария $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}$.

3 Обычные полупроводниковые соединения, в которые, с целью придания им магнитных свойств, добавлены атомы магнитных или переходных металлов. Здесь наиболее разработана технология примеси марганца Mn к арсенидам индия InAs и галлия GaAs . Для образования связей с атомами других металлов атомы марганца достают электроны с внутренней недостроенной оболочки, и таким образом становятся магнитными.

Нанотехнология обеспечивает возможность магнитного управления процессами, происходящими в наноэлектронных приборах, на уровне спинов отдельных электронов и даже атомных ядер. Наноразмерную магнитоэлектронику назвали **спинтроникой**. Развитие спинтроники стимулирует разработку новых магнитных полупроводниковых соединений. Например, добавление небольшого количества хрома Cr в оксид индия In_2O_3 делает его магнитным. Такой материал помещается сверху на обычный кремниевый полупроводник и инжектирует в него электроны с определенной ориентацией спина.

6 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнитные свойства вещества обусловлены особенностями внутриатомного движения электронов. Под действием внешнего магнитного поля движение электронов изменяется, и вещество приобретает намагниченность. Некоторые вещества обладают собственной намагниченностью в пределах участков структуры, называемых доменами. Под действием внешнего магнитного поля намагниченность таких веществ изменяет своё направление.

В изотропной (однородной) среде намагниченность J_M , А/м, направлена согласно или встречно напряжённости внешнего магнитного поля H , А/м, и связана с ней соотношением

$$J_M = \pm k_M H,$$

где $\pm k_M$ – магнитная восприимчивость, безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться.

Индукция магнитного поля B , Тл, является результатом совместного действия напряжённости внешнего поля H и собственной намагниченности J_M вещества. В изотропном веществе

$$B = \mu_0 H + \mu_0 J_M = \mu_0 H \pm k_M \mu_0 H = \mu_0 (1 \pm k_M) H = \mu_0 \mu H,$$

где $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная вакуума;

$\mu = (1 \pm k_M)$ – относительная магнитная проницаемость вещества.

Относительная магнитная проницаемость μ показывает, во сколько раз вещество изменяет (усиливает или ослабляет) магнитное поле по сравнению с полем в вакууме.

В анизотропном кристаллическом веществе намагниченность J_M направлена по одной из осей лёгкого намагничивания кристаллов, а магнитная проницаемость μ зависит от их ориентации относительно внешнего магнитного поля.

6.1 Классификация веществ по магнитным свойствам

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе мож-

но подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

К **диамагнетикам** относят вещества, ослабляющие магнитное поле, у которых магнитная восприимчивость отрицательна, а магнитная проницаемость μ меньше 1. Диамагнитный эффект обусловлен небольшим уменьшением скорости вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Это уменьшение оказывает размагничивающее действие и проявляется во всех веществах, однако в большинстве случаев диамагнитный эффект маскируется другими более сильными магнитными эффектами.

Диамагнетиками являются инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и нефтепродукты), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения III и V, II и VI главных подгрупп таблицы Менделеева) и органических соединений, щелочно-галогидные кристаллы, неорганические стекла, а также ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.). Магнитная проницаемость μ этих веществ незначительно (на 10^{-6} – 10^{-7}) меньше единицы и почти не зависит от температуры.

Ослабляя магнитное поле, диамагнетики выталкиваются из него. Вещества в сверхпроводящем состоянии совсем не пускают внутрь себя магнитное поле ($\mu = 0$) и являются идеальными диамагнетиками.

К **парамагнетикам** относят вещества с малой положительной магнитной восприимчивостью $k_M = 10^{-3} \dots 10^{-6}$, слегка усиливающие магнитное поле (μ немного большей 1). Атомы парамагнетиков обладают небольшими собственными магнитными моментами. В отсутствие внешнего поля, из-за теплового движения, эти магнитные моменты распределены хаотично, так что в целом намагниченность вещества равна нулю. Под действием внешнего поля магнитные моменты атомов, поворачиваясь в том же направлении, усиливают его на доли процента. Тепловое движение противодействует магнитной упорядоченности, поэтому магнитная проницаемость парамагнетиков заметно зависит от температуры.

Парамагнетиками являются кислород, окись азота, щелочные и щелочноземельные металлы, некоторые переходные ме-

таллы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

Усиливая магнитное поле, парамагнетики втягиваются в него.

К **ферромагнетикам** относят вещества с очень большой положительной магнитной восприимчивостью. Значение магнитной проницаемости μ некоторых ферромагнетиков может превышать миллион и сильно зависит от напряжённости поля и температуры.

Свойства ферромагнетиков проявляют железо, никель, кобальт и некоторые редкоземельные металлы, атомы которых отличаются очень сильным собственным магнитным моментом. На внешнем электронном уровне этих элементов оказалось несколько электронов, которые определяют их свойства, как металлов. Однако внутренние оболочки этих элементов остались незаполненными и магнитные моменты электронов этих оболочек – некомпенсированными. В 3-й электронной оболочке атома железа 4 электрона имеют некомпенсированные магнитные моменты, в результате сложения которых атом железа представляет собой самый сильный из элементарных магнитов. Соседние атомы ферромагнетика спонтанно (самопроизвольно) ориентируют свои магнитные моменты в одном из направлений лёгкого намагничивания кристаллов в пределах области, называемой **доменом**. Магнитные моменты соседних доменов направлены по-разному, так что в общем объёме вещества они компенсируют друг друга, результирующая намагниченность равна нулю и вещество имеет минимум энергии. Однако под воздействием внешних магнитных полей магнитные моменты доменов легко изменяют своё направление, усиливая эти поля в сотни, тысячи, миллионы раз.

Атомы **антиферромагнетиков** также являются элементарными магнитами, однако их магнитные моменты направлены антипараллельно (встречно) и компенсируют друг друга. Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков положительна, $k_M = 10^{-3} \dots 10^{-5}$; магнитная проницаемость μ немного больше 1 и сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Температура тако-

го перехода, при которой исчезает магнитная упорядоченность, получила название точки Нееля.

Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе переходных металлов.

В ферримагнетиках магнитные моменты также направлены антипараллельно, но это магнитные моменты разных атомов либо ионов, поэтому они не скомпенсированы. Ферримагнетики обладают высокой магнитной проницаемостью (до десятков тысяч), которая, как и у ферромагнетиков, зависит от напряжённости магнитного поля и температуры. Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, – различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

Диа-, пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу слабомагнитных (немагнитных) веществ, тогда как ферро- и ферримагнетики представляют собой сильномагнитные (магнитные) материалы.

6.2 Доменная структура и намагничивание ферромагнетиков

Экспериментально доказано, что особые свойства ферромагнетиков обусловлены их доменным строением. Это подтверждают фигуры Акулова, которые наблюдают под микроскопом, насыпав тонкий магнитный порошок на поверхность ферромагнитного материала – порошок собирается на границах между доменами. Домены представляют собой макроскопические области, намагниченные практически до насыщения в отсутствие внешнего магнитного поля. Спонтанная (самопроизвольная) намагниченность доменов обусловлена одинаковой ориентацией магнитных моментов всех атомов вдоль одной из осей лёгкого намагничивания кристаллов (рисунок 6.1).

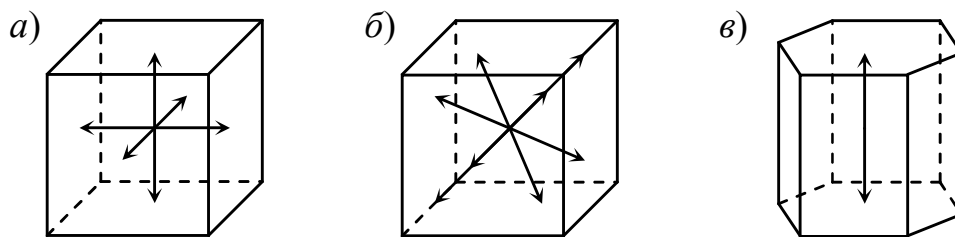


Рисунок 6.1 – Направления легкого намагничивания:
a – железа (шесть); *б* – никеля (восемь); *в* – кобальта (два)

Число таких направлений определяется симметрией решётки. Кубические кристаллы железа имеют шесть направлений лёгкого намагничивания – вдоль рёбер, кубические кристаллы никеля – восемь – по диагоналям куба, а гексагональные кристаллы кобальта – шестигранные призмы – всего два, вдоль оси призмы.

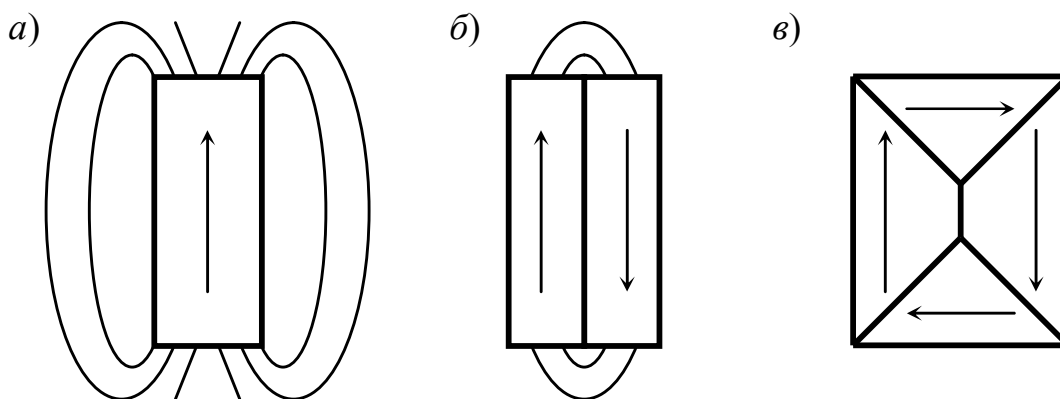


Рисунок 6.2 – Различные доменные структуры ферромагнетиков

Геометрия доменной структуры ферромагнетика, т. е. характер разбиения его на домены определяется из условия минимума свободной энергии системы. Однодоменное состояние энергетически невыгодно, так как в этом случае на концах ферромагнетика возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное поле, которое обладает определённой потенциальной энергией (рисунок 6.2, *a*).

Если кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рисунок 6.2, *б*).

Ещё более выгодной является структура с боковыми, замыкающими доменами, показанная на рисунке 6.2, в. В этом случае магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю. Следует учесть, что рисунки условные (плоские), а домены объёмные и замыкание магнитного потока происходит в трёхмерном пространстве.

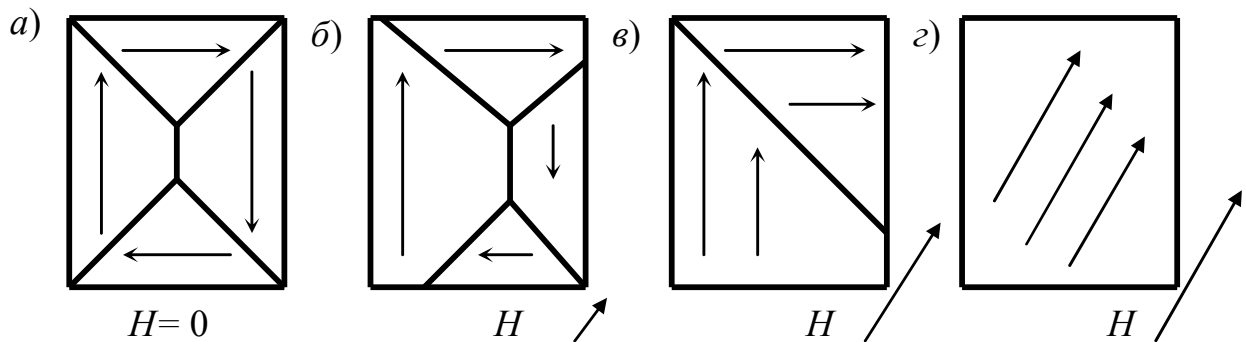


Рисунок 6.3 – Схема изменения ориентации спинов при намагничивании ферромагнетика:

a – поля нет; *б* – слабое поле; *в* – сильное поле; *г* – насыщение

Размеры доменов составляют от 10^{-7} до 10^{-4} м. Возрастание индукции под действием внешнего поля обусловлено смещением доменных границ и поворотом магнитных моментов доменов (рисунок 6.3).

Переходный слой, разделяющий два домена, намагниченные в разных направлениях, называют «стенкой Блоха». В пределах такого слоя происходит постепенное изменение ориентации спинов; плавный переход от одного направления магнитного момента к другому. Толщина стенок Блоха может достигать нескольких сот межатомных расстояний (например, в железе она составляет около 100 нм).

Начальная кривая намагничивания $B(H)$ представляет собой зависимость магнитной индукции предварительно размагниченного ферромагнетика от напряжённости внешнего магнитного поля, полученную при монотонном её увеличении (рисунок 6.4).

По начальной кривой намагничивания $B(H)$ легко определить значение **статической** магнитной проницаемости

$$\mu = B/(\mu_0 H).$$

Она пропорциональна тан-генсу угла наклона прямой, проведенной из начала координат через соответствующую точку начальной кривой намагничивания. Зависимость $\mu(H)$ приведена на рисунке 6.4.

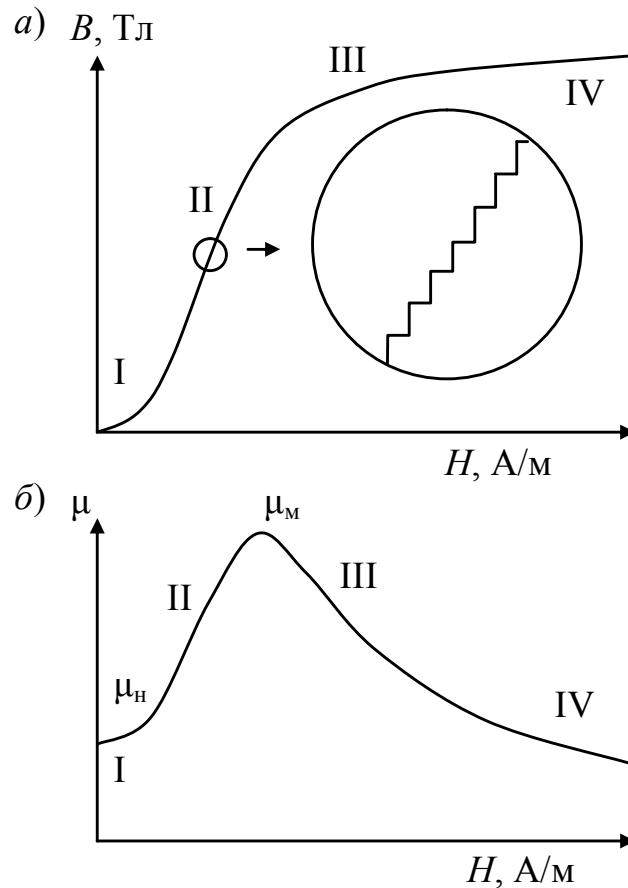


Рисунок 6.4 – Начальная кривая намагничивания (а) и зависимость магнитной проницаемости от напряжённости магнитного поля (б)

Начальному участку I кривой $B(H)$ соответствует упругое (обратимое) смещение доменных границ. Намагниченность получается за счёт увеличения объёма тех доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля. Размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности при этом уменьшаются. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в прежнее положение; намагниченность не сохраняется. Маг-

нитная проницаемость вещества в слабых полях называется **начальной** μ_n .

При увеличении напряжённости (участок II) смещение доменных границ приобретает ступенчатый (необратимый) характер. Если намагничиваемый образец поместить внутри катушки, подключенной через усилитель к телефону, то можно слышать отдельные щелчки, обусловленные ЭДС, индуцируемой в катушке при резком изменении направления намагниченности доменов. Ступенчатый характер процесса намагничивания получил название эффекта Баркгаузена. На участке II ступенчатого смещения доменных границ кривая намагничивания $B(H)$ имеет наибольшую крутизну, здесь магнитная проницаемость достигает **максимального** (μ_m) значения.

Участок III более пологий, здесь увеличение напряжённости магнитного поля приводит к повороту намагниченности доменов от направления легкого намагничивания до направления поля, т. е. более трудного намагничивания, при этом магнитная проницаемость снижается. Когда все магнитные моменты доменов ориентированы вдоль поля, наступает магнитное насыщение. Значение **индукции насыщения** B_s соответствует пределу возможной намагниченности материала. Дальнейшее незначительное увеличение индукции на участке IV вызвано только слагаемым $\mu_0 H$ и сопровождается дальнейшим снижением статической магнитной проницаемости μ .

Нагревание ферромагнетика приводит к постепенной тепловой дезориентации спиновых магнитных моментов и уменьшению спонтанной намагниченности. Выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры, спонтанная намагниченность исчезает и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Температуру такого перехода называют магнитной точкой Кюри. В момент образования доменов у медленно остывающей стали наблюдается вспышка свечения, вызванная выделением энергии в результате упорядочения структуры. Характер температурной зависимости магнитной проницаемости ферромагнетика оказывается неодинаковым в слабых и сильных полях. Для начальной μ_n и максимальной μ_m магнитной проницаемости наблюдаются отчётливые максимумы при температуре несколько ниже точки Кюри. Этот термомагнитный

эффект используется при записи информации на магнитооптические диски. С усилением напряжённости температурный максимум магнитной проницаемости менее заметен, а при насыщении магнитная проницаемость с увеличением температуры монотонно убывает.

Из всех ферромагнетиков наиболее высокой температурой Кюри ($T_K = 1131\text{ }^\circ\text{C}$) обладает кобальт. У железа она равна $769\text{ }^\circ\text{C}$, у никеля $358\text{ }^\circ\text{C}$, у гадолиния $18\text{ }^\circ\text{C}$.

6.3 Петли гистерезиса и магнитные характеристики материала

Если ферромагнетик намагнитить до насыщения B_s , а затем отключить внешнее поле, то индукция в нуль не обратится, а примет некоторое значение B_r , называемое **остаточной индукцией** (рисунок 6.5). Магнитный гистерезис (от греч. *hysteresis* – отставание) обусловлен процессами ступенчатого изменения намагниченности.

Значение остаточной индукции характеризует способность материала сохранять намагниченное состояние в отсутствие внешних намагничивающих сил. Чтобы скомпенсировать остаточную намагниченность, необходимо приложить внешнее магнитное поле с напряжённостью противоположного направления.

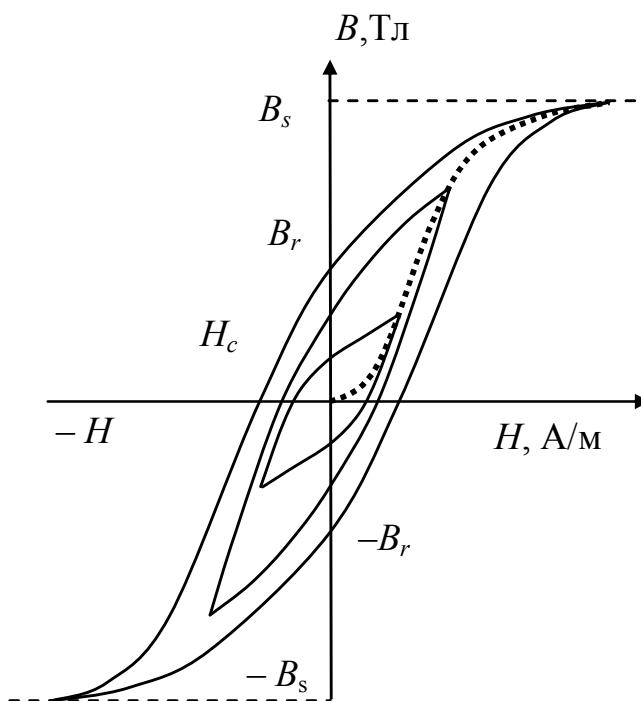


Рисунок 6.5 – Петли гистерезиса и основная кривая намагничивания

Коэрцитивной (сдерживающей) силой называют напряжённость размагничивающего поля H_c , при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения,

ния, обращается в нуль. Знак «—» показывает, что напряжённость внешнего поля направлена навстречу остаточной намагниченности. Увеличение напряжённости поля до значений, больших H_c , вызывает перемагничивание ферромагнетика в обратном направлении вплоть до насыщения $-B_s$. При снятии внешнего поля индукция уменьшится до $-B_r$. Прикладывая внешнее поле с напряженностью H_c и более, можно намагнитить материал до насыщения B_s . При перемагничивании ферромагнетика от B_s до $-B_s$ и снова до B_s получают **предельную петлю гистерезиса**. Перемагничивание материала не обязательно происходит до насыщения. При различных амплитудных значениях напряжённости внешнего поля получим петли, вершины которых образуют **основную кривую намагничивания** материала, изображённую пунктиром на рисунке 6.5. Для магнитомягких материалов (с малым значением H_c) она практически совпадает с начальной кривой намагничивания, показанной на рисунке 6.4.

Индукция насыщения B_s , остаточная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c , вид и площадь петли гистерезиса являются основными параметрами материала, характеризующими возможности применения его для той или иной цели. Материалы с широкой петлёй гистерезиса используют для постоянных магнитов; узкой – для магнитомягких сердечников, работающих на промышленной и звуковых частотах; линейной – на ультразвуковых и радиочастотах, прямоугольной – для сердечников импульсных трансформаторов и хранения информации.

Работа магнитного материала в переменном поле характеризуется **динамической** магнитной проницаемостью μ_{\sim} . Для её определения используют основную кривую намагничивания и амплитудные значения напряжённости H_m и индукции B_m магнитного поля

$$\mu_{\sim} = B_m / (\mu_0 H_m).$$

Крутизна основной кривой намагничивания в каждой точке характеризуется производной dB_m/dH_m , если магнитная проницаемость определяется через тангенс угла наклона касательной, проведённой через эту точку, то её называют **дифференциальной**.

Нередко ферромагнетик используется при одновременном воздействии сильного постоянного и слабого переменного магнитных полей. Изменение магнитного состояния ферромагнетика в этих условиях характеризуется небольшой частью петлей гистерезиса. Отношение приращения индукции ΔB к приращению напряжённости поля ΔH при фиксированном подмагничивающем поле H_0 называют **реверсивной** магнитной проницаемостью.

Перемагничивание ферромагнетиков в переменных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев материала. Потери на перемагничивание складываются из потерь на гистерезис, на вихревые токи и магнитное последствие (последним слагаемым обычно можно пренебречь). Потеря энергии на гистерезис в единице объёма вещества (в джоулях на кубический метр) за один цикл перемагничивания равна площади статической петли гистерезиса (полученной при медленном изменении магнитного поля). Мощность потерь на гистерезис пропорциональна частоте.

Вихревые токи возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному полю (рисунок 6.6, *а*) за счёт ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Мощность потерь от вихревых токов пропорциональна квадрату частоты. Частотный диапазон применения материала ограничивается именно вихревыми токами. Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с повышенным удельным сопротивлением и собирать сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга (рисунок 6.6, *б*).

Вихревые токи экранируют внутренние слои сердечника, оказывая на него размагничивающее действие. Так как центральные части сердечника охваты-

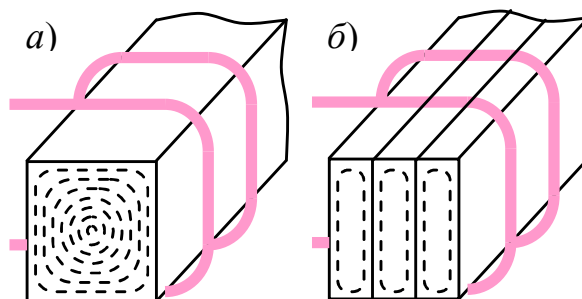


Рисунок 6.6 – Распределение вихревых токов в сердечнике: *а* – сплошном; *б* – шихтованном

ваются наибольшим числом вихревых токов, значение магнитной индукции там минимально. Вытеснение магнитного поля на поверхность проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения, а также магнитная проницаемость и удельная проводимость намагничиваемой среды. Для оценки поверхностного эффекта используют понятие **глубины проникновения** Δ электромагнитного поля в вещество (например, для малоуглеродистой стали, глубина проникновения поля на частоте 50 Гц составляет 0,7 мм, а на частоте 10^6 Гц – всего лишь 0,005 мм).

Поскольку индукция неравномерно распределяется по сечению магнитопровода, для характеристики его свойств в переменных магнитных полях используют усредненную характеристику – эффективную магнитную проницаемость $\mu_{\text{эф}}$. С ростом частоты размагничивающее влияние вихревых токов усиливается, а эффективная магнитная проницаемость уменьшается.

Затухание электромагнитной волны при её распространении в проводящей среде используют при создании электромагнитных экранов, служащих для защиты электронных схем и электроизмерительных приборов от внешних наводок, а также для защиты радиоэфира от помех, создаваемых генераторными устройствами. Для эффективной защиты толщина стенок экрана должна превышать, по крайней мере, глубину проникновения Δ электромагнитного поля в вещество. На радиочастотах практически непроницаемыми являются экраны из хорошо проводящих металлов – меди, латуни и алюминия. Однако на низких частотах такие экраны неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки (например, на частоте 50 Гц у меди $\Delta = 1$ см). В этих случаях лучше использовать экраны из ферромагнитных материалов, из пермаллоя или альсифера, обладающих высокой магнитной проницаемостью.

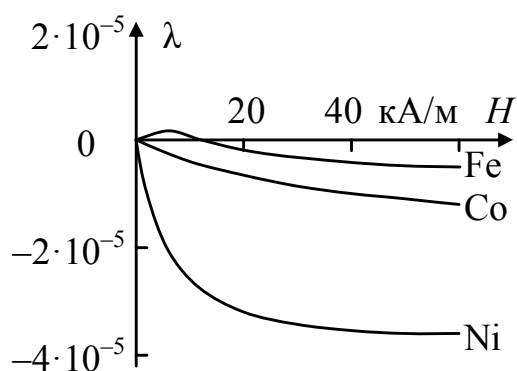


Рисунок 6.7 – Зависимость коэффициента магнитострикции от напряженности внешнего поля

щих металлов – меди, латуни и алюминия. Однако на низких частотах такие экраны неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки (например, на частоте 50 Гц у меди $\Delta = 1$ см). В этих случаях лучше использовать экраны из ферромагнитных материалов, из пермаллоя или альсифера, обладающих высокой магнитной проницаемостью.

Магнитострикция это изменение линейных размеров и формы ферромагнитного образца, вызванное искажениями кристаллической решётки под действием внешнего магнитного поля (рисунок 6.7).

Внутренние напряжения, возникающие при этом в материале, препятствуют смещению доменных границ и затрудняют намагничивание в слабых полях. Коэффициент магнитострикции $\lambda = \Delta/l$ может быть положительным и отрицательным, т. е. размер образца вдоль намагничивающего поля может как увеличиваться, так и уменьшаться. Численное значение λ зависит от строения кристаллов, температуры и напряжённости магнитного поля. Большой коэффициент магнитострикции никеля используют в излучателях ультразвуковых колебаний. Сплав железа с никелем – пермаллой – отличается очень высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, так как практически не деформируется при намагничивании, ввиду разных знаков коэффициентов магнитострикции Fe и Ni в левой части графиков рисунка 6.7.

Значение коэффициента магнитострикции λ_s , соответствующее магнитному насыщению, называют **константой магнитострикции**.

6.4 Особенности магнитных свойств ферромагнетиков

Ферромагнетики получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения окисла железа Fe_2O_3 с окислами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по кристаллической структуре, химическому составу, магнитным, электрическим и другим свойствам. От парамагнетиков ферриты отличаются высокой магнитной проницаемостью вследствие доменного строения, от ферромагнетиков – существенно меньшей индукцией насыщения, т. к. магнитоактивные катионы находятся достаточно далеко друг от друга и разделены анионами кислорода.

Теоретическое объяснение особенностей магнитных свойств ферритов впервые было дано Л. Неелем. В соответствии с предложенной им теорией магнетизм ферритов проявляется как не-

скомпенсированный антиферромагнетизм двух подрешёток, $+J$ и $-J$ (рисунок 6.8). При нагревании ферримагнетика за счёт усиливающегося теплового движения уменьшается намагни-

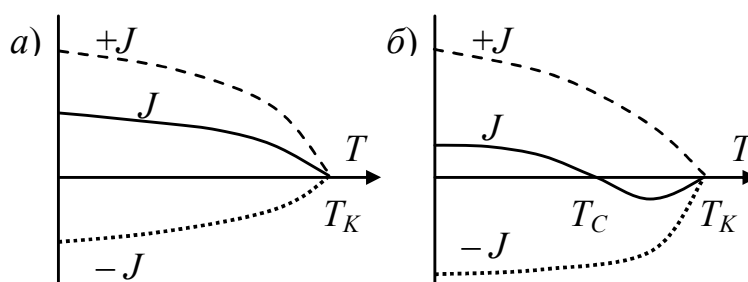


Рисунок 6.8 – Зависимость намагниченности насыщения ферритов от температуры:
 а – без точки; б – с точкой компенсации

ченность каждой из подрешёток. В зависимости от характера спада намагниченностей отдельных подрешёток при нагреве результирующая кривая $J(T)$ для разных материалов может принципиально различаться. При нагреве некоторых ферритов разностная намагниченность J двух подрешёток может обращаться в нуль при температуре, называемой точкой компенсации T_c (рисунок 6.8, б). Здесь феррит превращается в антиферромагнетик, а при дальнейшем нагреве у него вновь появляется спонтанная намагниченность и он опять становится ферримагнетиком вплоть до точки Кюри T_K .

Частотные свойства ферритов. Благодаря низкой электропроводности и малым потерям на вихревые токи, магнитомягкие ферриты используют на высоких частотах. С увеличением частоты, из-за инерционности смещения доменных границ, магнитная проницаемость снижается, а потери на перемагничивание растут.

Для оценки возможности использования данного материала применяют понятия критической $f_{кр}$ и граничной $f_{гр}$ частот. За критическую обычно принимают такую частоту, при которой тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ возрастает до 0,1. Граничной считают частоту, при которой начальная магнитная проницаемость уменьшается до 0,7 от её значения в постоянном магнитном поле. Как правило, $f_{гр} > f_{кр}$.

Удобной характеристикой для сравнения магнитомягких ферритов по качеству (при заданных значениях индукции H и

частоты f) является относительный тангенс угла потерь, под которым понимают отношение $\operatorname{tg}\delta / \mu_n$.

Магнитные эффекты в ферритах СВЧ. Сверхвысокими называют частоты с длиной волны от 1 м до 1 мм. В аппаратуре и приборах, где используются электромагнитные волны диапазона СВЧ, необходимо управлять этими колебаниями: переключать поток энергии с одного направления на другое, изменять фазу колебаний, поворачивать плоскость поляризации волны, частично или полностью поглощать мощность потока.

Электромагнитная энергия СВЧ чаще всего передается по волноводам, представляющим собой полые или частично заполненные твёрдыми материалами металлические трубы. В качестве твёрдых материалов для управления потоком энергии в волноводах используют ферриты СВЧ и некоторые немагнитные активные диэлектрики. Магнитными характеристиками первых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, электрическими свойствами вторых – за счёт внешнего электрического поля.

Практическое применение ферритов СВЧ основано на: а) магнитооптическом эффекте Фарадея; б) эффекте ферромагнитного резонанса; в) изменении значения магнитной проницаемости феррита внешним магнитным полем за счёт нелинейности намагничивания.

Магнитооптический эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в феррите, намагниченном внешним полем. При этом энергия коммутируется – переключается в разные каналы.

Ферромагнитный резонанс наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой электронов.

При резонансе резко возрастает поглощение энергии электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе в обратном направлении; для волны прямого направления поглощение оказывается значительно меньшим. В результате получается высокочастотный вентиль. Вентильные свойства феррита проявляются в довольно узком интервале напряжённости постоянного поля ΔH_0 , называемом шириной линии ферромагнитного резонанса.

6.5 Материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей

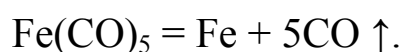
Условно магнитомягкими считают материалы, у которых коэрцитивная сила $H_c \ll 800$ А/м. Необходимо, однако, отметить, что у лучших магнитомягких материалов коэрцитивная сила может составлять менее 1 А/м. Основным компонентом большинства магнитных материалов является **железо**. Магнитные свойства различных видов чистого железа и железных сплавов приведены в таблице 6.1.

Среди элементарных ферромагнетиков железо обладает наибольшей индукцией насыщения (около 2,2 Тл). Магнитная проницаемость железа существенно зависит от содержания примесей и при очистке многократно возрастает с одновременным уменьшением коэрцитивной силы.

Технически чистое железо (армко-железо) изготавливают рафинированием (очисткой) чугуна в мартеновских печах или конвертерах, где примеси «выгорают» – окисляются и улетучиваются. Суммарное содержание примесей углерода, серы, марганца, кремния и других элементов в технически чистом железе не превышает 0,08–0,1 %. Вследствие низкого удельного сопротивления технически чистое железо используют в основном для изготовления магнитопроводов постоянного магнитного потока.

Электролитическое железо, содержащее менее 0,05 % примесей, получают путём электролиза раствора серноокислого или хлористого железа. При этом анод из технически чистого железа постепенно растворяется, а осаждённое на катоде железо (толщина слоя 4–6 мм) после тщательной промывки снимают, измельчают в порошок в шаровых мельницах и подвергают вакуумному отжигу или переплавляют в вакууме.

Особо чистое **карбонильное** железо получают посредством термического разложения пентакарбонила железа согласно уравнению



Пентакарбонил железа представляет собой жидкость – продукт воздействия монооксида углерода на железо при температуре около 200 °С и давлении примерно 15 МПа.

Карбонильное железо имеет вид тонкого порошка, что удобно для изготовления прессованных магнитных сердечников. В карбонильном железе нет кремния, фосфора и серы, но есть углерод.

Свойства железа зависят не только от содержания примесей, но и от структуры материала, размера зёрен, наличия механических напряжений. Из таблицы 6.1 видно, что магнитные свойства даже очищенного железа далеки от свойств чистейшего монокристалла.

Таблица 6.1 – Некоторые свойства магнитомягких материалов

Материал	Магнитная проницаемость		Коэрцитивная сила, А/м	Индукция насыщения, Тл	Удельное сопротивление, нОм·м
	начальная	максимальная			
Технически чистое железо	250–400	3500–4500	50–100	2,18	100
Электролитическое железо	600	15000	30	2,18	98
Карбонильное железо	2–3 тыс.	> 20 тыс.	6,4	2,18	98
Монокристалл чистейшего железа	> 20 тыс.	До 1,5 млн	0,8	–	97
Электротехническая сталь	200–600	3–8 тыс.	10–65	1,95–2,02	200–600
Низконикелевый пермаллой	1,5–4 тыс.	15–60 тыс.	5–32	1,0–1,6	450–900
Высоконикелевый пермаллой	7–100 тыс.	50–300 тыс.	0,65–5	0,65–1,05	160–850
Супермаллой, 79 % Ni; 5 % Mo; 15 % Fe; 0,5 % Mn	100 тыс.	До 1,5 млн	0,3	0,8	600
Альсифер 5,6 % Al; 9,5 % Si остальное Fe	До 35 тыс.	117 млн	1,8	–	800

Кремнистая электротехническая сталь является основным магнитомягким материалом массового потребления. Введением в состав этой стали кремния, достигается повышение удельного сопротивления, что вызывает снижение потерь на вихревые то-

ки. Легирование кремнием приводит также к увеличению значений начальной μ_n и максимальной μ_m магнитной проницаемости, уменьшению коэрцитивной силы H_c ; снижению потерь на гистерезис, уменьшению магнитной анизотропии и магнитострикции. Кроме того, кремний способствует выделению углерода в виде графита и раскислению стали за счёт образования SiO_2 , который выделяется в виде шлака.

Свойства электротехнической стали значительно улучшаются при текстурировании – холодной прокатке с последующим отжигом. При прокатке рёбра кубических кристаллов железа ориентируются преимущественно вдоль направления движения ленты. Отжиг в водороде при температуре 900–1000 °С снимает внутренние механические напряжения, а также вызывает рекристаллизацию (укрупнение зёрен). Вдоль направления прокатки магнитная проницаемость существенно больше, а потери на гистерезис меньше. Эффективное использование текстурированных сталей возможно лишь при такой конструкции магнитопровода, когда магнитный поток целиком проходит вдоль направления легкого намагничивания. Легче всего это условие выполняется при использовании ленточных сердечников. Применение ленточных сердечников из текстурированной стали в силовых трансформаторах позволяет уменьшить их массу и габаритные размеры на 20–25 %, а в радиотрансформаторах – на 40 %.

Электротехническая сталь выпускается в виде рулонов, листов и ленты толщиной 0,05...1 мм с изоляционным покрытием или без него. С уменьшением толщины листов уменьшаются потери на вихревые токи. Однако в очень тонких листах наблюдается резкое увеличение коэрцитивной силы и потерь на гистерезис.

Тонколистовую электротехническую сталь маркируют 4 цифрами:

- первая (по виду прокатки): 1 – горячекатанная изотропная; 2 – холоднокатанная изотропная; 3 – холоднокатанная анизотропная;
- вторая (по содержанию кремния) – от 0 до 5 % (таблица 6.2);

- третья (по основной нормируемой характеристике) – от 0 до 7;
- четвёртая – порядковый номер стали.

Таблица 6.2 – Удельное сопротивление электротехнической стали

Вторая цифра марки стали	0	1	2	3	4	5
Содержание кремния, %	До 0,4	От 0,4 до 0,8	От 0,8 до 1,8	От 1,8 до 2,8	От 2,8 до 3,8	От 3,8 до 4,8
Удельное сопротивление, нОм·м	140	170	250	400	500	600

Из электротехнической стали разных марок изготавливают магнитные сердечники трансформаторов, измерительных приборов, электрических машин и т. п. Листы тонкого проката предназначены для использования в полях повышенной частоты (до 1 кГц).

Пермаллои — железоникелевые сплавы, обладающие весьма большой магнитной проницаемостью в области слабых полей и очень маленькой коэрцитивной силой. Пермаллои подразделяют на: высоко- и низконикелевые. Высоконикелевые пермаллои содержат от 72 до 80 % никеля, а низконикелевые – от 40 до 50 %. Высоконикелевые пермаллои дороже низконикелевых, у них меньшие значения удельного сопротивления и индукции насыщения, однако магнитная проницаемость значительно выше, чем у низконикелевых.

Наибольшая начальная и максимальная магнитные проницаемости получаются у сплава, содержащего 78,5 % Ni. Очень легкое намагничивание этого сплава в слабых полях вызвано практическим отсутствием у него анизотропии и магнитострикции. Для улучшения магнитных свойств сердечники из высоконикелевого пермаллоя отжигают с последующим медленным остыванием. При ударах и других механических воздействиях свойства сердечников ухудшаются. С целью механической защиты кольцеобразные ленточные сердечники из отожжённого высоконикелевого пермаллоя помещают в немагнитные защитные каркасы из пластмассы или алюминия.

Для придания пермаллоям необходимых свойств в их состав вводят ряд добавок – молибден, хром, медь, кремний, марганец.

Молибден и хром повышают магнитную проницаемость и удельное сопротивление пермаллоев, уменьшают чувствительность к механическим деформациям. Однако одновременно с этим снижается индукция насыщения. Медь увеличивает постоянство μ при изменении напряжённости магнитного поля, повышает температурную стабильность и удельное сопротивление, а также улучшает способность к механической обработке. Кремний и марганец увеличивают удельное сопротивление.

Пермаллои применяют для изготовления сердечников малогабаритных силовых трансформаторов, трансформаторов звуковых и высоких частот, импульсных трансформаторов, дросселей, реле, магнитных усилителей и бесконтактных магнитных реле, а также для магнитных экранов. Диапазон параметров промышленных марок пермаллоев указан в таблице 6.1. Особо интересен сплав супермаллой с уникально высокой магнитной проницаемостью.

Альсиферы – тройные сплавы железа с кремнием и алюминием. Оптимальный состав альсифера: 9,5 % Si, 5,6 % Al, остальное – Fe.

По значениям основных параметров ($\mu_n = 35400$; $\mu_m = 117000$; $H_c = 1,8$ А/м; $\rho = 0,8$ мкОм·м) альсиферы близки к высоконикелевым пермаллоям. Важная особенность альсифера заключается в том, что в зависимости от содержания кремния и алюминия его температурный коэффициент магнитной проницаемости может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Сплав дешёвый, однако хрупкий, из-за чего изделия из альсифера – магнитные экраны, корпуса приборов и т. п. – изготавливают методом литья с толщиной стенок не менее 2–3 мм.

Благодаря хрупкости альсифер можно размалывать в порошок и использовать в составе высокочастотных сердечников.

6.6 Высокочастотные магнитомягкие материалы

Под высокочастотными понимают магнитомягкие материалы, которые можно использовать при частотах свыше килогерца.

По диапазону применения различают материалы для звуковых и ультразвуковых частот, низких и высоких радиочастот и для СВЧ.

По физической природе и строению высокочастотные магнитомягкие материалы подразделяют на магнитодиэлектрики и ферриты.

Кроме них при звуковых, ультразвуковых и низких радиочастотах можно использовать тонколистовые рулонные холоднокатанные электротехнические стали толщиной 25–30 мкм и пермаллой толщиной до 2–3 мкм, однако они имеют несколько повышенную коэрцитивную силу и высокую стоимость, а технология сборки магнитных цепей из них весьма сложна.

Магнитодиэлектрики получают путём прессования порошка карбонильного железа, альсифера или молибденового пермаллоя со связкой, образующей между зёрнами сплошную электроизоляционную пленку. В качестве связки применяют формальдегидные смолы, полистирол, стекло и другие диэлектрики. Магнитодиэлектрики отличаются стабильностью магнитной проницаемости во времени и при колебаниях температуры, малыми потерями на гистерезис и вихревые токи, а также имеют линейную зависимость индукции от напряжённости, однако значение их магнитной проницаемости невелико (10–250).

Из магнитодиэлектриков изготавливают сердечники для индуктивных катушек фильтров, генераторов, контуров радиоприёмников и трансформаторов звуковых и ультразвуковых частот. Сердечники на основе карбонильного железа отличаются достаточно высокой стабильностью, малыми потерями на гистерезис и вихревые токи, и используются в широком диапазоне частот. Альсиферовые магнитодиэлектрики самые дешёвые. Магнитодиэлектрики из молибденового пермаллоя имеют наибольшую магнитную проницаемость и наименьшие потери на гистерезис и вихревые токи.

Высокая стабильность магнитных свойств и линейность характеристики намагничивания являются преимуществами магнитодиэлектриков перед другими магнитомягкими материалами.

Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами переходных металлов (магнитных и немагнит-

ных) в виде керамики и монокристаллов. По типу кристаллической решётки различают феррошпинели, феррогранаты, гексаферриты и ортоферриты. Магнитные свойства ферритов обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом элементов, составляющих решётку. Их широко применяют в радиоэлектронных изделиях благодаря большому (до 10^7 Ом·м) удельному сопротивлению. Для ферритов характерна относительно большая диэлектрическая проницаемость ϵ , зависящая от состава (у марганец-цинковых ферритов значение ϵ может достигать 1000). С повышением частоты диэлектрическая проницаемость всех марок ферритов уменьшается.

При изготовлении **ферритовой керамики** исходную смесь оксидов подвергают тщательному измельчению и перемешиванию в шаровых или вибрационных мельницах тонкого помола. Из полученной массы прессуют брикеты или гранулы, которые затем обжигают с целью ферритизации – образования кристаллитов. Ферритизованный продукт вновь измельчают. Полученный таким образом ферритовый порошок пластифицируют поливиниловым спиртом или парафином и формуют из него изделия методом прессования в стальных прессформах. Отформованные изделия спекают при температуре 1100–1400 °С. В процессе спекания завершаются химические реакции образования кристаллитов, происходит их укрупнение, устраняется пористость, фиксируется форма изделий. Стоимость ферритовой керамики невелика.

Монокристаллы ферритов выращивают газоплазменным методом Вернейля.

Монокристаллы феррогранатов обычно получают кристаллизацией из раствора-расплава с применением оксифторида свинца $PbO+PbF_2$ в качестве растворителя.

Ферриты являются твёрдыми и хрупкими материалами, допускающими только шлифовку и полировку абразивными инструментами из порошка карбида кремния или синтетических алмазов.

Магнитомягкими ферритами являются марганец-цинковые, никель-цинковые, литий-цинковые и магниевые и некоторые другие ферриты, а также иттриевые ферриты – феррогранаты. Маркировка магнитомягких ферритов содержит численное зна-

чение начальной магнитной проницаемости μ_n , затем буквы НМ (низкая частота, марганец-цинковый), НН (низкая частота, никель-цинковый), либо буквы ВЧ (высокая частота) с цифрой, если это феррит СВЧ. Область применения различных марок ферритов зависит от магнитной проницаемости и рабочей частоты. Марганец-цинковые ферриты имеют наибольшие значения магнитной проницаемости (начальной μ_n – до 15 тысяч, максимальной μ_m – до 35 тысяч), а также индукции насыщения и температуры Кюри, но значения удельного сопротивления и рабочих частот невелики. Никель-цинковые ферриты отличаются более высоким удельным сопротивлением и лучшими частотными свойствами, но их магнитная проницаемость меньше (для марок НН μ_n достигает 800, μ_m – до 1500; для марок ВЧ μ_n – до 220, μ_m – до 360). У сверхвысокочастотных ферритов магнитная проницаемость ещё меньше.

Применение ферритов. Магнитомягкие ферриты широко применяются в качестве сердечников контурных катушек постоянной и переменной индуктивности; фильтров в аппаратуре радио- и проводной связи, сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, трансформаторов развертки телевизоров, магнитных модуляторов и усилителей. Из них изготавливают также стержневые магнитные антенны, индуктивные линии задержки и другие детали и узлы электронной аппаратуры. Частотный диапазон применения различных марок ферритов определяется значениями критической $f_{кр}$ и граничной $f_{гр}$ частот. На частотах до 10^6 Гц применяют марганец-цинковые ферриты (НМ), а на частотах от 10^5 до 10^8 Гц – никель-цинковые (НН и ВЧ). На сверхвысоких частотах применяют магний-марганцевые ферриты с большим содержанием окиси магния, литий-цинковые ферриты и ферриты сложного состава (полиферриты), а в инфракрасном диапазоне – феррогранаты иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$) с частичным замещением ионов иттрия и железа ионами лантанидов и других металлов.

Марганец-цинковые ферриты с начальной магнитной проницаемостью 5000–15000 в слабых полях во многих случаях эффективно заменяют листовые ферромагнитные материалы – пермаллои и электротехническую сталь. В средних и сильных магнитных полях замена листовых ферромагнетиков ферритами

нецелесообразна, поскольку у ферритов меньше индукция насыщения.

Монокристаллы магнитомягких ферритов нашли широкое применение при изготовлении магнитных головок для записи, воспроизведения и стирания аудио- и видеосигналов в магнитофонах. По сравнению с металлическими, ферритовые головки обладают большим удельным сопротивлением (что важно для уменьшения потерь) и большей твёрдостью.

6.7 Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса и магнитострикционные

Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса (ППГ) широко применяются в устройствах автоматики, вычислительной техники и связи. Прямоугольной петлёй гистерезиса обладают магний-марганцевые и литиевые ферриты со структурой шпинели, а также пермаллой с добавками марганца, содержащие в обозначении марки букву П. Сердечники импульсных трансформаторов с ППГ позволяют сформировать импульс тока из синусоидально изменяющегося напряжения или импульс напряжения из синусоидально изменяющегося тока. В случае передачи импульса через такой трансформатор прямоугольная петля гистерезиса сердечника способствует увеличению крутизны его фронтов. Сердечники из материала с ППГ имеют два устойчивых магнитных состояния, соответствующих различным направлениям остаточной магнитной индукции. Именно благодаря этой особенности их использовали в качестве элементов для хранения и переработки двоичной информации.

Основным параметром материала с ППГ является коэффициент прямоугольности петли $K_{пу}$, представляющий собой отношение остаточной индукции B_r к максимальной B_m , измеренной при $H = 5H_c$. Желательно, чтобы $K_{пу}$ был возможно ближе к единице. Для обеспечения быстрого перемагничивания сердечников они должны также иметь небольшой коэффициент переключения S_q , численно равный количеству электричества на единицу толщины сердечника, которое необходимо для перемагничивания его из одного состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции. Кроме того, материалы с ППГ должны обеспечивать малое время пе-

ремагничивания и возможно большую температурную стабильность магнитных характеристик.

Ферриты с ППГ в практике распространены шире, чем тонкие металлические ленты. Это объясняется тем, что технология изготовления ферритовых сердечников наиболее проста и экономична. Ферриты, предназначенные для коммутационных и логических элементов, имеют малое значение коэрцитивной силы (10–20 А/м), а используемые для хранения дискретной информации – повышенное (100–300 А/м). Прямоугольность петли гистерезиса феррита достигается путём выбора химического состава и условий спекания. При использовании ферритов следует учитывать изменение их свойств от температуры. При возрастании температуры от минус 20 до плюс 60 °С коэрцитивная сила у ферритов различных марок уменьшается в 1,5–2 раза, остаточная индукция – на 15–30 %, коэффициент прямоугольности – на 5–35 %. В микроминиатюрных электронных приборах используют плёнки из ферритов с ППГ, наносимые на подложки методом напыления в вакууме.

Ленточные микронные сердечники из **пермаллоев с ППГ** имеют лучшие магнитные свойства и более высокую температурную стабильность по сравнению с ферритовыми. В интервале температур от минус 20 до плюс 60 °С их свойства практически не изменяются. Однако технология изготовления сердечников из ленты (прокатка до микронной толщины и термообработка, требующая вакуума или атмосферы инертного газа) значительно сложнее, чем спекание их из ферритов.

Магнитострикционные материалы. Магнитострикционными называют магнитные материалы, применение которых основано на явлении магнитострикции и магнитоупругом эффекте, т. е. изменении размеров тела в магнитном поле и магнитных свойств материала под влиянием механических воздействий.

В качестве магнитострикционных материалов применяют чистые металлы, сплавы и различные ферриты. До начала 1960-х годов наиболее широко применяемым материалом для ультразвуковых излучателей являлся никель (константа магнитострикции около $-3 \cdot 10^{-5}$); частично он сохраняет свое значение и в настоящее время, хотя постепенно вытесняется другими магни-

тострикционными материалами, а также пьезоэлектрической керамикой. Ценными свойствами никеля являются высокая стойкость к коррозии и малый температурный коэффициент модуля упругости.

Большой константой магнитострикции (более 10^{-4}) обладает сплав платины с железом, однако он очень дорогой. У железокобальтовых (50 % Fe, 50 % Co) и железоалюминиевых (13 % Al, 87 % Fe, альфер) сплавов значения константы магнитострикции меньше (соответственно, $7 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$). Их недостатками являются хрупкость, затрудняющая механическую обработку, а также низкая антикоррозионная устойчивость, препятствующая использованию таких преобразователей в водной среде. Ферриты кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и никеля $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеют следующие значения констант магнитострикции: $-2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $-2 \cdot 10^{-5}$. Они очень устойчивы к коррозии, а благодаря высокому удельному сопротивлению являются высокочастотными материалами; их используют в виде монокристаллов либо в виде керамики. Наиболее широкое применение нашла магнитострикционная керамика на основе феррита никеля.

Из магнитострикционных материалов изготавливают сердечники электромеханических преобразователей (излучателей и приёмников) для электроакустики и ультразвуковой техники, сердечники электромеханических и магнитострикционных фильтров и резонаторов, линий задержки. Их используют также в качестве чувствительных элементов магнитоупругих преобразователей, применяемых в устройствах автоматики и измерительной техники.

6.8 Материалы для постоянных магнитов

Постоянные магниты изготавливают из магнитотвёрдых материалов с широкой петлёй гистерезиса. Условно считают магнитотвёрдыми материалы с коэрцитивной силой $H_c > 4$ кА/м, однако, у лучших магнитотвёрдых материалов её значение достигает тысяч килоампер на метр. Свойства магнитотвёрдых материалов характеризуются кривой размагничивания, которая представляет собой «спинку» предельной петли гистерезиса — участок кривой между точками, соответствующими значениям

остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы H_c (см. рисунок 6.5). Наилучшее использование магнита получается в той точке, для которой произведение индукции B на напряжённость H магнитного поля максимально. Разделив произведение BH_{\max} на два, получим максимальное значение энергии, которую может запасти единица объёма намагниченного материала

$$W_{\max} = BH_{\max} / 2.$$

Максимальное значение удельной запаасаемой энергии W_{\max} выражается в килоджоулях на кубический метр и является наиболее важной характеристикой качества материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов. Часто в справочниках указывается не W_{\max} , а максимальное произведение BH_{\max} , кДж/м³.

Для первых постоянных магнитов использовали стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые, легированные Cr, W, Co). Они обладают малыми H_c (4–12 кА/м) и W_{\max} (0,6–1,4 кДж/м³).

Литые магниты из высококоэрцитивных сплавов Fe-Ni-Al (альни) и Fe-Ni-Co-Al (альнико) имеют хорошие магнитные свойства и недороги. В тройной системе Fe+Ni+Al наибольшей удельной магнитной энергией обладает сплав, содержащий около 28 % Ni и 14 % Al (по массе), что соответствует интерметаллическому соединению Fe₂NiAl. Для улучшения в него добавляют кобальт, медь, титан и ниобий, а также подвергают текстурированию. Кристаллографическое текстурирование заключается в создании столбчатой макроструктуры путём направленной кристаллизации сплава за счёт особых условий теплоотвода. Магнитная текстура создается за счёт кристаллизации в сильном магнитном поле, при этом оси легкого намагничивания кристаллов ориентируются в направлении поля. Магнитное текстурирование эффективно лишь для сплавов с высоким содержанием кобальта. Сочетание кристаллографической и магнитной текстур в литых магнитотвёрдых магнитах Fe+Ni+Co+Al позволяет поднять значение запаасаемой энергии до 42 кДж/м³, коэрцитивной силы до 145 кА/м, а остаточной индукции до 1,4 Тл. Недостатком литых магнитов из высококоэрцитивных сплавов типа Fe+Ni+Al и Fe+Ni+Co+Al является трудность изготовления из-

делий точных размеров. Вследствие хрупкости и высокой твёрдости; из всех видов механической обработки они допускают обработку только путём шлифования.

Рабочая температура литых магнитов – до 550 °С.

Ферритовые магниты. Для постоянных магнитов используют бариевые и стронциевые ферриты с гексагональной кристаллической решеткой и кобальтовый феррит со структурой шпинели. Они характеризуются сравнительно низкими значениями B_r (0,19–0,42 Тл), весьма высокими H_c (130–350 кА/м) и W_{max} (3–18 кДж/м³) и высоким удельным электрическим сопротивлением, что позволяет применять их при высоких частотах переменного поля. Основные недостатки ферритовых магнитов – высокая твердость, хрупкость и ограниченный температурный диапазон использования. Наибольшее применение нашёл бариевый феррит $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (ферроксдюр).

Промышленность выпускает два вида бариевых магнитов: марок БИ (бариевые изотропные) и марок БА (бариевые анизотропные). Технология производства магнитотвёрдых ферритов в общих чертах подобна технологии производства магнитомягких ферритов. Однако, чтобы получить мелкокристаллическую структуру, помол выполняют очень тонко (как правило, в водной среде), а спекают при относительно невысоких температурах (во избежание процесса рекристаллизации). Для изготовления анизотропных магнитов порошок бариевого феррита текстурируют. При этом изделие формируется из массы сметанообразной консистенции в сильном магнитном поле (с напряжённостью 650–800 кА/м). Отключение поля производится только после полного удаления из прессуемого порошка влаги и достижения необходимого давления в пресс-форме.

Магниты из феррита бария имеют коэрцитивную силу, достигающую 240 кА/м, что выше, чем у литых магнитов (145 кА/м), однако по остаточной индукции (0,38 Тл) и запасённой магнитной энергии (12,4 кДж/м³) они уступают высококоэрцитивным сплавам (1,4 Тл и 40 кДж/м³). Бариевые магниты удобно изготавливать в виде шайб и тонких дисков, они отличаются высокой стабильностью по отношению к воздействию внешних магнитных полей и не боятся тряски и ударов. Плотность барие-

вого феррита $4,4\text{--}4,9 \text{ Мг/м}^3$, что примерно в $1,5\text{--}1,8$ раза меньше, чем плотность у литых сплавов ($\sim 7,3\text{--}7,8 \text{ Мг/м}^3$); магниты получают лёгкими. Удельное сопротивление бариевого феррита $10^4\text{--}10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, его можно использовать при высоких частотах. По стоимости бариевые магниты дешевле литых почти в 10 раз. К недостаткам бариевых магнитов следует отнести низкую механическую прочность, большую хрупкость, сильную зависимость магнитных свойств от температуры. Кроме того, они обнаруживают необратимое изменение магнитных свойств после охлаждения до низких температур ($-60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Кобальтовые магниты характеризуются большей температурной стабильностью по сравнению с бариевыми, однако стоят дороже.

Лучшими характеристиками обладают стронциевые магниты – запасённая энергия до 21 кДж/м^3 , остаточная индукция – до $0,45 \text{ Тл}$, коэрцитивная сила – до 400 кА/м .

Металлокерамические магниты получают путём прессования порошка, состоящего из измельчённых тонкодисперсных магнитотвёрдых сплавов, и дальнейшим спеканием при высоких температурах в присутствии жидкой фазы по аналогии с процессами обжига керамики. Для этих целей широко применяются интерметаллические соединения металлов группы железа с редкоземельными металлами. Распространены бинарные сплавы "редкая земля – кобальт", например SmCo_5 и квазибинарные соединения "2–17" типа $\text{R}_2(\text{CoFe})_{17}$, где R означает РЗМ. На основе таких сплавов разработаны **самариевые и ниобиевые** магниты с высокими значениями H_c ($640\text{--}1300 \text{ кА/м}$) и W_{max} ($55\text{--}80 \text{ кДж/м}^3$) при достаточно высоких B_r ($0,77\text{--}1,0 \text{ Тл}$) и удовлетворительных характеристиках температурной стабильности. Магниты на основе SmCo_5 спекают при температуре порядка $1100 \text{ }^\circ\text{C}$; жидкая фаза образуется за счёт сплава $\text{Sm}+\text{Co}$, добавляемого в определенных пропорциях в состав порошковой смеси. Мелкие детали при такой технологии получают достаточно точных размеров и не требуют дальнейшей обработки. Недостатки этих материалов – высокая твердость, хрупкость, дороговизна. Применяют их в основном там, где важно снижение массы и габаритных размеров магнитов.

Более перспективными являются составы типа "редкая земля – железо – бор", например $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{YEr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Такие магнитные материалы не только обладают высокими значениями максимальной запасаемой энергии, но и значительно дешевле, чем SmCo_5 . Спеченные магниты из сплавов неодим – железо – бор имеют W_{max} от 85 до 180 кДж/м³, B_r от 1 до 1,4 Тл, H_c от 880 до 2700 кА/м и верхний предел рабочей температуры от 80 до 240 °С.

Металлопластические магниты прессуют из порошка в виде зёрен измельчённого магнитотвёрдого сплава, перемешанного со связующим веществом (магнитопласты). Если связующим является каучук, такие материалы называют магнитоэластиками. Из-за жесткого наполнителя при прессовке необходимы высокие давления, достигающие до 500 МПа. Магнитные свойства металлопластических магнитов довольно низкие. По сравнению с литыми и магнитокерамическими магнитами коэрцитивная сила ниже на 10–15 %, остаточная индукция – на 35–50 %, а значение запасаемой энергии – на 40–60 %, что объясняется большим содержанием (до 30 %) немагнитного связующего вещества. Их рабочая температура не превышает 150 °С.

Порошковые магниты экономически выгодны при массовом автоматизированном производстве, сложной конфигурации и небольших размерах магнитов. Металлопластическая технология позволяет изготавливать магниты с арматурой.

Магнитотвёрдыми являются сплавы Fe+Ni+Cu (кунифе), Co+Ni+Cu (кунико), Fe+Co+V (викаллоу), Fe+Cr+Co, а также сплавы Co с благородными металлами (например Pt, Ir, Pd). Они отличаются пластичностью, из них можно прокатать тонкую ленту и вытянуть тонкую проволоку, что использовалось при первых способах магнитной записи информации. Из-за высокой стоимости их применяют только для изготовления сверхминиатюрных магнитов и тонких плёнок магнитных лент и дисков.

Для наноманитов разработаны композиты SmCo_5+Fe , представляют важный класс материалов для постоянных магнитов высокой мощности. SmCo_5 обеспечивает высокие коэрцитивную силу и температуру Кюри, а железо – большую намагниченность. Чтобы достичь высокой коэрцитивной силы в изотропных двух-

фазных системах размер магнитомягких зёрен железа Fe должен быть порядка 10 нм.

6.9 Магнитные плёнки для записи информации

Магнитные плёнки на лентах и дисках, используемых для записи звуковой, видео- и компьютерной информации, относятся к числу магнитотвёрдых материалов. Сохранению записанной информации способствует выпуклая, близкая к прямоугольной, форма кривой размагничивания. Доменные структуры в тонких магнитных плёнках имеют особенности. Если направление легкого намагничивания расположено в плоскости плёнки, в ней образуются плоские домены. Для очень тонких плёнок характерна однодоменная структура, для плёнок толщиной свыше 10^{-3} – 10^{-2} мм (у различных веществ) – многодоменная, состоящая из длинных узких доменов (шириной от долей микрометров до нескольких микрометров), намагниченных в противоположных направлениях. Под воздействием внешнего поля вся система полос может перемещаться и поворачиваться, и её используют как управляемую дифракционную решётку для света и ближайшего диапазона электромагнитных волн.

Особый интерес представляют плёнки материалов, кристаллы которых имеют лишь одну ось лёгкого намагничивания. Если эти оси перпендикулярны плоскости плёнки, то, в отсутствие внешнего поля, в ней возникает лабиринтная доменная структура. Внешнее поле, направленное поперёк плёнки легко изменяет форму и размер доменов. По мере увеличения напряжённости поля происходит разрыв лабиринтной структуры и образуются устойчивые цилиндрические магнитные домены (ЦМД), или «магнитные пузырьки». Впервые ЦМД были обнаружены в ортоферритах, обладающих орторомбической структурой и имеющих химический состав $RFeO_3$, где R – трёхвалентный ион иттрия или другого редкоземельного элемента. В дальнейшем устойчивые цилиндрические магнитные домены были получены в ферритах со структурой граната, гексаферритах и некоторых металлических магнитных плёнках. Линейные размеры ЦМД в ортоферритах составляют десятки микрон, в плёнках феррогранатов – единицы микрон, в металлических плёнках – доли микрона.

Магнитные ленты изготавливают нанесением магнитного лака на тонкую плёнку полимера. Подавляющее большинство магнитных лент изготавливают на основе полиэтилентерефталата (лавсана), обладающего высокой механической прочностью. Магнитный лак состоит из магнитного порошка, связующего вещества, летучего растворителя и различных добавок, способствующих смачиванию и разделению частиц порошка и уменьшению абразивности рабочего слоя. Содержание магнитного порошка в жидком лаке составляет около 30–40 % (по объёму). Частицы магнитного порошка имеют сильно вытянутую форму, средняя длина около 1 мкм при диаметре порядка 0,1 мкм. Для ориентации этих частиц вдоль направления, в котором они будут намагничиваться при записи, сразу после нанесения магнитного лака ленту помещают в сильное магнитное поле. Высушенную широкую пленку разрезают специальными дисковыми ножницами на ленты нужной ширины. Для устранения неровностей на поверхности рабочего слоя ленту подвергают каландрированию, т. е. пропускают её между нагретыми полированными металлическими вальцами – каландрами.

В качестве магнитного компонента наиболее часто используют порошок гамма-оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита) коричневого цвета с мелкими однодоменными частицами. Его получают окислением магнетита Fe_3O_4 при нагревании на воздухе до температуры около 250 °С. Добавка магнетита Fe_3O_4 к порошку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет получить материал с повышенной коэрцитивной силой (20–50 кА/м).

Качественный скачок в технике магнитной записи произошел в результате использования магнитных плёнок на основе диоксида хрома CrO_2 (чёрного цвета). Это соединение также обладает свойствами ферромагнетика и позволяет получать магнитоактивные слои с более высокой, чем у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, коэрцитивной силой и повышенной чувствительностью к высоким частотам. Преимуществом лент из диоксида хрома является также малая электризуемость рабочего слоя.

Плёнка с двойным магнитным слоем, состоящим из чередующихся окислов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CrO_2 , сочетает высокочастотные свойства, присущие диоксиду хрома, с хорошим воспроизведением низкочастотного спектра, что свойственно лучшим плён-

кам с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Благодаря малой общей толщине рабочего слоя и полимерной подложке такие ленты удобны для применения в диктофонах и микрокассетных магнитофонах и дискетах. Ещё лучше магнитные пленки с покрытием из феррит-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и ортоферритов RFeO_3 .

Наилучшими магнитными свойствами, необходимыми для записи и воспроизведения информации, обладают плёнки из мельчайших частиц химически чистого кобальта или ферромагнитных сплавов, однако они значительно дороже, чем феррооксидные материалы. Нанесение металлического слоя на лавсановую или иную подложку осуществляется методами химического восстановления, электроосаждения или испарением-конденсацией в вакууме. Кроме кобальта и пластичных магнитотвёрдых сплавов, наиболее перспективным считается сплав железа с платиной.

В настоящее время считывание информации с магнитной пленки происходит за счёт эффекта GMR (гигантского магнитного сопротивления). Материал считывающей головки – чередующиеся слои железа и хрома нанометровой толщины (до 50 слоёв). Перспективным направлением улучшения считывающих головок является применение **магнитоэлектриков**, у которых под действием магнитного поля происходит изменение электрической поляризации и возникает ЭДС. Гигантский магнитоэлектрический эффект открыт в тонких пленках феррита висмута BiFeO_3 , называемого также ВФО.

Исследуются перспективы записи информации на магнитные плёнки путём воздействия электрического поля. Здесь перспективны композиции феррита висмута BiFeO_3 и ферромагнитного сплава $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. ЭБ «Труды ученых СтГАУ» Привалов Е. Е. Электротехнические материалы систем электроснабжения: учеб. пособие / Е. Е. Привалов; СтГАУ. – Ставрополь: Параграф-Э, 2016.
2. Привалов Е. Е. Электротехническое материаловедение: учеб. пособие / Е. Е. Привалов; СтГАУ. – Москва-Берлин: Direct Media, 2015.

Дополнительная литература:

1. Тимофеев И. А. Электротехнические материалы и изделия: учеб. пособие. – СПб.: Лань, 2012. – 272 с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/3733> – Загл. с экрана.
2. Журавлева Л. В. Электроматериаловедение: Учебник для нач. проф. образования. – М.: Академия, 2000. – 312 с.

Конспект лекций

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 02.09.2019
Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 11,3. Тираж 100 экз. Заказ № 223

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Бюро новостей»
г. Ставрополь, ул. Серова, 278а