

Т.И. БАЛЬКОВА, С.М. ГАЙДАР, А.М. ПИКИНА

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



УЧЕБНИК

Т.И. Балькова, С.М. Гайдар, А.М. Пикина

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник

Учебник содержит сведения, необходимые для формирования профессиональных компетенций при подготовке бакалавров по направлению «Агроинженерия», и рекомендуется Федеральным УМО по сельскому, лесному и рыбному хозяйству для использования в учебном процессе

Москва – 2023

Авторы:

Балькова Татьяна Ивановна – кандидат технических наук, доцент;
Гайдар Сергей Михайлович – доктор технических наук, профессор;
Пикина Анна Михайловна – кандидат технических наук, ассистент.

Рецензенты:

Голубев И.Г. – доктор технических наук, профессор (ФГБНУ «РОСИНФОРМАГРОТЕХ»);
Карелина М.Ю. – доктор технических наук, профессор (ФГБОУ ВО МАДИ).

Балькова, Т.И.

Б212 Электротехническое материаловедение: учебник / Т.И. Балькова, С.М. Гайдар, А.М. Пикина. – М.: МЭСХ, 2023. – 250 с.
ISBN 978-5-6047584-8-9

Учебник написан в соответствии с требованием государственного образовательного стандарта преподавания общепрофессиональной дисциплины «Электротехническое и конструкционное материаловедение».

Рассмотрены виды и свойства как современных, так и перспективных материалов, применяемых в электротехнике и электрооборудовании. Подробно изложены строение, способы получения и применения неметаллических и композиционных материалов, широко используемых в указанных областях.

Для студентов электротехнических и электротехнологических направлений аграрных вузов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| Глава 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ | 8 |
| 1.1. Строение атома | 8 |
| 1.2. Строение ядра | 17 |
| 1.3. Создание единой теории строения микромира | 19 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 20 |
| Глава 2. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ | 21 |
| 2.1. Химическая связь | 21 |
| 2.2. Ионная химическая связь | 21 |
| 2.3. Ковалентная химическая связь | 22 |
| 2.4. Металлическая связь | 24 |
| <i>Контрольные вопросы</i> | 25 |
| Глава 3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ | 26 |
| <i>Контрольные вопросы</i> | 31 |
| Глава 4. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ | 32 |
| 4.1. Классификация проводниковых материалов | 32 |
| 4.2. Природа электропроводности металлов | 38 |
| 4.3. Зависимость электросопротивления металлов от температуры | 44 |
| 4.4. Электрические свойства тонких пленок | 48 |
| 4.5. Основные свойства металлических проводников материалов | 50 |
| 4.6. Проводниковые материалы на основе металлов | 59 |
| 4.6.1. Металлы с высокой удельной проводимостью | 59 |
| 4.6.2. Сверхпроводники | 68 |
| 4.6.3. Благородные металлы | 78 |
| 4.6.4. Тугоплавкие металлы | 81 |
| 4.7. Проводниковые материалы на основе сплавов металлов | 88 |
| 4.7.1. Сплавы металлов с высокой удельной проводимостью | 88 |
| 4.7.2. Сплавы высокого сопротивления | 92 |
| 4.7.3. Припой | 96 |
| 4.8. Неметаллические проводниковые материалы | 98 |
| 4.8.1. Углеродистые материалы | 98 |
| 4.8.2. Композиционные проводящие материалы | 102 |
| 4.8.3. Проводящие материалы на основе оксидов | 103 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 104 |
| Глава 5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ | 106 |
| 5.1. Классификация полупроводниковых материалов | 106 |
| 5.2. Электропроводность полупроводников | 109 |
| 5.2.1. Собственные полупроводники | 109 |
| 5.2.2. Примесная проводимость полупроводников | 113 |
| 5.3. Элементарные полупроводники | 117 |
| 5.3.1. Кремний | 117 |
| 5.3.2. Германий | 122 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.3. Реализация структур на основе кремния и германия | 124 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 126 |
| Глава 6. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ | 128 |
| 6.1. Классификация диэлектрических материалов | 128 |
| 6.2. Поляризация диэлектриков | 128 |
| 6.3. Электропроводность диэлектрических материалов | 132 |
| 6.4. Пробой диэлектриков | 134 |
| 6.5. Пассивные диэлектрики | 137 |
| 6.5.1. Полимерные материалы | 137 |
| 6.5.1.1. Особенности строения полимерных материалов | 137 |
| 6.5.1.2. Релаксационные свойства полимеров | 143 |
| 6.5.1.3. Старение полимеров | 146 |
| 6.5.1.4. Термомеханические свойства полимеров | 146 |
| 6.5.2. Органические полимеры | 150 |
| 6.5.2.1. Основные термопласты | 150 |
| 6.5.2.2. Основные термореактопласты | 157 |
| 6.5.2.3. Пластические массы (пластмассы) | 164 |
| 6.5.2.4. Слоистые пластики | 167 |
| 6.5.3. Неорганические полимеры | 169 |
| 6.5.3.1. Стекло | 169 |
| 6.5.3.2. Керамические материалы | 173 |
| 6.6. Активные диэлектрики | 184 |
| 6.4.1. Сегнетоэлектрики | 184 |
| 6.4.2. Пьезоэлектрики | 187 |
| 6.4.3. Пироэлектрики | 189 |
| 6.4.4. Электреты | 191 |
| 6.4.5. Жидкие кристаллы | 194 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 199 |
| 6.7. Композиционные материалы | 200 |
| 6.7.1. Строение и классификация композиционных материалов | 200 |
| 6.7.2. Механические свойства композиционных материалов | 205 |
| 6.7.2.1. КМ с зернистым наполнителем | 205 |
| 6.7.2.2. КМ с волокнистым наполнителем | 207 |
| 6.7.3. Виды волокнистых наполнителей | 213 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 219 |
| Глава 7. ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ | 221 |
| 7.1. Понятия и термины | 221 |
| 7.2. Проводниковые наноматериалы | 230 |
| 7.3. Полупроводниковые наноматериалы | 235 |
| 7.4. Диэлектрические наноматериалы | 235 |
| <i>Контрольные вопросы и задания</i> | 242 |
| ГЛОССАРИЙ | 243 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 249 |

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение – наука, изучающая внутреннее строение и свойства материалов, устанавливающая взаимосвязь между строением и свойствами и разрабатывающая пути изменения свойств. Теоретической основой материаловедения являются физика и химия твердого тела.

Многие современные изделия работают в неблагоприятных условиях (повышенные скорости взаимных перемещений; высокая влажность, агрессивная внешняя среда; повышенный температурный режим). При этом к изделиям предъявляются высокие требования по безотказности работы. Все это требует расширения диапазона эксплуатационных характеристик материалов, что во многом определяется крупными достижениями в теории и практике материаловедения. В настоящее время широкое применение нашли новые металлические и неметаллические наноматериалы различного назначения, композиционные материалы, метаматериалы, материалы с особыми свойствами (полупроводники и жидкие кристаллы, сверхпроводники, аморфные сплавы). Одновременно совершенствовались способы и технологии получения материалов и деталей из них.

Электротехническими называют материалы (ЭТМ), используемые в технике с учетом свойств и характеристик в электромагнитном поле (как отдельно электрического или магнитного полей, так и их совокупности).

По характеру взаимодействия ЭТМ классифицируют по характеру взаимодействия электрическим или магнитным полем (рис. В1).

В соответствии с ГОСТ Р 52002–2003 «Электротехника. Термины и определения основных понятий» электротехнические материалы, по характеру взаимодействия с внешним электрическим полем, подразделяются на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Проводником называют вещества, основными электрическими свойствами которых является высокая электропроводность.

Электропроводность определяется как свойство вещества проводить под действием не изменяющегося во времени электрического

поля не изменяющийся во времени электрический ток. Характеристиками электропроводности являются удельная электрическая проводимость γ , измеряемая в см/м, и обратная ей величина – удельное электрическое сопротивление ρ , измеряемое в Ом·м или, чаще, в мкОм·м. Из всех проводниковых материалов минимальным удельным сопротивлением обладает серебро – 0,016 мкОм·м. По наиболее широко распространенной градации считается, что удельное сопротивление проводников при нормальной температуре лежит в пределах от 0,016 до 100 мкОм·м.

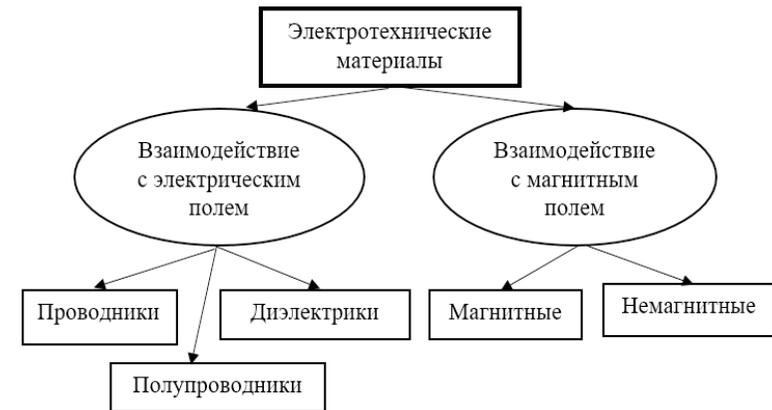


Рис. В1. Основные виды электротехнических материалов

Полупроводниковыми называются материалы, основными электрическими свойствами которых является сильная зависимость электропроводности от воздействия внешних факторов (например, от температуры, давления или освещенности). Их удельное электрическое сопротивление лежит в пределах 10^{-5} до 10^7 Ом·м.

Диэлектрики – вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле. Поляризация заключается в ограниченном смещении или в ориентации связанных зарядов, что приводит к возникновению во внутреннем электрическом поле, направленного в сторону, противоположную внешнему полю. При поляризации электрический момент некоторого объема вещества становится отличным от нуля. Удельное электрическое сопротивление диэлектрических материалов более 10^7 Ом·м.

По характеру взаимодействия с магнитным полем ЭТМ подразделяются на магнитные и немагнитные.

Немагнитные материалы не взаимодействуют с магнитным полем, т.е. не приобретают магнитных свойств при воздействии на них магнитного поля.

Магнитные материалы обладают способностью намагничиваться и нашли особенно широкое применение в технике, благодаря их магнитным свойствам. Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабомагнитным или практически немагнитным. Однако и среди магнетиков следует различать проводящие, полупроводящие и практически непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ

1.1. Строение атома

Модель Томсона

В античные времена ученые и философы считали, что во Вселенной ничего меньшего по размеру, чем атом. В 1897 г. английский физик Джон Томсон показал, что атом не является неделимой частицей, в его состав входят частицы с отрицательным зарядом. Ученый вычислил массу этих частиц и доказал, что электрический заряд является их неотъемлемой частью и невозможно их преобразовать в нейтральные частицы. Позднее эти частицы назвали электронами. Томсон предложил первую в мире модель строения атома (так называемой «модели пудинга»): атом – это сгусток положительно заряженной материи, в которой равномерно распределены отрицательно заряженные электроны. Модель хорошо объясняла общую нейтральность атомов, так как противоположные заряды уравнивают друг друга. Оставался открытым вопрос: что является положительно заряженной материей?

Модель Резерфорда

В 1911 г. Эрнест Резерфорд проводил серию экспериментов по рассеиванию альфа-частиц на золотой фольге (рис. 1.1). В свинцовом сосуде с небольшим отверстием находился радиоактивный препарат (Р), испускавший поток α -частиц. Они попадали на золотую фольгу (Ф) и, проходя сквозь нее, ударялись в люминесцирующий экран, покрытый сернистым цинком. В момент удара на экране возникали вспышки света, которые наблюдались с помощью микроскопа. Вся установка помещалась в сосуд, в котором был создан вакуум. Подавляющая часть поток α -частиц проходит сквозь фольгу практически без отклонения или с отклонением на малые углы. Некоторая небольшая часть α -частиц при прохождении через фольгу отклоняется на значительные углы (90, 120, 150 и 180°). Резерфорд понял, что такое отклонение возможно лишь при встрече с положительно заряженной частицей большой массы.

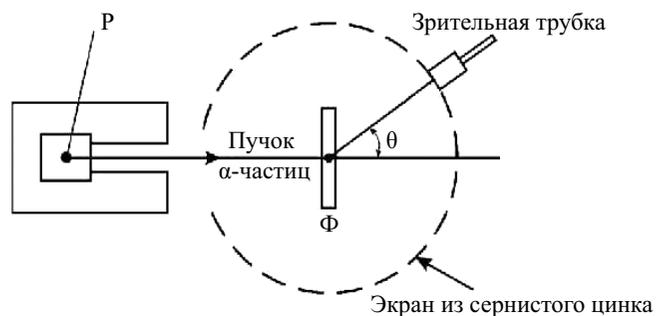


Рис. 1.1. Схема опыта Резерфорда

Экспериментальные данные позволили Резерфорду предположить следующее строение атома: в центре расположено положительно заряженное ядро, а вокруг ядра по определенным траекториям-орбитам вращаются отрицательно заряженные электроны. В модели атома Резерфорда прослеживается аналогия с движением планет Солнечной системы вокруг Солнца, поэтому модель была названа планетарной.

Недостатком планетарной модели была ее несовместимость с законами классической физики. Если электроны движутся вокруг ядра как планеты вокруг Солнца, то их движение ускоренное, и, следовательно, по законам классической электродинамики они должны были бы излучать электромагнитные волны, терять энергию и падать на ядро. При этом, атом должен давать излучение с непрерывным (сплошным) спектром частот. Но практика опровергает эти умозаключения: атомы являются устойчивыми системами и спектр излучения атома является линейчатым (дискретным).

Полуквантовая модель Бора

В 1913 г. датский физик Нильс Бор ввел идеи квантования энергии в модель атома Резерфорда и разработал теорию атома водорода, которая подтвердилась всеми известными тогда экспериментальными данными. Основные положения новой теории Бор сформулировал в виде утверждений, принимаемых без доказательств, которые налагали лишь некоторые ограничения на допускаемые классической физикой движения. Однако последовательной теории атома Бор не дал. В основе теории Бора лежат два постулата.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): атомная система может находиться только в особых стационарных, или квантовых, состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарном состоянии атом не излучает. Согласно первому постулату Бора, атом характеризуется системой энергетических уровней, каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию (рис. 1.2).

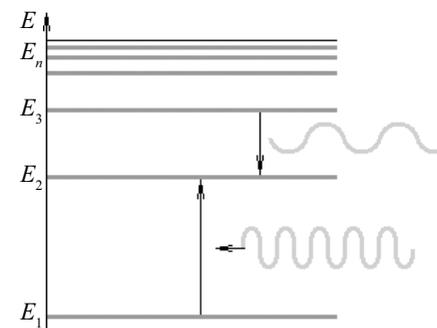


Рис. 1.2. Энергетические уровни атома и условное изображение процессов поглощения и испускания фотонов

Механическая энергия электрона, движущегося по замкнутой траектории вокруг положительно заряженного ядра, отрицательна. Поэтому всем стационарным состояниям соответствуют значения энергии $E_n < 0$. При $E_n \geq 0$ электрон удаляется от ядра, т.е. происходит ионизация. Величина E_1 называется энергией ионизации. Состояние с энергией E_1 называется основным состоянием атома.

Второй постулат Бора (правило частот) формулируется следующим образом: при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m излучается или поглощается квант (фотон), энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m,$$

где h – постоянная Планка.

Постоянная h является универсальной мировой постоянной, называется также квантом действия, имеет размерность действия (энергии, умноженной на время) и равна $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. В теории ча-

ще используется величина $h = h/2\pi = 1,0545919 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, которую также называют редуцированной (иногда рационализированной или приведенной) постоянной Планка или постоянной Дирака.

Существование уровней энергии в атомах было непосредственно подтверждено опытами Франка–Герца (1913–1914 гг.), в которых установлено, что электроны, бомбардирующие газ, теряют при столкновении с атомами только определенные порции энергии, равные разности энергетических уровней атома.

Корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц

В 1924 г. де Бройль, пытаясь найти объяснение постулированным Бором условиям квантования атомных орбит, выдвинул гипотезу о всеобщности корпускулярно-волнового дуализма. Согласно де Бройлю, каждой частице, независимо от ее природы, следует поставить в соответствие волну, длина которой λ связана с импульсом частицы p соотношением $\lambda = h/p$. Для частиц не очень высокой энергии (V меньше скорости света):

$$\lambda = \frac{h}{mV},$$

где V – скорость частицы; m – масса частицы.

Следовательно, длина волны де Бройля тем меньше, чем больше масса частицы и ее скорость. Например, частице с массой в 1 г, движущейся со скоростью 1 м/с, соответствует длина волны де Бройля около 10^{-30} м, что лежит за пределами доступной наблюдению области. Поэтому волновые свойства несущественны в механике макроскопических тел и не проявляются у окружающих нас тел, будь то пылинка, летящая пуля или брошенный камешек. Для электронов, ускоренных разностью потенциалов, например 100 вольт, и обладающих энергией $E = 100$ эВ ($1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж) длина волны $\lambda = \frac{hc}{E} \approx 10^{-10}$, м, что соответствует размеру атома. Поэтому волновые свойства электронов должны проявиться, например, при их рассеянии на упорядоченной системе атомов кристалла, играющего роль дифракционной решетки.

В 1927 г. К. Девиссон и Л. Джермер впервые наблюдали дифракцию электронов. Позднее волновые свойства были обнаружены и

у других частиц, и справедливость формулы де Бройля была подтверждена экспериментально. Причем, волновые свойства можно обнаружить, только у частиц, размер которых меньше или соизмерим с их длиной волны (элементарных частиц, атомов, молекул, атомных ядер), такие частицы принято называть микрочастицами или микрообъектами. Частицы больших размеров относят к макрообъектам.

Поскольку всем микрообъектам присущи и корпускулярные и волновые свойства, то, очевидно, любую из этих «частиц» нельзя считать ни частицей, ни волной в классическом понимании этих слов. Возникла необходимость создания теории, в которой волновые и корпускулярные свойства материи выступали бы не как исключаящие, а как взаимно дополняющие друг друга. Окончательное формирование такой теории, как последовательной физической теории с ясными основами и стройным математическим аппаратом произошло к 1927 г., а теория получила название волновой или квантовой механики.

Квантовая теория строения атома

В основе современной теории атома лежит квантовая механика – теория, устанавливающая способ описания и законы движения микрочастиц (элементарных частиц, атомов, молекул, атомных ядер) и их систем (например, кристаллов), а также связь величин, которые характеризуют частицы и системы, с физическими величинами, измеряемыми опытным путем. В квантовой механике доказывается, что к микрочастице нельзя применять понятие траектории, но можно сказать, что частица находится в данном объеме пространства с некоторой вероятностью P . Уменьшая объем, мы будем уменьшать вероятность обнаружить частицу в нем. Вероятностное описание траектории (или положения) частицы приводит к тому, что импульс и, следовательно, скорость частицы может быть определена. Нельзя говорить о длине волны в данной точке пространства и отсюда следует, что если мы точно задаем координату X , то мы ничего не сможем сказать о импульсе частицы, т.к. $p = h/\lambda$. Только рассматривая протяженный участок ΔX мы сможем определить импульс частицы. Чем больше ΔX , тем точнее Δp , и наоборот, чем более определенным является импульс частицы, тем менее определенно ее положение (координата). Не су-

существует такого состояния, в котором координата и импульс имеют одновременно точные значения. Математическое выражение этого принципа было сформулировано Гейзенбергом в виде неравенства $\Delta X \Delta p \geq h/2$, и носит название соотношение неопределенностей Гейзенберга: произведение неопределенностей значений двух сопряженных величин не может быть по порядку величины меньше постоянной Планка. Под неопределенностями Δp и ΔX понимаются дисперсии, т. е. среднеквадратичные отклонения импульса и координаты от их средних значений. Масштаб неопределенностей этих величин задается постоянной Планка h , в этом заключен важный смысл этой мировой постоянной. Если неопределенности, связанные соотношением Гейзенберга, можно считать в данной задаче малыми и пренебречь ими, то движение частицы будет описываться законами классической механики (как движение по определенной траектории). Таким образом, соотношение неопределенностей является квантовым ограничением применимости классической механики к микрообъектам. Соотношение неопределенностей позволяет также понять устойчивость молекул и оценить их размеры и минимальную энергию, объясняет существование вещества, которое ни при каких температурах не превращается при нормальном давлении в твердое состояние (гелий), дает качественное представление о структуре и размерах ядра и т.д.

Классическая механика позволяет достоверно предсказывать события, если абсолютно точно заданы начальные условия, т. е. положения и скорости всех образующих систему частиц. Если же начальные условия заданы не точно, а с некоторой степенью неопределенности, то и предсказания будут содержать неопределенности, т. е. носить в той или иной степени вероятностный характер. Квантовая механика предсказывает вероятность различных процессов при описании микрочастиц – это важнейшая отличительная особенность квантовой теории. Волны де Бройля в квантовой механике рассматриваются как волны вероятности, т.е. вероятность обнаружить частицу в различных точках пространства меняется по волновому закону. Немецкий физик М. Борн в 1926 г. дал вероятностное толкование волновой функции: не она сама, а квадрат ее модуля $|\Psi|^2$ определяет плот-

ность вероятности нахождения частицы в окрестности некоторой точки в данный момент времени. Таким образом, физический смысл имеет не сама пси-функция, а квадрат ее модуля, которым определяется интенсивность волн де Бройля. Если частица находится в конечном объеме V , то возможность обнаружить ее в этом объеме равна 1 (достоверное событие).

Волновая функция Ψ является основной характеристикой состояния микрообъектов. Например, среднее расстояние электрона от ядра r_{cp} вычисляется по формуле:

$$r_{\text{cp}} = \int_{-\infty}^{\infty} r |\Psi|^2 dV.$$

Данный интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству, т.е. по координатам X, Y, Z от $-\infty$ до $+\infty$.

Для описания изменения во времени состояния микрообъектов, характеризуемых волновой функцией, используется уравнение Шрёдингера. Если известна волновая функция Ψ в начальный момент времени, то, решая уравнение Шрёдингера, можно найти Ψ в любой последующий момент времени t . Существует несколько форм этого уравнения, для трехмерного пространства зависящее от времени уравнение Шрёдингера принимает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + E_p(x, y, z) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

где m – масса частицы, $E_p(x, y, z)$ – потенциальная энергия в точке (x, y, z) ; i – мнимый коэффициент, благодаря которому оно может иметь и периодические решения.

Уравнение Шрёдингера не выводится, а постулируется методом аналогии с классической оптикой, на основе обобщения экспериментальных данных и предназначено для частиц без спина, движущихся со скоростями много меньшими скорости света. Подобно тому, как обычное уравнение волновой функции описывает распространение, например, ряби по поверхности воды, уравнение Шрёдингера описывает распространение волны вероятности нахождения частицы в заданной точке пространства. Пики этой волны (точки максимальной

вероятности) показывают, в каком месте пространства скорее всего окажется частица.

Решение волнового уравнения Шрёдингера оказалось наиболее удобным методом описания электронного строения атома. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Решениями уравнения Шрёдингера являются волновые функции. Для одноэлектронной системы (атома водорода) выражение для потенциальной энергии электрона имеет простой вид:

$$E_p = \frac{-e^2}{r},$$

где e – заряд электрона; r – расстояние от электрона до ядра.

В этом случае уравнение Шрёдингера имеет точное решение, причем в ходе решения волнового уравнения вводятся целые числа – так называемые квантовые числа (главное n , орбитальное l и магнитное m_l), они служат для описания состояний квантово-химической системы.

Геометрическим образом одноэлектронной волновой функции является атомная орбиталь. Она представляет собой область пространства вокруг ядра атома, в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают значение вероятности 90...95 %). Это слово происходит от латинского «орбита» (путь, колея), но имеет другой смысл, не совпадающий с понятием траектории (пути) электрона вокруг атома, предложенным Н. Бором для планетарной модели атома. Контуры атомной орбитали – это графическое отображение волновой функции, полученной при решении волнового уравнения для одного электрона. Следовательно, каждая атомная орбиталь характеризуется набором из трех квантовых чисел: главного n , орбитального l и магнитного m_l .

Главное квантовое число n характеризует энергию атомной орбитали. Оно может принимать любые положительные целочисленные значения. Чем больше значение n , тем выше энергия и больше размер орбитали. Уровни энергии с определенными значениями n иногда обозначают буквами $K, L, M, N...$ (для $n = 1, 2, 3, 3...$). Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода дает следующее выражение для энергии электрона:

$$E = \frac{-2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{1312,1}{n^2}, \text{ кДж/моль.}$$

Орбитальное квантовое число l характеризует энергетический подуровень. Атомные орбитали с разными орбитальными квантовыми числами различаются энергией и формой. Для каждого n разрешены целочисленные значения l от 0 до $(n - 1)$. Значения $l = 0, 1, 2, 3...$ соответствуют энергетическим подуровням s, p, d, f . Форма s -орбиталей сферическая, p -орбитали напоминают гантели, d - и f -орбитали имеют более сложную форму.

Магнитное квантовое число m_l отвечает за ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Для каждого значения l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$ (всего $2l + 1$ значений). Например, s -орбитали ($l = 0$) могут быть ориентированы только одним способом ($m_l = 0$), p -орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m_l = -1, 0, +1$), а для d -орбиталей m_l может принимать пять значений.

Электрон, занимающий определенную орбиталь, характеризуется тремя квантовыми числами, описывающими эту орбиталь и четвертым квантовым числом m_s , которое характеризует спин электрона – одно из свойств (наряду с массой и зарядом) этой элементарной частицы. Спин – собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы. Хотя это слово по-английски означает «вращение», спин не связан с каким-либо перемещением частицы, а имеет квантовую природу. Спин электрона может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$.

Точное решение уравнения Шрёдингера удастся найти лишь в редких случаях, например, для атома водорода и гипотетических одноэлектронных ионов, таких как $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$. Атом следующего за водородом элемента – гелия – состоит из ядра и двух электронов, каждый из которых притягивается к обоим ядрам и отталкивается от другого электрона. Уже в этом случае волновое уравнение не имеет точного решения.

Поэтому большое значение имеют различные приближенные методы. С помощью таких методов удалось установить электронное

строение атомов всех известных элементов. Эти расчеты показывают, что орбитали в многоэлектронных атомах не сильно отличаются от орбиталей атома водорода (эти орбитали называют водородоподобными). Главное отличие – некоторая сжатость орбиталей из-за большего заряда ядра.

Заселение атомных орбиталей для многоэлектронного атома в основном (то есть энергетически наиболее выгодном) состоянии происходит в соответствии с определенными правилами:

- принцип минимума энергии определяет порядок заселения атомных орбиталей, имеющих различные энергии. Согласно принципу, электроны занимают в первую очередь орбитали, имеющие наименьшую энергию;

- принцип Паули ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно принципу, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа). Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами (n, l, m_l, m_s);

- правило Гунда (Хунда) определяет порядок заселения электронами орбиталей, имеющих одинаковую энергию. Согласно правилу, заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заселение орбиталей парами электронов с противоположными спинами. В результате суммарный спин (и сумма спиновых квантовых чисел) всех электронов в атоме будет максимальным.

1.2. Строение ядра

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, эти элементарные частицы относятся к классу адронов. Адроны представляют собой «тяжелые» частицы с массой, значительно превышающей массу электрона. Это наиболее многочисленная группа элементарных частиц, они участвуют в сильном, слабом и электромагнитном взаимодействиях.

Сильное взаимодействие вызывает процессы, протекающие с наибольшей, по сравнению с другими процессами, интенсивностью, и приводит к самой сильной связи элементарных частиц. Именно оно обуславливает связь протонов и нейтронов в ядрах атомов. В основе электромагнитного взаимодействия лежит связь частиц с электромагнитным полем. Обусловленные им процессы менее интенсивны, чем процессы сильного взаимодействия, а порождаемая им связь частиц заметно слабее. Электромагнитное взаимодействие, в частности, ответственно за связь электронов с ядрами и связь атомов в молекулах. Слабое взаимодействие вызывает очень медленно протекающие процессы с элементарными частицами, в том числе распады квазистабильных частиц, время жизни большинства которых лежат в диапазоне $10^{-6} \dots 10^{-14}$ с. Кроме того, все элементарные частицы обладают гравитационным взаимодействием. Электроны участвуют только в электромагнитном и слабом взаимодействиях, поэтому относятся к другому классу элементарных частиц – лептонов.

В настоящее время считается, что протон и нейтрон не являются фундаментальными частицами, а состоят из кварков. Кварки – бесструктурные, точечные частицы; это проверено вплоть до масштаба примерно $5 \cdot 10^{-18}$ м, что примерно в 20 тысяч раз меньше размера протона. Кварки обладают электрическим зарядом, кратным $e/3$, одиночный кварк не может удалиться на какое-либо существенное расстояние от других кварков, а значит, кварки не могут наблюдаться в свободном виде. Известно 6 разных «сортов» (чаще говорят – «ароматов») кварков. Каждому кварку соответствует антикварк с противоположными квантовыми числами.

С повышением энергии ускорителей стало возможным выбить отдельный кварк из адрона в высокоэнергетическом столкновении. Кварковая теория давала четкие предсказания, как должны были выглядеть результаты таких столкновений – в виде струй. Такие струи действительно наблюдались в эксперименте. Если бы протон ни из чего не состоял, то струй бы заведомо не было. При столкновениях протонов с высокими энергиями экспериментально наблюдается аннигиляция кварка одного протона с антикварком другого протона.

1.3. Создание единой теории строения микромира

В конце 1990-х годов физикам удалось разработать Стандартную модель (СМ), которая объединяет три из четырех фундаментальных взаимодействий – сильное, слабое и электромагнитное. Гравитационное взаимодействие по-прежнему описывают в терминах общей теории относительности (ОТО). Таким образом, в настоящее время фундаментальные взаимодействия описываются двумя общепринятыми теориями: ОТО и СМ. Их объединения пока достичь не удалось из-за трудностей создания теории квантовой гравитации. СМ не может считаться окончательной теорией элементарных частиц, она должна быть частью некоторой более глубокой теории строения микромира.

Для дальнейшего объединения фундаментальных взаимодействий в одной теории используются различные подходы: теория струн, получившая свое развитие в М-теории (теории бран), теория супергравитации, петлевая квантовая гравитация и другие. Теория струн основана на гипотезе о том, что все элементарные частицы и их фундаментальные взаимодействия возникают в результате колебаний и взаимодействий ультрамикроскопических квантовых струн на масштабах порядка планковской длины 10^{-35} м, т.е. струна может вибрировать различными способами и каждый способ вибрации генерирует отдельную элементарную частицу.

Все эти теории имеют внутренние проблемы, и ни у одной из них нет экспериментального подтверждения. Проблема в том, что для проведения соответствующих экспериментов нужны энергии, недостижимые на современных ускорителях заряженных частиц. Что бы провести эксперименты, которые ранее были невозможны, и был построен Большой адронный коллайдер (БАК), который, вероятно, подтвердит или опровергнет часть этих теорий. БАК-ускоритель заряженных частиц на встречных пучках, предназначенный для разгона протонов и тяжелых ионов (ионов свинца) и изучения продуктов их соударений. Ускоритель расположен в том же туннеле, который прежде занимал Большой электрон-позитронный коллайдер. Туннель с длиной окружности 26,7 км проложен под землей на территории Франции и Швейцарии. Глубина залегания туннеля – от 50 до 175 м,

причем кольцо туннеля наклонено примерно на 1,4 % относительно поверхности земли. Для удержания, коррекции и фокусировки протонных пучков используются 1624 сверхпроводящих магнита, общая длина которых превышает 22 км. Магниты работают при температуре 1,9 К (-271 °С), что немного ниже температуры перехода гелия в сверхтекучее состояние. Кинетическая энергия всех сгустков адронов в БАКе при полном его заполнении сравнима с кинетической энергией реактивного самолета, хотя масса всех частиц не превышает нанограмма и их даже нельзя увидеть невооруженным глазом. Такая энергия достигается за счет скорости частиц, близкой к скорости света. Скорость протонов с энергией 7 ТэВ всего на 3 м/с меньше, чем скорость света.

От строения атома зависит его радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и другие параметры атома. Электронные оболочки атомов определяют оптические, электрические, магнитные, а главное – химические свойства атомов и молекул, а также большинство свойств твердых тел.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем отличаются модели строения атома Томсона и Резерфорда?
2. Кратко опишите опыт Резерфорда.
3. В чем суть постулата стационарных состояний Бора?
4. В каких явлениях находит отражение корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц?
5. Почему не проявляются волновые свойства у макроскопических тел?
6. Сформулируйте соотношение неопределенностей Гейзенберга.
7. Для чего в квантовой механике используется уравнение Шрёдингера?
8. Сформулируйте правила заселения атомных орбиталей для многоэлектронного атома.
9. Какие элементарные частицы относятся к классу адронов?
10. Из каких частиц состоят протон и нейтрон?

2.1. Химическая связь

Теория химической связи объясняет, почему атомы объединяются в молекулы или молекулярные соединения, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц.

Химическая связь – межатомное взаимодействие, при котором происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов. Связь осуществляется либо путем перехода одного или нескольких электронов одного атома к другому (ионная или электровалентная химическая связь), либо обобществлением электронов парой (группой) атомов (ковалентная или гомеоплярная). Деление химической связи по механизму ее осуществления на ионную и ковалентную условно, т. к. реально в большинстве молекул связь носит смешанный характер.

Устойчивость образующейся системы атомов (молекулы) объясняется тем, что ее энергия меньше суммарной энергии свободных атомов; разность этих энергий, называемая энергией химической связи, обычно $\sim 200 \dots 1000$ кДж/моль ($2 \dots 10$ эВ).

В образовании химической связи участвуют внешние, самые подвижные электроны атомов; электроны внутренних, полностью заполненных электронных оболочек в этом процессе практически не участвуют, на их поведении вступление атома в химическую связь сказывается слабо. Химическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием атомов, однако в рамках классической электродинамики достаточно точно ее описать нельзя поскольку молекула – квантовая система и подчиняется законам квантовой механики.

2.2. Ионная химическая связь

Ионная химическая связь характерна для солей, оснований и многих других соединений, молекулы которых представляют собой совокупность положительного и отрицательного ионов, связанных электростатическими силами притяжения. В 1916 г. В. Коссель предложил классическую теорию ионной связи, которая объяснила многие

ее особенности. В этой теории использовались некоторые квантовые представления о строении атома. Так, в ней постулировалось, что образование ионов при ионной связи происходит таким образом, чтобы ионы имели более устойчивую электронную конфигурацию, близкую к конфигурации атомов инертных газов. Такая перестройка должна быть связана с выделением энергии и; следовательно, с повышением устойчивости системы.

Атомы металлов, имеющие во внешней электронной оболочке, как правило, один, два или три валентных электрона, отдают их атому неметалла, у которого до заполнения внешней электронной оболочки не хватает одного, двух или трех электронов. В таком процессе образуются два иона с полностью заполненными внешними электронными оболочками. Ионная связь – очень прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью ($>1,5$ по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью. Это притяжение ионов как разноименно заряженных тел. Примером может служить соединение CsF, в котором «степень ионности» составляет 97 %. Ионная связь – крайний случай поляризации ковалентной полярной связи.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому об ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому «молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл.

2.3. Ковалентная химическая связь

Ковалентной называют такой тип химической связи, при образовании которой происходит обобществление электронов связываемых атомов. Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. Таким образом, ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счет

увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физикохимику Г.-Н. Льюису. В 1916 г. он предположил, что связи между двумя атомами осуществляется парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьмиэлектронная оболочка. Этот вид связи получил объяснение лишь в 1927 г. на основе квантовой механики, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон построили квантовую теорию молекулы водорода. Было показано, что причиной образования ковалентной химической связи является обменное взаимодействие.

Обменное взаимодействие – взаимодействие тождественных частиц в квантовой механике, приводящее к зависимости значения энергии системы частиц от ее полного спина. Тождественными (иначе неразличимыми) называют частицы, которые принципиально не могут быть распознаны и отличены одна от другой. К таким частицам относятся: элементарные частицы (электроны, нейтроны и т. д.) а также составные микрочастицы, такие как атомы и молекулы. Существует два больших класса тождественных частиц: бозоны – частицы с целым спином и фермионы – частицы с полуцелым спином (электрон и протон являются фермионами). Характер обменного взаимодействия между бозонами и фермионами различен. Для фермионов он обусловлен принципом Паули, согласно которому два фермиона не могут находиться в совершенно одинаковых состояниях.

Принцип Паули запрещает двум электронам с параллельными спинами находиться в перекрывающихся допустимых областях. Поэтому на малых расстояниях порядка длины волны де Бройля между электронами, спины которых параллельны, возникает как бы дополнительное отталкивание. В случае антипараллельных спинов возникают силы притяжения, которые играют важную роль при образовании химических связей между атомами. Происходит это потому, что симметричная пространственная волновая функция располагает электроны ближе друг к другу и энергия кулоновского взаимодействия между ними увеличивается. Обменное взаимодействие характерно для всех фермионов и существует независимо от того, имеются ли между ними

другие взаимодействия. Противоположный характер имеет обменное взаимодействие бозонов: чем больше бозонов находится в данном состоянии, тем с большей вероятностью в это состояние переходит еще один бозон. Это равносильно эффекту притяжения бозонов.

В отличие от электромагнитных и гравитационных сил, являющихся дальнедействующими, квантовые обменные силы относятся к близкодействующим, обменное взаимодействие проявляется лишь при непосредственном сближении атомов, им присуще свойство насыщения. Поэтому одно из существенных свойств ковалентной связи – ее насыщаемость. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, число химических связей). Именно это число тесно связано с понятием валентности атома в молекуле (валентностью называют общее число ковалентных связей, образуемых атомом). Другое важное свойство ковалентной связи – ее направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Особенностью ковалентной связи является также ее поляризуемость. Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

В случае многоэлектронных систем знак энергии обменного взаимодействия зависит от строения электронной оболочки взаимодействующих объектов (атомов, молекул). Если взаимодействующие атомы с незаполненной валентной оболочкой, энергия обменного взаимодействия отрицательна (атомы притягиваются). В случае систем с замкнутыми электронными оболочками энергия обменного взаимодействия положительна, обменное взаимодействие приводит к отталкиванию частиц. Именно такая ситуация имеет место при взаимодействии инертных атомов или нейтральных молекул.

2.4. Металлическая связь

Металлическая связь – разновидность гомеополярной (ковалентной) химической связи, реализующаяся в металлах и сплавах. При сближении атомов и образовании кристаллов металлов и сплавов

волновые функции валентных электронов перекрываются и электрон имеет возможность перемещаться в более широкой области пространства (чем в изолированном атоме), где он имеет более низкую потенциальную энергию. Поэтому представление о локализации внешних электронов вблизи атома теряет смысл. Это соответствует классическим представлениям о наличии в металлах «газа» свободных электронов. Отрицательно заряженный электронный газ удерживает положительно заряженные ионы металла на определенных расстояниях друг от друга.

В действительности металлическая связь имеет более сложную природу, и методы ее расчета основаны на зонной теории твердого тела.

Контрольные вопросы

1. Каким образом осуществляется ковалентная связь?
2. Каков механизм образования ионной связи?
3. Какие электроны участвуют в образовании химической связи?
4. Почему ионная связь является ненасыщенной и ненаправленной?
5. Какое взаимодействие частиц называется обменным?
6. Какие частицы называются тождественными?
7. Почему ковалентной связи присуще свойства насыщения и направленности?
8. Каков механизм образования металлической связи?
9. Какая химическая связь является наиболее сильной и почему?

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В соответствии с квантовой механикой свободные электроны в вакууме могут иметь любую энергию – их энергетический спектр непрерывен. Если же электроны принадлежат атомам, то их энергия квантуется – они имеют определенные дискретные значения энергии (уровни энергии). Квантовая теория запрещает иметь электрону энергию, лежащую между любыми двумя уровнями энергии.

Энергия электронов квантуется не только в атомах, но также и в кристаллах.

Рассмотрим процесс образования кристалла путем сближения отдельных атомов. Пусть первоначально имеется N изолированных атомов какого-либо вещества, например, натрия. Пока атомы изолированы друг от друга, каждый из них имеет одинаковую систему энергетических уровней, заполнение которых электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения уровней в других атомах. На рис. 3.1а показано размещение электронов по уровням в основном состоянии атома натрия, имеющего 11 электронов. Электронная конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

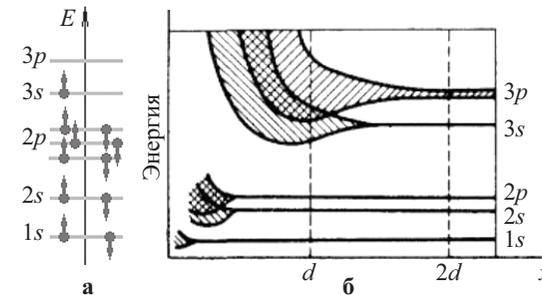


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма атома натрия (а) и образование энергетических зон в кристалле натрия (б)

Полностью заполненные электронами орбитали первого и второго уровня не принимают участия в образовании металлической связи. Электроны внешнего, наполовину заполненного 3s-подуровня, об-

разуют валентную зону, свободного $3p$ -подуровня – зону проводимости. У металлов эти зоны перекрываются и электроны свободно перемещаются по всему металлическому кристаллу, становясь электронами проводимости. На рис. 3.1б показано образование валентной зоны в результате расщепления $3s$ -подуровня и зоны проводимости в результате расщепления $3p$ -подуровня атома натрия и их перекрывание.

Когда атомы сближаются друг с другом, образуя твердое тело, они представляют собой единую квантовую систему, в пределах которой действует принцип запрета Паули. Атомы тесно примыкают друг к другу, и каждый из них оказывает сильное воздействие на электроны соседнего атома. Электроны испытывают притяжение не только к «своему» ядру, но и к ядрам соседних атомов. Это приводит к изменению энергетических состояний их электронов. Вместо одного одинакового для всех N атомов уровня возникают N очень близких, но не совпадающих (согласно принципу Паули) уровней энергии.

В квантовой механике движение электронов описывается волновой функцией. Волновые функции наружных электронов соседних атомов перекрываются и распространяются на весь кристалл. Это приводит к тому, что валентные электроны атомов теряют связь с определенными атомами и могут вести себя как свободные электроны. Они теперь принадлежат не отдельным атомам, а всему кристаллу. Изменения почти не затрагивают наиболее глубоких уровней, образующих внутренние, заполненные оболочки атомов.

Количество электронов, энергии которых образуют данную зону, будет очевидно в N раз больше, чем количество электронов на соответствующем уровне изолированного атома (рис. 3.2).

Так в s -состоянии атома может находиться два электрона, а в кристалле, содержащем N атомов, $1s$ -уровень атома натрия превратится в $1s$ -зону, содержащую $2N$ вакантных мест. Все они будут заполнены $2N$ электронами, занимавшими $1s$ -состояния в свободных атомах. $1s$ -зона будет полностью заполнена электронами. Также будут заполнены $2s$ - и $2p$ -электронами атомов $2N$ вакантных мест $2s$ -зоны и $6N$ вакантных мест $2p$ -зоны. В $3s$ -зоне будет $2N$ вакантных мест, но у N атомов натрия есть лишь N валентных электронов в состоянии $3s$.

Следовательно, $3s$ -зона будет лишь наполовину заполнена электронами. Зоны, лежащие еще выше, будут совершенно не заполнены электронами.

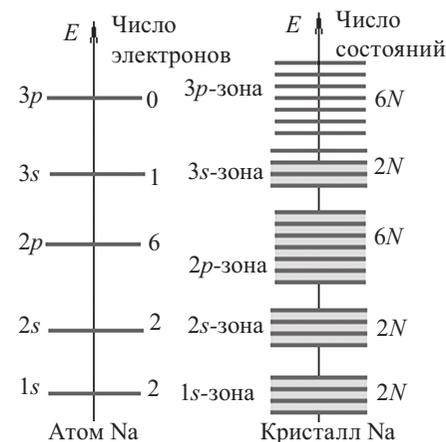


Рис. 3.2. Образование зон в кристалле Na

На рис. 3.2 заполнение зон электронами отмечено затемненными участками. Энергетические интервалы ΔE между разрешенными зонами представляют собой энергию, которую электроны данных веществ приобретать не могут. Они называются запрещенными зонами.

Валентные электроны с противоположными спинами заполняют попарно (согласно принципу Паули) нижние уровни разрешенной зоны, возникшей из того уровня, на котором находятся валентные электроны в основном состоянии атома. Ее называют валентной зоной. Более высокие разрешенные зоны будут пустыми, свободными от электронов.

Электрические свойства твердых тел определяются взаимным расположением различных энергетических зон и распределением электронов по этим зонам.

В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны ΔE все вещества делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики.

На рис. 3.3 показаны варианты заполнения энергетических зон электронами.

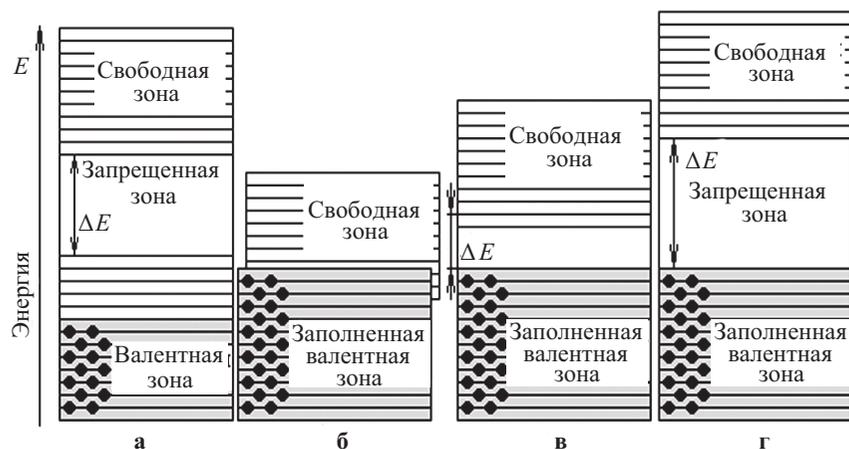


Рис. 3.3. Расположение энергетических зон в проводнике (а, б), полупроводнике (в) и диэлектрике (г)

В металлах электроны заполняют валентную зону не полностью и в ней имеются свободные состояния. Поэтому достаточно сообщить электронам, находящимся на верхних уровнях, совсем небольшую энергию для того, чтобы перевести их на более высокие уровни. Такие электроны могут ускоряться электрическим полем и участвовать в образовании тока. Таким образом, кристаллы с частично заполненной валентной зоной хорошо проводят электрический ток. Таким образом, все металлы являются проводниками.

Частичное заполнение валентной зоны (в случае металла ее называют также зоной проводимости) может произойти, если кристалл образуют атомы, на последнем занятом уровне которых находится только один электрон (как в атоме лития и других щелочных металлов), или в более общем случае – нечетное число электронов (например, в атомах алюминия, галлия и некоторых других металлов) (рис. 3.3а). В этом случае N электронов проводимости заполняют попарно только половину уровней валентной зоны.

У проводников зона проводимости и валентная зона могут перекрываться (рис. 3.3б), образуя одну зону, называемую зоной проводимости. В этом случае кристалл может быть металлом и при четном числе валентных электронов (например, Ca, Zn, Mg и другие).

Если уровни валентной зоны полностью заняты электронами – валентная зона заполнена. Это характерно для диэлектриков и полупроводников. Если ΔE невелико – порядка нескольких десятых электрон-вольта – энергия теплового движения оказывается достаточной для того, чтобы перевести часть электронов в верхнюю свободную зону (рис. 3.3в). Эти электроны будут находиться в условиях, аналогичных тем, в которых находятся валентные электроны в металле. Свободная зона окажется для них зоной проводимости. Одновременно станет возможным переход электронов валентной зоны на ее освободившиеся верхние уровни. Такое вещество называется электронным полупроводником.

Полупроводниками являются материалы со структурой алмаза (тетраэдрической структурой), которые при $T = 0$ характеризуются полностью занятой электронами валентной зоной, отделенной от зоны проводимости сравнительно узкой ($\Delta E \sim 0,1 \dots 3$ эВ) запрещенной зоной.

Если же ширина запрещенной зоны велика ($\Delta E \geq 3,5$ эВ) и зоны не перекрываются (рис. 3.3г), то кристалл является диэлектриком (изолятором), тепловое движение не сможет забросить в свободную зону заметное число электронов. Чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят. В диэлектриках переходы электронов в свободную зону могут происходить только при высоких температурах и очень сильных электрических полях.

В табл. 3.1 приведена ширина запрещенной зоны важнейших полупроводниковых материалов.

Таблица 3.1

Ширина запрещенной зоны некоторых полупроводников

| Кристалл | ΔE , эВ | Кристалл | ΔE , эВ | Кристалл | ΔE , эВ |
|----------|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| AgI | 2,82 | Cu ₂ O | 2,02 | Ag ₂ Te | 0,06 |
| ZnSe | 2,67 | CdTe | 1,52 | PbS | 0,41 |
| Se | 1,79 | CdSe | 1,71 | Sn (серое) | 0,08 |
| InP | 1,35 | Si | 1,107 | InAs | 0,356 |
| GaP | 2,22...2,78 | Ge | 0,66...0,81 | Mg ₂ Sn | 0,14...0,18 |
| GaAs | 1,428 | PbTe | 0,31 | – | – |

Например, у поваренной соли $\Delta E = 6$ эВ, у алмаза $\Delta E = 5,5$ эВ, у нитрида бора $\Delta E = 4,6$ эВ, у оксида алюминия – $\Delta E = 7$ эВ и т.д.

Таким образом, зонная теория позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства проводников, полупроводников и изоляторов. Изучению этих трех типов материалов и посвящены следующие главы книги.

Контрольные вопросы

1. Почему при образовании кристалла происходит расщепление энергетических уровней на зоны?
2. Какие энергетические интервалы называются запрещенными зонами?
3. По какому признаку, согласно зонной теории вещества делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики?
4. В чем отличия с точки зрения зонной теории между металлами и диэлектриками?
5. Под действием каких факторов возможен переход электронов из валентной зоны в зону проводимости?
6. В чем отличия с точки зрения зонной теории между полупроводниками и диэлектриками?

4.1. Классификация проводниковых материалов

По агрегатному состоянию проводники подразделяются на три группы: газообразные, жидкие и твердые.

К *газообразным проводникам* относятся газы и пары, включая также парообразное состояние металлов. У газообразных проводников, из-за разреженности молекул и ионов, расстояние между молекулами и ионами очень большое, поэтому вероятность столкновения между ними очень маленькая, поэтому их электропроводность в нормальных условиях невысока. Атмосферный воздух, который является смесью различных газов, в электротехнике считается хорошим изолятором. Электропроводность газов и паров очень сильно зависит от разнообразных физических условий: давления, температуры, электромагнитного поля, ионизирующего излучения. Под воздействием этих различных условий может происходить ионизация.

Электропроводность газов и паров вызвана присутствием в них свободных электронов и ионов, поэтому называется электронно-ионной. Ионизация может появляться по различным причинам. Рассмотрим верхние слои атмосферы. В них фотохимическая ионизация образуется вследствие захвата фотона ультрафиолетового излучения или кванта рентгеновского излучения нейтральной молекулой, при этом происходит испускание отрицательного электрона, и молекула превращается в положительно заряженный ион. В свою очередь, свободный электрон, присоединяясь к нейтральной молекуле, превращает ее в отрицательно заряженный ион.

Для нижних слоев атмосферы характерна ударная ионизация вследствие столкновения молекул газа с корпускулярными частицами солнечного и космического излучений. Газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы, называется плазмой. Он может быть частично или полностью ионизирован.

В качестве проводников в газоразрядных лампах освещения используются газы и пары металлов. Наиболее распространены газоразрядные лампы, в которых используются пары ртути. Это люминесцентные лампы низкого давления (до 0,03 МПа) и дуговые ртутные лампы высокого давления (0,03...3 МПа). Менее распространены безртутные разрядные лампы, содержащие инертные газы: ксеноновые лампы, неоновые лампы и другие. Самые яркие газосодержащие лампы – натриевые лампы, они работают на парах натрия, дают яркий оранжево-желтый свет и применяются в основном для уличного освещения, в промышленном растениеводстве для дополнительного освещения растений, что дает возможность их выращивания круглогодично.

Жидкими проводниками считаются расплавленные металлы, сплавы и электролиты. Как жидкий металлический проводник, при эксплуатационной (внешней, наружной температуре использования, определенной в соответствующих правилах использования) может быть использована только ртуть, температура плавления которой минус 39 °С. Температуру плавления, близкую к комнатной (29,8 °С), имеет еще галлий.

Другие металлы могут использоваться как жидкие проводники только при повышенных температурах, превышающих их точку плавления. По причине сочетания большой теплопроводности и теплоемкости, жидкие металлы используются в качестве теплоносителей, например в ядерных реакторах, как рабочее вещество МГД-генераторов (магнетогидродинамический генератор – энергетическая установка, в котором энергия жидкой или газообразной электропроводящей среды, движущейся в магнитном поле, преобразуется непосредственно в электрическую энергию) и др.

В последние годы делаются попытки использовать жидкие металлические сплавы для создания эластичных токопроводящих проводов. В частности, американскими исследователями в 2012 г. были запатентованы провода, которые позволяют сделать растяжение в восемь-десять раз от своей первоначальной длины. Внешняя оболочка проводника представляет собой тонкую трубку из эластичного поли-

мерного материала. Трубка заполнена сплавом галлия и индия – металлическим токопроводящим сплавом, находящимся в жидком состоянии при нормальных условиях окружающей среды. При растяжении полимерной трубки в несколько раз, жидкий металл внутри нее способен проводить электрический ток. При увеличении растяжении электрический контакт разрывается и снова восстанавливается при сокращении длины полимерной трубки.

Для промышленного производства таких проводов необходимо решить проблемы с утечками жидкого металла при повреждении полимерной оболочки проводника и принять во внимание проблемы экологии и безопасности для человека.

Причиной электропроводности металлов является направленное движение электронов под воздействием электрического поля, обусловленное направленным движением свободных электронов. Это справедливо для металлов в жидком и в твердом состоянии. Такие проводниками называют проводниками с электронной проводимостью или *проводниками первого рода*.

Проводники второго рода или электролиты – это растворы кислот, щелочей и солей. Электропроводность в электролитах обусловлена ионным характером, так как электрический ток в них обусловлен направленным движением анионов и катионов. Электролизом называют процесс прохождения электрического тока через электролит. При прохождении тока через электролиты, в соответствии с законами Фарадея, с переносом электрических зарядов происходит перенос ионов электролита, т.е. ионов проводящего вещества, поэтому состав электролита постепенно меняется, на электродах выделяются продукты электролиза.

Ионные кристаллы также являются проводниками второго рода в расплавленном состоянии. Общая (суммарная) проводимость состоит из проводимости катионов и анионов, которые под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Общая проводимость связана с подвижностью ионов – характеристикой, зависящей от размеров и заряда имеющихся катионов и анионов.

Электропроводность электролитов количественно характеризуют эквивалентной электропроводностью. Это – электропроводность такого объема раствора V , см³, который содержит 1 моль-экв растворенного вещества и заключен между двумя параллельными электродами соответствующей площади, находящихся на расстоянии в 1 см друг от друга.

Твердые проводниковые материалы – это металлы, сплавы и неметаллические проводящие материалы. Эти материалы наиболее широко используются в качестве электротехнических материалов, для них характерна электронная проводимость.

По составу все проводниковые материалы делятся на группы: металлы, сплавы металлов, неметаллические проводящие материалы.

По свойствам и техническому назначению каждая из этих групп разделится на подгруппы.

Металлы разделяются на:

- *металлы с высокой удельной проводимостью*. К ним относятся медь и алюминий, у меди $\rho = 0,017$ мкОм·м, у алюминия $\rho = 0,028$ мкОм·м. Металлы большой проводимости используются для изготовления проводов, токопроводящих жил кабелей, обмоток электрических машин и трансформаторов, а также для проводников в интегральных микросхемах;

- *сверхпроводники*. Это металлы и сплавы, электрическое сопротивление которых при температурах, близких к абсолютному нулю, становится практически нулевым. Сверхпроводимостью имеют 26 металлов, таких как олово, алюминий, ртуть, вольфрам, ванадий и др. Наиболее высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние у ниобия – (9,4 К);

- *благородные металлы*. К этим металлам относятся золото, серебро, платина и палладий. Эта группа металлов с очень высокой химической стойкостью. Они применяются в качестве материалов в средах с высокой химической агрессивностью и для коррозионно-стойких покрытий;

- *тугоплавкие металлы*. Для этих металлов характерна высокая температура плавления, превышающая 1700 °С. Это такие металлы как

вольфрам, молибден, хром, рений и др. Применяют эти металлы в качестве осветительных элементов в лампах накаливания и электродов, работающих в вакууме или защитной среде;

- *магнитные металлы*. К этим металлам относятся железо, никель и кобальт, имеющие значительные магнитные свойства, и для которых среднее значение температуры плавления равно примерно 1500 °С.

Сплавы металлов подразделяются на:

- *сплавы с высокой проводимостью*. К этой группе проводниковых материалов относятся проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более 0,1 мкОм·м. В основном это сплавы на основе меди и алюминия. По сравнению с чистыми металлами они обладают повышенной механической прочностью, коррозио- и износостойкостью;

- *сплавы с высоким сопротивлением*. Удельное электросопротивление этих сплавов при комнатной температуре не менее 0,3 мкОм·м. К ним относятся: манганин (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni), константан (59 % Cu, 40 % Ni, 1 % Mn), нихромы. Сплавы с высоким сопротивлением используются в электронной промышленности для изготовления металлопленочных резисторов МЛТ, электронагревательных элементов приборов;

- *прецизионные сплавы*. Это сплавы с особыми физико-механическими свойствами с точным химическим составом. Прецизионные сплавы в зависимости от их свойств можно разделить на ряд групп: магнитно-мягкие, магнитно-твердые, сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), сплавы с заданными свойствами упругости, сверхпроводящие, термобиметаллы;

- *припои*. Это низкотемпературные сплавы, используемые для пайки металлов или сплавов, имеющих температуру плавления выше, чем температура плавления припоя. Припои классифицируются на мягкие и твердые припои. У мягких припоев температура плавления ниже 300°С. В их состав входит от 10 (ПОС-10) до 90 % (ПОС-90) олова, остальное – свинец. В настоящее время в мировой электронной промышленности для коммерческого использования, пайка электрон-

ных компонентов производится припоями, не содержащими свинца, в соответствии с директивой ROXS 2011/65/EU. Такие припои, как правило, дороже свинцовых. В электронной промышленности широко используется себя трехкомпонентный сплав олова, серебра и меди (SnAgCu), с температурой плавления около 220 °С. В припое Sn42Bi58 вместо свинца используется висмут (его содержание в сплаве 58 %). Висмут придает этому припою легкоплавкость (температура плавления 133...140 °С), но ухудшает смачиваемость.

Твердыми припоями, имеющими температуру плавления более 300 °С, являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр).

К неметаллическим твердым проводникам относятся:

- *углеродистые материалы.* Эти материалы содержат элементы, в состав которых входит углерод в различных формах: природный графит, уголь, сажа, пироуглерод, стеклоуглерод. На основе этих материалов изготавливаются щетки электрических машин, резисторы, токосъемные вставки для токоприемников электропоездов, электроды для прожекторов и дуговых электрических печей;

- *композиционные проводящие материалы.* Эти искусственно созданные материалы с механическим наполнителем в виде мелкодисперсных порошков из металла и их соединений из органических или неорганических соединителей. Проводящими свойствами может обладать как сам соединитель (матрица – например, углеродная), так и наполнитель (например, мелкодисперсные порошки металлов);

- *токопроводящая керамика.* Токопроводящие керамические материалы состоят из прессованного и обожженного порошка оксидов, карбидов, нитридов, силицидов, боридов металлов или неметаллов. Большинству керамик требуется предварительный подогрев, вследствие того, что проводимость многих порошков начинается при высоких температурах. Для этого керамику легируют электропроводящими добавками, пропитывают металлами, а для повышения термостойкости снижают пористость и покрывают диэлектрическими окислами, например, двуокисью кремния. Такие материалы используются в качестве токопроводящих элементов, контактных и резистивных слоев.

4.2. Природа электропроводности металлов

Классическая теория электропроводности металлов Друде-Лоренца

Теория электропроводности металлов была разработана немецким физиком Паулем Друде через три года после открытия электрона как частицы – в 1900 г. и в дальнейшем, развита голландским физиком Хендриком Лоренцом. Эта теория проста и наглядна, хорошо поясняет удельную проводимость в постоянном и переменном токе, теплопроводность в металлах, возникновение контактной разности потенциалов, явление термоэлектронной эмиссии, эффект Холла. Этой теорией пользуются по настоящий день.

В основе этой теории лежит постулат, что электроны в металле представляют собой электронный газ (идеальный газ из электронов), к которому применимы основные положения молекулярно-кинетической теории газов. Электроны, также как и атомы газа в кинетической теории, можно представить как одинаковые твердые сферы, движущиеся по прямым линиям до тех пор, до столкновения друг с другом или с атомами (ионами) кристаллической структуры металла (причем столкновения электрон-электрон значительно менее вероятны). Столкновения – это моментальное событие, меняющие скорость и направление движения электрона.

В периоде между столкновениями не учитывается взаимодействие электрона с другими электронами и ионами. Скорость электрона после столкновения не связана со скоростью электрона до столкновения, вектор скорости электрона направлен произвольно, величина вектора скорости соответствует температуре, которая происходит в области, где происходило столкновение. Вследствие этого, чем более горячей является область, где происходит столкновение, тем большей скоростью обладает электрон после столкновения.

При наличии внешних полей электрон движется согласно законам Ньютона; при этом учитывается влияние только этих полей. Пренебрегаются сложные дополнительные поля, вызванные другими электронами и ионами. При допущении, что атомы в металле ионизированы однократно, концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов и рассчитывается по формуле:

$$n = dN_A Z / A,$$

где d – объемная плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$; Z – валентность химического элемента; N_A – число Авогадро; A – относительная атомная масса элемента.

Среднее расстояние, которое электроны проходят между двумя столкновениями с узлами решетки, называют длиной свободного пробега λ . Усредненный промежуток времени между двумя столкновениями называется временем свободного пробега, его определяют как $\tau = \lambda / v$, где v – средняя скорость теплового движения свободных электронов в металле.

Для различных металлов скорости хаотического теплового движения электронов (при определенной температуре) приблизительно равны. Приблизительно одинаковые концентрации свободных электронов n в разных металлах. Вследствие этого значение удельной проводимости (или удельного сопротивления) зависит от средней длины свободного пробега электронов λ в данном проводнике. Эта длина определяется структурой проводникового материала. По этим причинам все чистые металлы с идеальной кристаллической решеткой обладают наименьшими значениями удельного сопротивления; примеси искажают кристаллическую решетку, что приводит к увеличению ρ .

При наличии в проводнике существования электрического поле $E = \text{const}$, со стороны этого поля на электроны действует сила $F = eE$. Под воздействием этой силы электроны приобретают ускорение $a = F/m = eE/m$, пропорциональное напряженности электрического поля E , в результате чего возникает направленное движение электронов. Такое вышеописанное направленное движение электронов называют дрейфом электронов. Скорость направленного движения или дрейфа значительно меньше скорости теплового движения.

При свободном пробеге электроны движутся равноускоренно, приобретая к концу свободного пробега максимальную скорость. В конце свободного пробега скорость электрона становится равной нулю, вследствие столкновения с ионами кристаллической решетки. Электрон отдает им приобретенную в электрическом поле энергию. Согласно описанному ниже приведена средняя скорость направленного движения электрона:

$$v = \frac{v_{\text{макс}} + 0}{2} = \frac{v_{\text{макс}}}{2} = \frac{eE}{2m} \tau = \frac{e\lambda}{2mv} E,$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; $m = 9,3 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона.

Направленное движение электронов – это электрический ток, плотность которого по классической теории металлов равна:

$$\delta = env = \frac{e^2 n \lambda}{2mv} E = \gamma E = \frac{E}{\rho}, \quad (4.1)$$

где n – концентрация свободных электронов в металле, т. е. число свободных электронов в единице объема металла; $\gamma = \frac{e^2 n \lambda}{2mv}$ – *удельная электрическая проводимость* металла, которая тем больше, чем больше концентрация n свободных электронов и средняя длина λ их свободного пробега, См/м (Сименс, деленный на метр); $\rho = \frac{1}{\gamma} = \frac{2mv}{e^2 n \lambda}$ – *удельное электрическое сопротивление* – величина, обратная удельной электрической проводимости, Ом·м (Ом, умноженный на метр).

Удельная проводимость γ не зависит от напряженности электрического поля E при изменении ее в широких пределах. Уравнение (4.1) представляет собой закон Ома в дифференциальной форме.

Когда свободные электроны в металле под действием электрического поля начинают движение, они приобретают дополнительную кинетическую энергию, которая отдается узлам кристаллической решетки при столкновении с узлами этой кристаллической решетки. Отданная энергия превращается в тепловую, в результате чего температура металла повышается.

При температуре, равной 0 К скорость теплового движения v электронов будет равна нулю. Электроны не сталкиваются с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Длина свободного пробега λ электронов равна бесконечности, а удельное сопротивление ρ равно нулю (удельная проводимость γ равна бесконечности). Проводник при этих обстоятельствах нагреваться не будет.

Наиболее серьезные *недостатки классической модели* заключаются в следующем:

- электросопротивление при температурах выше комнатной согласно классическим моделям изменяются пропорционально \sqrt{T} , а не T , как показывает эксперимент;

- средняя длина свободного пробега, рассчитанная по результатам измерения электросопротивления, получается значительно больше межатомного расстояния;

- металл не обнаруживает ни большой удельной теплоемкости, ни магнитной восприимчивости, которых следовало бы ожидать при наличии совершенно свободных электронов.

Квантовая теория электропроводности

Согласно двойственной природе электрона, движущиеся в металлах свободные электроны (электроны проводимости) необходимо рассматривать как с точки зрения корпускулярных частицы, так и частиц, обладающих волновыми свойствами. Согласно волновой теории, движение электронов в металле – это распространение электромагнитной волны в твердом теле.

В соответствии с квантовой теорией под действием внешнего электрического поля могут возбуждаться (переходить на более высокие уровни) только электроны, имеющие энергию вблизи максимальной. Поэтому ответственными за проводимость и теплоемкость могут быть только электроны с энергией вблизи уровня Ферми (верхний из занятых электронами энергетических уровней). Таким образом, имеется существенное различие между числом свободных электронов и гораздо меньшим числом электронов, дающих вклад в проводимость и теплоемкость.

Квантовая теория приводит к формуле для проводимости похожей на выражение в формуле (4.1), полученное на основании классической модели:

$$\gamma = \frac{ne L_F}{m^* V_F},$$

однако основные параметры в формуле имеют несколько другие значения: m^* – *эффективная масса электрона*, а средняя длина пробега и скорость электрона берется для электронов, имеющих максимальную энергию (энергию Ферми).

Величина эффективной массы количественно показывает взаимодействие электрона с периодическим полем решетки и зависит от направления поля в решетке. При сильном взаимодействии с решеткой эффективная масса велика, т.е. электрон имеет меньшую способность ускоряться под действием внешнего электрического поля. Поэтому переходные металлы, у которых в проводимости участвуют внутренние d -электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, обладают повышенным электросопротивлением по сравнению с простыми металлами.

Для различных металлов и сплавов значения n и V_F приблизительно равны (при температурах, близких к комнатной). По этой причине значение удельной проводимости σ зависит в основном от длины свободного пробега электрона L и L_F , которое определяется особенностями внутреннего строения – структурой проводникового материала.

Согласно квантовой теории существуют два основных *механизма рассеяния электронов*:

- рассеяние электронов на локальных неподвижных (статических) центрах (атомах примеси, дефектах кристаллической решетки, изотопах);

- рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки – *фононами*.

Фонон-квазичастица, т.е. существует только в веществе. Энергия тепловых колебаний, как и электромагнитных, квантуется, т.е. может поглощаться или испускаться только определенными порциями – квантами. Минимальная порция (квант) энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, называется фонон. При тепловом равновесии в кристалле, одновременно может возбуждаться неограниченное число одинаковых фононов (принцип Паули на них не распространяется).

Рассеяние на электронах и на торцах образцов не является главным механизмом рассеяния ни при комнатной температуре, ни тем более при низких температурах.

Если имеется несколько механизмов рассеяния, каждый из которых не влияет на другие, то полная вероятность рассеяния равна

сумме вероятностей. В этом состоит найденное эмпирическим путем *правило Матиссена*: удельное сопротивление равно сумме парциальных удельных сопротивлений, обусловленных каждым механизмом.

$$\rho = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{ид}}(t),$$

где $\rho_{\text{ост}}$ – остаточное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на статических дефектах структуры; $\rho_{\text{ид}}(t)$ – сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки.

Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. По этой причине при снижении температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением.

Ограниченность правила Матиссена связана с предположениями о независимости механизмов и постоянстве времени свободного пробега. Правило является приближенным и может нарушаться вследствие взаимодействия между процессами рассеяния и под влиянием других факторов. Несмотря на это, это правило используется при приближенных оценках сопротивления металлов.

Наибольший вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях. Примеси всегда присутствуют в реальном проводнике в виде загрязнения или в виде легирующего (т.е. преднамеренно вводимого) элемента. Поэтому статочное сопротивление считается характеристикой химической чистоты и структурного совершенства металлов.

При работе с высокоочищенными металлами для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия: $\rho_{300}/\rho_{4,2}$. Чем меньше примесей в металле, тем большая величина этого отношения. Для наиболее очищенных металлов, вырабатываемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999 %), это соотношение около 10^5 .

Значительное воздействие на удельное сопротивление металлов и сплавов вызывает напряженное состояние металла. При объемном сжатии удельное сопротивление у большинства металлов уменьшает-

ся. Причина этого явления состоит в том, атомы металлов сближаются, и происходит уменьшение амплитуды тепловых колебаний решетки. При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются, что вызывает увеличение рассеяния электронов и приводит к возрастанию ρ .

Термическая закалка приводит к повышению ρ вследствие искажений решетки и появлению внутренних напряжений. При выполнении рекристаллизации способом отжига (термической обработки) удельное сопротивление может снижаться до исходного значения. Это вызвано восстановлением исходной структуры металлов снятием внутренних напряжений.

4.3. Зависимость электросопротивления металлов от температуры

Температурный коэффициент удельного сопротивления металлов

При повышении температуры концентрация свободных электронов n в металлическом проводнике остается практически неизменной, однако возрастает средняя скорость теплового движения электронов. Амплитуды тепловых колебаний атомов возрастают, вследствие этого возрастает сечение сферического объема, занимаемое колеблющимся атомом.

Вследствие этого, с повышением температуры дрейф электронов затрудняется под действием электрического поля в связи с возрастанием препятствий на пути электрона. Это приводит к следующему: уменьшается средняя длина свободного пробега электрона λ , уменьшается подвижность электронов μ , как следствие, уменьшается удельная проводимость металлов и возрастает удельное сопротивление.

Температурным коэффициентом удельного сопротивления TK_ρ или α_ρ называется изменение удельного сопротивления проводника при изменении температуры на один градус, отнесенное к величине удельного сопротивления этого проводника при данной температуре. Температурный коэффициент удельного сопротивления измеряется в K^{-1} , у металлов он положителен. Дифференциальное выражение для TK_ρ :

$$\text{TK}_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \alpha_\rho.$$

На основании электронной теории металлов, величины α_ρ чистых металлов в твердом состоянии должны быть близки к температурному коэффициенту (ТК) расширения идеальных газов, т.е. $1/273 = 0,0037$. В реальности значения α_ρ для большинства металлов составляют $\alpha_\rho \approx 0,004 \text{ K}^{-1}$. Повышенными значениями α_ρ обладают некоторые металлы, в том числе ферромагнитные металлы – железо, никель и кобальт.

Для каждого значения температуры определено свое значение температурного коэффициента TK_ρ . В технической литературе (справочниках) по электротехническим материалам приводится, как правило, значение α_ρ для 20°C . В практике при заданном интервале температур пользуются средним значением TK_ρ или α_ρ :

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho_1} \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1},$$

где ρ_1 и ρ_2 – удельные сопротивления проводникового материала при температурах T_1 и T_2 соответственно (при этом $T_2 > T_1$); α_ρ – *средний температурный коэффициент удельного сопротивления* данного материала в диапазоне температур от T_1 до T_2 .

Значения удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления некоторых металлов и сплавов представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики проводниковых материалов

| Металл | Удельное электросопротивление ρ , Ом·м, при 20°C | Температурный коэффициент удельного электросопротивления α , 10^{-3}C^{-1} или K^{-1} |
|---------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Алюминий | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | 4,2 |
| Вольфрам | $5,5 \cdot 10^{-8}$ | 5 |
| Железо чистое | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 6 |
| Золото | $2,2 \cdot 10^{-8}$ | 4 |
| Иридий | $4,74 \cdot 10^{-8}$ | 10,4 |
| Константан | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,05 |

Окончание табл. 4.1

| 1 | 2 | 3 |
|-------------|----------------------|-------|
| Литая сталь | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 1...4 |
| Магний | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | 3,9 |
| Манганин | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | 0,01 |
| Медь | $1,72 \cdot 10^{-8}$ | 4,3 |
| Молибден | $5,4 \cdot 10^{-8}$ | 4,6 |
| Нейзильбер | $3,3 \cdot 10^{-7}$ | 0,25 |
| Никель | $8,7 \cdot 10^{-8}$ | 6,5 |
| Нихром | $1,12 \cdot 10^{-6}$ | 0,1 |
| Олово | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | 4,4 |
| Платина | $1,07 \cdot 10^{-7}$ | 3,9 |
| Ртуть | $9,6 \cdot 10^{-7}$ | 1,0 |
| Свинец | $2,08 \cdot 10^{-7}$ | 3,7 |
| Серебро | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | 3,7 |
| Серый чугун | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 1,0 |
| Цинк | $5,9 \cdot 10^{-8}$ | 4,2 |

Температурная зависимость удельного сопротивления

Зависимость $\rho(T)$ металлических проводников представлена на рис. 4.1.

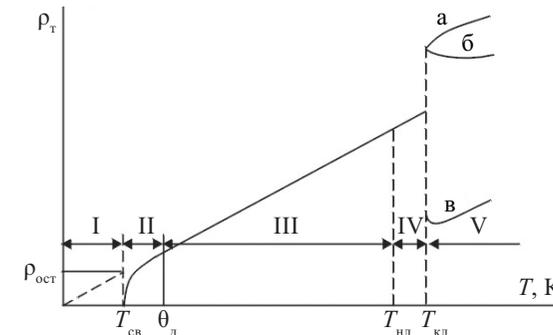


Рис. 4.1. Зависимость удельного сопротивления проводников от температуры

На графике можно выделить пять областей с различным видом зависимости. В области I, расположенной вблизи абсолютного нуля, возможны три варианта поведения проводников в зависимости от их природы и чистоты. У идеального металлического проводника удель-

ное сопротивление ρ стремится к 0 при приближении температуры к абсолютному нулю (пунктирная ветвь на графике).

Для технически чистых проводников (с очень малым количеством примесей), значение ρ перестает зависеть от температуры и становится постоянным (горизонтальная ветвь). Это значение называют «остаточным» удельным сопротивлением $\rho_{ост}$. Чем чище металл, тем меньше $\rho_{ост}$.

Около абсолютного нуля 0 К возможна и другая зависимость ρ от температуры: при некоторой температуре $T_{св}$ удельное сопротивление скачком падает практически до нуля (вертикальная ветвь). Это состояние называется сверхпроводимостью. Проводники, обладающие этим свойством, называются сверхпроводниками. Эффект сверхпроводимости будет рассмотрен в разделе 4.5.

В интервале температур от $T_{св}$ до характеристической температуры Дебая θ_d (область II), зависимость ρ от T носит нелинейный характер: $\rho \sim T^n$, где $n = 2 \dots 5$. В квантовой теории считается, что до определенной температуры (называемой температурой Дебая) тепловые колебания отдельных атомов независимы. При достижении θ_d независимость колебаний не сохраняется, т.к. в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебания с максимальной частотой.

При температурах выше θ_d наблюдается линейная зависимость от удельного электрического сопротивления от температуры (область III), для которой справедливо выражение:

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha_p (T_2 - T_1)].$$

Ферромагнитные металлы не подчиняются этому правилу. В этих металлах присутствует дополнительное рассеяние электронов, вызванное нарушением спинового порядка. Около точки плавления, т.е. в области IV и в обычных металлах возможно нарушение линейной зависимости.

При переходе металлов из твердого состояния в жидкое у большинства металлов происходит увеличение удельного сопротивления ρ (ветви а, б). Удельное сопротивление увеличивается при плавлении металлов (Hg, Au, Zn, Sn, Na), которые при плавлении увеличивают

объем, т.е. уменьшают плотность. Вместе с тем некоторые металлы, например, галлий (Ga) и висмут (Bi) при плавлении уменьшают ρ соответственно в 0,58 и в 0,43 раза.

4.4. Электрические свойства тонких пленок

Металлические пленки в настоящее время широко применяются в электротехнике, в микроэлектронике, для создания межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем.

Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов по различным причинам могут существенно отличаться от исходных свойств образцов проводниковых материалов. Причины такого различия:

- многообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых при их изготовлении. Структура пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры достаточно совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки);

- влияние размерных явлений. Влияние поверхностного эффекта может преобладать по сравнению с объемным. Для электропроводности размерный эффект возникает в случае, при котором толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. При этих условиях гипотеза о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливой.

На рис. 4.2 приведены типичные зависимости удельного сопротивления ρ_δ и температурного коэффициента удельного сопротивления $\alpha_{\rho\delta}$ от толщины пленки.

В зависимости от величины $\rho(\delta)$ для пленок можно выделить три области. Область I соответствует толщине пленки от 0,1 мкм и выше. Для этой области удельное сопротивление приближается к удельному сопротивлению массивного образца. Область II соответствует диапазону изменения δ от 10^{-1} до 10^{-2} мкм. Для данного участка удельное сопротивление пленки значительно больше сопротивления массивного образца, величина $\alpha_{\rho\delta}$ приближается к нулю. Области III, с толщиной около 10^{-3} мкм, соответствуют значениям с очень высоким

удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

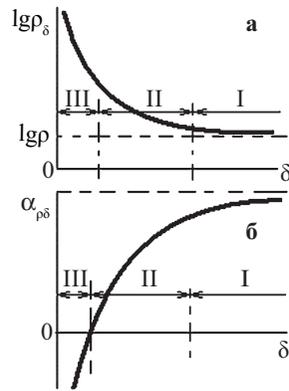


Рис. 4.2. Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления от толщины пленки
(пунктиром приведены величины ρ и α_ρ для объемного образца проводника)

На начальных стадиях изготовления тонкие пленки обладают островковой структурой. При небольшом количестве осажденного металла, частицы металла размещаются на диэлектрической подложке в виде отдельных зерен – островков.

Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла, до образования соединительных мостиков между островками металла. При прикладывании электрического поля в плоскости пленки начинается миграция электронов сквозь узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Перенос заряда осуществляется за счет эффектов термоэлектронной эмиссии и туннелирования. В частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. Переход электронов ускоряется с повышением температуры.

Также необходимо отметить тот факт, что сопротивление пленки островковой структуры в основном зависит от поверхностного сопротивления участков подложки, у которых отсутствуют зерна металла, и поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти вышеописанные факторы служат причиной отрицательного значения α_ρ для пленок малой толщины.

С увеличением количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет, отрицательный α_ρ становится меньше по модулю, а затем меняет знак.

Величин, при которой происходит смена знака температурного коэффициента удельного сопротивления, в зависимости от толщины пленки зависит от типа металла, условий, при которых формировалась пленка, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и на практике случаях может составлять всего несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем – сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу.

4.5. Основные свойства металлических проводников материалов

К важнейшим параметрам, характеризующим физические свойства проводниковых материалов, помимо указанных удельного сопротивления ρ (или обратной ему величине – удельной проводимости γ) и температурного коэффициента удельного сопротивления TK_ρ или α_ρ , относятся: коэффициент теплопроводности λ_T ; удельная теплоемкость c ; удельная теплота плавления r_T ; температурный коэффициент линейного расширения TKЛР ; работа выхода электронов из металла A ; контактная разность потенциалов и термоэлектродвижущая сила e_T (термо-эдс).

Основными механическими свойствами для металлов являются предел прочности при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве $\Delta l/l$.

Теплоемкость, теплопроводность и теплота плавления проводников

Теплоемкостью называется способность вещества поглощать теплоту Q при нагреве. Теплоемкостью C какого-либо физического тела называется величина, равная количеству тепловой энергии, поглощаемой этим телом при нагреве его на 1°C без изменения его фазового состояния. Теплоемкость измеряется в Дж/К. Теплоемкость металлических материалов растет с повышением температуры. Величина теплоемкости C определяется при бесконечно малом изменении его состояния:

$$C = dQ/dT.$$

Отношение теплоемкости C к массе тела m называется удельной теплоемкостью c : $c = C/m$. Удельная теплоемкость измеряется в Дж/(кг·К).

Для тугоплавких материалов характерны низкие значения удельной теплоемкости. Так, для вольфрама $c = 238$ Дж/(кг·К), для молибдена $c = 264$ Дж/(кг·К). Для легкоплавких материалов, напротив, характерны большие значения удельной теплоемкости. Например, у алюминия $c = 922$ Дж/(кг·К), у магния $c = 1040$ Дж/(кг·К). У металлических сплавов удельная теплоемкость находится в пределах 300...2000 Дж/(кг·К).

Теплоемкость – это важнейший параметр для физических свойств твердого тела. Он показывает изменение состояния вещества с температурой. Одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах является изучение теплоемкости сплавов. По изучению графиков температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий и т.п.

Теплопроводностью называется перенос тепловой энергии Q в неравномерно нагретой среде в результате теплового движения и взаимодействия составляющих ее частиц. Перенос теплоты в любой среде или каком-либо теле происходит от более горячих частей к холодным. В результате переноса теплоты происходит выравнивание

частей температуры среды или тела. В металлах перенос тепловой энергии выполняется электронами проводимости. В единице объема металла достаточно свободных электронов. По этой причине, теплопроводность металлов значительно больше, чем теплопроводность диэлектриков. Чем чище металлы, тем выше их теплопроводность. С увеличением примесей их теплопроводность уменьшается.

Процесс переноса теплоты описывается законом Фурье:

$$q = -\lambda_T \text{grad}T,$$

где $q = dQ/dSdt$ – плотность теплового потока, т.е. количество тепла, проходящее вдоль координаты x через единицу площади поперечного сечения за единицу времени, Дж/м²·с; λ_T – коэффициент теплопроводности, Вт/К·м; $\text{grad}T = dT/dx$ – градиент температуры вдоль координаты x , К/м.

Из этих формул следует, что теплопроводность определяется переносом тепла и коэффициентом пропорциональности, характеризующий этот процесс.

Свободные электроны в металле определяют электропроводность металла и теплопроводность. Чем выше электрическая проводимость γ металла, тем больше должна быть и его теплопроводность. При повышении температуры, подвижность электронов в металле и его удельная проводимость γ уменьшаются, отношение λ_T/γ теплопроводности металла к его удельной проводимости должно возрастать. Математически это выражается *законом Видемана–Франца–Лоренца*:

$$\lambda_T/\gamma = L_0 T,$$

где L_0 – *число Лоренца*, равное $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ В²/КТ²; T – термодинамическая температура, К.

Закон Видемана–Франца–Лоренца выполняется в области температур, близких к нормальной или несколько повышенных для большинства металлов (исключение составляют марганец, бериллий). Согласно этому закону металлы, имеющие высокую электропроводность, обладают и высокой теплопроводностью.

Чем совершеннее кристаллы, тем выше их теплопроводность. Монокристаллы лучше проводят теплоту, чем поликристаллы, так как границы зерен и другие дефекты кристаллической структуры рассеи-

вают фононы и увеличивают электросопротивление. Кристаллическая решетка создает периодическое энергетическое пространство, в котором передача теплоты электронами или фононами облегчена по сравнению с аморфным состоянием.

С увеличением количества примесей в металле происходит уменьшение зерна и искажение кристаллической решетки, соответственно уменьшается теплопроводность. С увеличением размеров зерна в металле происходит увеличение теплопроводности металла. При легировании металлов происходит искажение в кристаллических решетках твердых растворов и снижается теплопроводность в сравнении с чистым металлом – основой сплава. Структурные составляющие, представляющие дисперсные смеси нескольких фаз (эвтектики, эвтектоиды), снижают теплопроводность. Структуры с равномерным распределением частиц фаз имеют меньшую теплопроводность, чем основа сплава. Предельным видом подобной структуры является пористый материал.

Теплопроводность металлов очень важна при использовании металлов в промышленности. Из металлов и сплавов, обладающих высокой теплопроводностью, изготавливают детали машин, которые при работе поглощают или отдают теплоту. Металлы и сплавы с низкой теплопроводностью для полного прогрева нуждаются в медленном и длительном нагревании. Быстрый нагрев и быстрое охлаждение таких металлических материалов может вызвать образование трещин. Это необходимо учитывать при термической обработке, горячей обработке давлением, литье в металлические формы и т.д.

Температура и теплота плавления. Теплотой фазового перехода называется теплота, поглощаемая твердым кристаллическим телом при переходе его из одной фазы в другую. *Теплотой плавления*, называют теплоту, поглощаемую твердым кристаллическим телом при переходе его из твердого состояния в жидкое. Температура, при которой происходит плавление (при постоянном давлении), называется *температурой плавления* и обозначается $T_{пл}$.

Количество тепла, которое нужно подвести к единице массы твердого кристаллического тела при температуре $T_{пл}$ для его перевода

в жидкое состояние, называется *удельной теплотой плавления* $r_{пл}$ и измеряют в МДж/кг или в кДж/кг.

Сплавы металлов не имеют температуры плавления / отвердевания, и совершают переход в некотором диапазоне температур (температура появления жидкой фазы называется точкой солидуса, температура полного плавления – точкой ликвидуса). Поскольку точно измерить температуру плавления такого рода веществ нельзя, применяют специальные методы (ГОСТ 20287 и ASTM D 97). Но некоторые смеси (эвтектического состава) обладают определенной температурой плавления, как чистые вещества.

Величины температур и удельной теплоты плавления для ряда металлов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Характеристики проводниковых материалов

| Металл | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $r_{пл}, \text{кДж/кг}$ | $C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ | $\lambda_T, \text{Вт}/\text{K}\cdot\text{м}$ |
|---------------|--------------------------|-------------------------|---|--|
| Алюминий | 660 | 4,2 | 0,92 | 237 |
| Вольфрам | 3420 | 5 | 0,15 | 174 |
| Железо чистое | 1539 | 6 | 0,46 | 80 |
| Золото | 1063 | 4 | 0,13 | 317 |
| Иридий | 2447 | 10,4 | 0,15 | 147 |
| Константан | ~1260 | 0,05 | 0,1 | 23 |
| Литая сталь | 1300...1500 | 1...4 | 0,50 | 47 |
| Магний | 650 | 3,9 | 1,10 | 125 |
| Манганин | $2,7\cdot 10^{-8}$ | 0,01 | 0,1 | 22 |
| Медь | 1084,5 | 4,3 | 0,4 | 401 |
| Молибден | $5,4\cdot 10^{-8}$ | 4,6 | 0,25 | 138 |
| Нейзильбер | ~1100 | 0,25 | 0,095 | 45 |
| Никель | 1455 | 6,5 | 0,5 | 91 |
| Нихром | ~1400 | 0,1 | 0,45 | 12 |
| Олово | 231,9 | 4,4 | 0,23 | 67 |
| Платина | 1769,3 | 3,9 | 0,14 | 72 |
| Ртуть | -38,9 | 1,0 | 0,138 | 8,2 |
| Свинец | 327,4 | 3,7 | 0,14 | 35 |
| Серебро | 961,9 | 3,7 | 0,25 | 429 |
| Серый чугун | 1100...1300 | 1,0 | 0,54 | 50 |
| Цинк | 419,5 | 4,2 | 0,4 | 116 |

Температуры плавления металлов и сплавов необходимо знать в металлургии, в литейном производстве, при горячей обработке металлов давлением, при сварке, пайке и других процессах, сопровождающихся нагреванием металлических материалов.

Температурный коэффициент линейного расширения проводников (ТКЛР)

Этот коэффициент, обозначаемый α_l , показывает относительное изменение линейных размеров проводника, и в частности его длины в зависимости от температуры:

$$\alpha_l = dl / (l dT).$$

ТКЛР измеряется в K^{-1} .

Если компоненты образуют твердый раствор, то α_l сплава изменяется по криволинейной зависимости внутри пределов, ограниченных значениями α_l этих чистых компонентов. Для большинства сплавов коэффициент линейного расширения возрастает с повышением температуры. Однако сплавы Fe–Ni не подчиняются общим закономерностям. В области концентраций от 30 до 45 % никеля для них характерны аномалии (рис. 4.3).

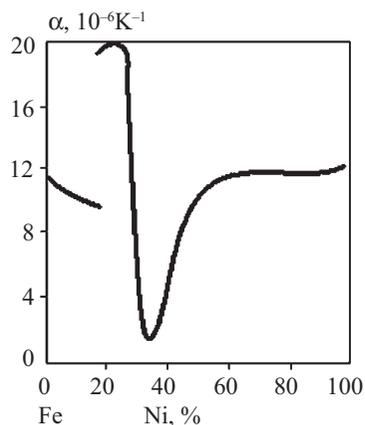


Рис. 4.3. Температурные коэффициенты линейного расширения сплавов Fe–Ni

Для обеспечения стабильности ТКЛР для каждого конкретного случая необходимо применение сплавов строго определенного химического состава (табл. 4.3). Такие сплавы обычно называют *прецизи-*

онными (от франц. precision – точность), т.е. отличающимися высокой точностью химического состава.

Таблица 4.3

Области использования сплавов с заданным ТКЛР

| Интервал значений ТКЛР, $10^{-7} K^{-1}$ | Области применения |
|--|--|
| 0...20 | Измерительные приборы, геодезические измерительные ленты, регуляторы расширения, компенсационные элементы, криогенная техника, компоненты термобиметаллов |
| 50...80 | Регуляторы расширения, материал сердцевин проволоки с медной оболочкой, компоненты термобиметаллов, спаи с тугоплавким стеклом, металлокерамические соединения |
| 80...110 | Спаи с низкоплавким стеклом |
| 180...210 | Компоненты термобиметаллов, регуляторы расширения |

При создании электровакуумных приборов металлические проводники подбирают таким образом, чтобы их ТКЛР был примерно одинаковым с ТКЛР вакуумного стекла или вакуумной керамики. Иначе могут возникнуть термоудары, приводящие к разрушению вакуумных приборов.

Линейное расширение проводов необходимо учитывать в тех случаях, когда проводники имеют большую протяженность, например, в контактной подвеске электрифицированных железных дорог. Температурный коэффициент удлинения контактного провода в среднем составляет $37 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Это значит, что при нагревании 1 км контактного провода на 1 °C его длина увеличивается на 37 мм, а при нагревании на 100 °C удлинение составит 3700 мм = 3,7 м. Грузовые компенсаторы не смогут компенсировать такого удлинения. Регулировка контактной сети при этом нарушится, стрелы провеса увеличатся, и условия нормального токосъема выполняться не будут. В этих условиях невозможно обеспечить высокую скорость движения поездов и возникает реальная угроза поломки токоприемников.

Работа выхода электрона из металла

Практические исследования показали, что свободные электроны при обычных температурах практически не покидают металл. Это связано с тем, что в поверхностном слое металла создается удержи-

вающее электрическое поле. Это электрическое поле можно представить как потенциальный барьер, препятствующий выходу электронов из металла в окружающий вакуум.

Удерживающий потенциальный барьер создается, во-первых, за счет сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникшего в металле в результате вылета из него электронов, и, во-вторых, за счет сил отталкивания со стороны ранее вылетевших электронов, образовавших вблизи поверхности металла электронное облако.

Это электронное облако вместе с наружным слоем положительных ионов решетки образует двойной электрический слой, электрическое поле которого подобно полю плоского конденсатора. Толщина этого слоя равна нескольким межатомным расстояниям ($10^{-10} \dots 10^{-9}$ м). Он не создает электрическое поле во внешнем пространстве, но создает потенциальный барьер, препятствующий выходу свободных электронов из металла.

Работа выхода электрона из металла – это работа по преодолению потенциального барьера на границе металл–вакуум. Чтобы электрон мог вылететь из металла, он должен обладать определенной энергией, достаточной для того, чтобы преодолеть силы притяжения положительных зарядов, находящихся в металле, и силы отталкивания со стороны ранее вылетевших из металла электронов. Эта энергия обозначается буквой A и называется работой выхода электрона из металла. Работа выхода определяется по формуле:

$$A = e\phi,$$

где e – заряд электрона, K ; ϕ – потенциал выхода, В.

Можно считать, что весь объем металла для электронов проводимости представляет потенциальную яму с плоским дном, глубина которой равна работе выхода. Работа выхода выражается в электрон-вольтах (эВ).

Если сообщить электронам в металле энергию, достаточную для преодоления работы выхода, то часть электронов может покинуть металл. Это явление испускания металлом электронов называется *электронной эмиссией*. Для получения свободных электронов в электронных приборах имеется специальный металлический электрод – катод.

Термоэлектродвижущая сила (термо-эдс)

При соприкосновении двух различных металлических проводников между ними возникает контактная разность потенциалов (рис. 4.4). Это явление открыл итальянский физик А. Вольта в 1797 г. Контактная разность потенциалов обусловлена разностью значений работы выхода электронов из металлов (внешняя контактная разность потенциалов $\Delta\phi'$) и различным значением энергии Ферми (внутренняя разность потенциалов $\Delta\phi''$).

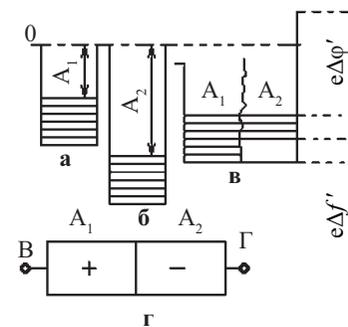


Рис. 4.4. Возникновение контактной разности потенциалов:

а, б – энергетические диаграммы первого и второго металлов до соприкосновения; в, г – после соприкосновения (уровни Ферми выравниваются)

Металл, имеющий меньшее значение работы выхода электронов, легче их теряет и заряжается положительно, а металл с большей работой выхода накапливает электроны и заряжается отрицательно.

В квантовой теории доказывается, что причиной возникновения внутренней контактной разности потенциалов является различие концентраций электронов. В результате один металл будет иметь положительный заряд, а другой металл – отрицательный заряд. Обычно электрический потенциал контакта не влияет на прохождения электрического тока.

Контактные явления используются для создания термопар. Термопарой называют термоэлемент, составленный из двух различных проводников, образующих замкнутую цепь. При различной температуре контактов в замкнутой цепи возникает ток, называемый термоэлектрическим. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на

концах разомкнутой цепи появится разность потенциалов, называемая термоэлектродвижущей силой. По имени первооткрывателя это явление получило название эффекта Зеебека.

Как показывает опыт, в относительно небольшом температурном интервале термо-эдс линейно зависит от разности температур контактов (спаев): $U \approx \alpha_{12}(T_2 - T_1)$. Коэффициент пропорциональности α_{12} называют относительной дифференциальной или удельной термо-эдс. Значение α_{12} зависит от природы соприкасающихся проводников и температуры.

4.6. Проводниковые материалы на основе металлов

4.6.1. Металлы с высокой удельной проводимостью

Медь. Преимуществами меди, обеспечивающими ее широкое применение в качестве проводникового материала, являются:

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

Один из самых давно известных способов получения меди – это переработка сульфидных руд (рис. 4.5).

После обогащения руды флотационным методом и получения медного концентрата, он плавится, после чего медь, предназначенная для электротехнических целей, обязательно проходит процесс рафинирования, т.е. электролитической очистки.

Полученную после электролиза рафинированную медь переплавляют в слитки массой 80...90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требующегося поперечного сечения.

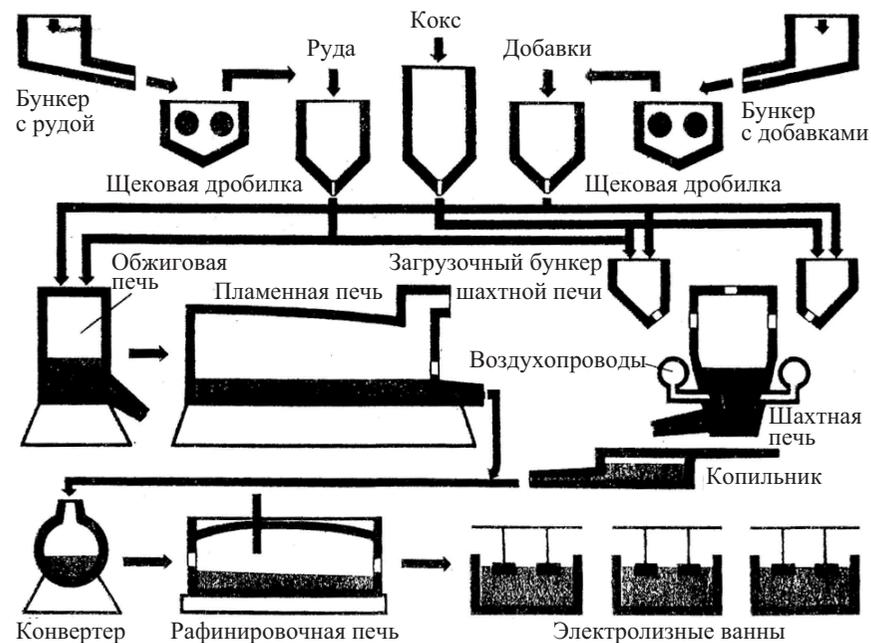


Рис. 4.5. Получение меди из сульфидных руд

При изготовлении проволоки слитки сначала подвергают горячей прокатке в так называемую *катанку* диаметром 6...8 мм. Полученную катанку протравливают слабым раствором серной кислоты, удаляя с ее поверхности оксид меди CuO , образовавшийся при нагреве, после чего протягивают без подогрева в проволоку нужных диаметров.

В настоящее время контактный провод изготавливают их катанки, полученной непрерывным литьем с последующей горячей прокаткой меди. Сущность непрерывного литья металлов (меди, алюминия и стали) заключается в том, что жидкий металл льют в открытую водоохлаждаемую изложницу (кристаллизатор) с подвижным дном – затравкой. Металл непрерывно перемещается относительно зон заливки и кристаллизации. Непрерывное литье позволяет получить отливки сколь угодно большой длины при постоянстве состава, строения и свойств металла по всей длине. Полученные в результате непрерывного литья заготовки затем прокатываются в специальных ручьевых валках прокатного стана, где с помощью давления катанке придается нужная форма.

В нашей стране в качестве проводникового материала используется медь марок М1 и М0, которые отличаются степенью чистоты меди. Медь марки М1 содержит 99,9 % Cu, присутствие в меди кислорода ухудшает ее механические свойства. Поэтому содержание его строго регламентировано. Например, для марки М1 содержание кислорода должно быть не более 0,08 % в общем количестве примесей (0,3 %). Медь марки М0 содержит не более 0,05 % примесей и обладает лучшими механическими свойствами по сравнению с медью марки М1. В частности, она хорошо обрабатывается давлением. В ней содержится не свыше 0,02 % кислорода. Из меди марки М0 может быть изготовлена тонкая проволока.

При холодной протяжке получают *твердую (твердотянутую) медь марки МТ*, которая благодаря влиянию наклепа имеет высокий предел прочности при растяжении и малое относительное удлинение перед разрывом, а также обладает твердостью и упругостью при изгибе. Твердую медь марки МТ употребляют там, где надо обеспечить особо высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию: для контактных проводов электрифицированного транспорта, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин.

Из меди, протянутой в холодном состоянии, изготавливают контактные провода марки МФ (медный, фасонный) для электрифицированных железных дорог. Фасонными их называют из-за двух продольных пазов, необходимых для закрепления различных зажимов (рис. 4.6а).

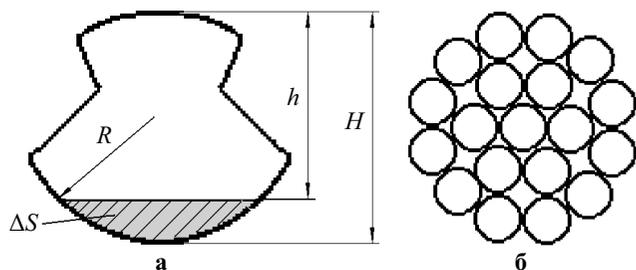


Рис. 4.6. Сечения контактного провода марки МФ (а) и многопроволочного провода марки М (б)

Контактный провод марки МФ-300 имеет площадь поперечного сечения 300 мм², а провод МФ-85 имеет площадь 85 мм².

В табл. 4.4 приведены основные размеры и характеристики медных контактных проводов.

Таблица 4.4

Основные размеры и характеристики контактных проводов

| Марка | Номинальная площадь сечения, мм ² | Размеры сечения провода, мм | | Электрическое сопротивление 3 км провода при 20 °С, Ом, не более | Временное сопротивление при растяжении, МПа (кгс/мм ²), не менее | Масса 3 км провода, кг |
|----------------|--|-----------------------------|-----|--|--|------------------------|
| | | H | R | | | |
| МФ-85 | 85 | 30,8 ± 0,3 | 6,0 | 0,207 | 367,5 (37,5) | 755 |
| МФ-300 | 300 | 33,8 ± 0,33 | 6,5 | 0,377 | 362,6 (37,0) | 890 |
| НЛОл 0,04Ф-300 | 300 | 33,8 ± 0,33 | 6,5 | 0,385 | 377,3 (38,5) | 890 |
| БрФ-300 | 300 | 33,8 ± 0,33 | 6,5 | 0,235 | 423,4 (43,0) | 890 |
| МФО-300 | 300 | 30,5 ± 0,3 | 20 | 0,377 | 362,6 (37,0) | 890 |
| МФ-320 | 320 | 32,9 ± 0,32 | 7 | 0,347 | 357,7 (36,5) | 3068 |
| МФО-320 | 320 | 33,5 ± 0,33 | 25 | 0,347 | 357,7 (36,5) | 3068 |
| МФ-350 | 350 | 34,5 ± 0,33 | 7,8 | 0,338 | 352,8 (36,0) | 3335 |
| МФО-350 | 350 | 32,5 ± 0,32 | 36 | 0,337 | 352,8 (36,0) | 3335 |

Условные обозначения проводов: М – медный; Ф – фасонный; О – овальный; НЛОл – низколегированный; 0,04 – присадка олова 0,04 %; Бр – бронзовый.

В качестве несущих и вспомогательных тросов применяют и многопроволочные медные провода марок М (рис. 4.6б). Их технические данные приведены в табл. 4.5.

Если медь подвергать отжигу, т.е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получится *мягкая (отожженная) медь (ММ)*, которая сравнительно пластична, имеет малую твердость и небольшую прочность, но весьма большое удлинение при разрыве и более высокую удельную проводимость. Электропроводность меди марки ММ на 3...5 % выше, чем у меди марки МТ. Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления. Изменение механических свойств при отжиге оказывается

значительно более резким, чем изменение удельного сопротивления. Отожженная медь служит *электротехническим стандартом*.

Таблица 4.5

Медные гибкие провода

| Марка провода | Число и диаметр проволок, мм | Расчетное сечение, мм ² | Расчетный диаметр провода, мм | Электросопротивление 3 км провода при +20 °С, Ом | Расчетная разрывающая нагрузка, кН | Приблизительная масса 3 км провода, кг | Строительная длина, км |
|---------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------|
| М-35 | 7×2,53 | 34,6 | 7,5 | 0,524 | 32,23 | 333 | – |
| М-50 | 7×2,97 | 48,5 | 8,9 | 0,390 | 37,0 | 439 | 2,0 |
| М-70 | 39×2,34 | 68,3 | 30,7 | 0,280 | 24,0 | 638 | 3,5 |
| М-95 | 39×2,49 | 92,5 | 32,5 | 0,200 | 33,5 | 837 | 3,2 |
| М-320 | 39×2,80 | 337,0 | 34,0 | 0,358 | 43,06 | 3058 | 3,0 |
| М-350 | 39×3,35 | 348,0 | 35,8 | 0,323 | 52,0 | 3338 | 0,8 |

Мягкую медь применяют главным образом в качестве токопроводящих жил кабелей, монтажных и обмоточных проводов. Ленточная медь широко используется для экранирования кабелей связи, радиочастотных кабелей и электротехнических аппаратов. Если требуется защитить поверхность меди от окисления, то ее лудят или покрывают никелем, серебром, а иногда и золотом.

Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает низким пределом текучести, пластичностью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придают специальную форму в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называют рантовыми.

Алюминий. Второй по значению (после меди) проводниковый материал с высокой электро- и теплопроводностью. По электропроводности он занимает третье место после серебра и меди. Алюминий дешевле и более доступен, чем медь. Алюминий – самый распространенный в природе металл, его содержание в земной коре составляет не менее 8 %, поэтому алюминий дешевле и более доступен, чем медь. По практическому использованию занимает второе место (после железа).

Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных, несмотря на большее поперечное сечение. Практически это означает, что диаметр алюминиевого провода будет примерно в 1,3 раза больше медного, поэтому замена меди на алюминий не всегда возможна.

Алюминий получают путем электролиза глинозема (рис. 4.7) и электролитического рафинирования, с помощью которого можно довести его чистоту до 99,99 %.

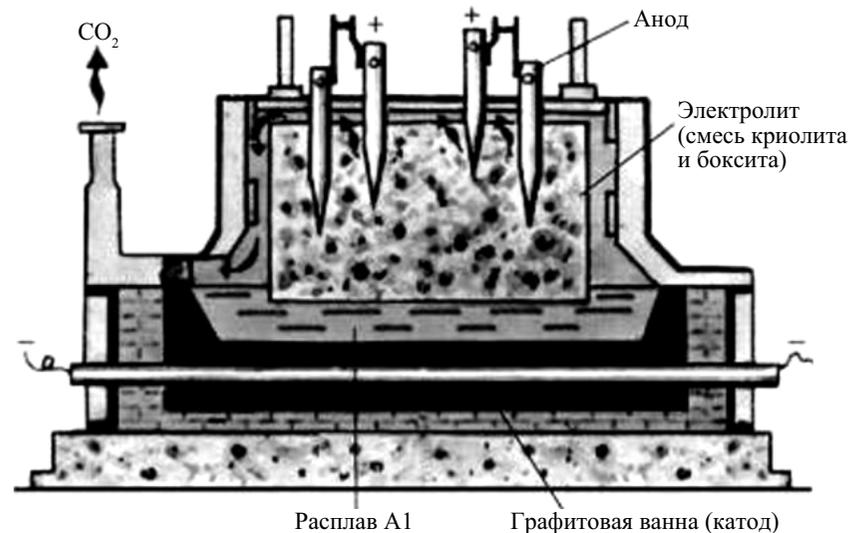


Рис. 4.7. Получение алюминия электролизом

Чем выше требуется чистота алюминия, тем сложнее технология его очистки и тем он дороже. Технологические процессы обработки алюминия аналогичны процессам обработки меди.

При холодной прокатке получают *твердый алюминий* (АТ), который имеет повышенную механическую прочность, твердость и удельное сопротивление. После отжига получают *мягкий алюминий* (АМ). Промышленность выпускает алюминиевую проволоку марок АТП, АТ, АПТ и АМ (соответственно твердая повышенной прочности, твердая, полутвердая и мягкая). Из алюминия может прокатываться тонкая фольга толщиной до 6...7 мкм, применяемая в качестве обкладок в бумажных и пленочных конденсаторах.

На воздухе алюминий очень быстро окисляется и покрывается тонкой пленкой оксида (Al_2O_3) с большим электрическим сопротивлением, противостоящей дальнейшему проникновению кислорода воздуха вглубь металла. Пленка создает большие переходные сопротивления в местах контакта алюминиевых проводов и значительно затрудняет пайку алюминия обычными методами. Алюминиевые провода и токоведущие детали можно соединять горячей или холодной сваркой, а также пайкой с применением специальных припоев и флюсов. С другой стороны, пленка оксида алюминия может служить хорошей естественной межвитковой изоляцией. Оксидная изоляция получила широкое распространение в производстве электролитических конденсаторов и микросхем.

В местах контакта алюминия с другими металлами при их увлажнении возможна гальваническая коррозия, приводящая к его разрушению. Это вызвано тем, что при наличии воды или влаги возникает местная гальваническая пара с достаточно высоким значением *эдс*. Во избежание образования гальванических пар места контакта алюминия тщательно защищают от влаги, например, покрывают их лаками или герметиками.

В настоящее время алюминий не только заменил медь в воздушных линиях электропередачи, но внедряется и в производство изолированных кабельных изделий. Его применяют для изготовления токопроводящих жил обмоточных, монтажных и установочных пово-

дов. Изготавливаются и силовые трансформаторы с алюминиевыми обмотками. Из алюминия традиционно изготавливаются литые беличьи клетки для асинхронных короткозамкнутых двигателей. В этих беличьих клетках алюминий бездефектно заполняет пазы.

Многопроволочные алюминиевые провода применяют в качестве несущих и вспомогательных проводов контактной сети. Характеристика этих проводов приведена в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Многопроволочные алюминиевые провода

| Марка провода | Число и диаметр проволок, мм | Расчетный диаметр провода, мм | Расчетное сечение провода, мм | Электросопротивление 3 км провода при +20 °С, Ом | Приблизительная масса 3 км провода, кг | Строительная длина, км |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|------------------------|
| А-35 | 7×2,5 | 7,5 | 35,3 | 0,85 | 94 | – |
| А-50 | 7×3,00 | 9,0 | 49,5 | 0,64 | 336 | 3,5 |
| А-70 | 7×3,55 | 30,7 | 69,3 | 0,46 | 393 | 2,5 |
| А-95 | 7×4,32 | 32,4 | 93,3 | 0,34 | 257 | 2,0 |
| А-320 | 39×2,80 | 34,0 | 337 | 0,27 | 322 | 3,5 |
| А-350 | 39×3,35 | 35,8 | 348 | 0,23 | 407 | 3,2 |
| А-385 | 39×3,50 | 37,5 | 383 | 0,37 | 503 | 3,0 |

Маркировка алюминия начинается с буквы А, вслед за которой идет цифра, указывающая сотые доли процента (после 99 %) содержание алюминия. Например, особо чистый алюминий марки А999 содержит не менее 99,999 % алюминия, остальное – контролируемые примеси. Технически чистый алюминий марки А85 содержит алюминия 99,85 %. Особо чистый алюминий марки А3 содержит не менее 99,999 % Al.

Для электротехнических целей используют специальные марки алюминия А5Е и А7Е, в которых содержание железа и кремния находится в определенном соотношении, а содержание титана, ванадия, хрома и марганца не превышает нескольких тысячных долей процента.

Технологические процессы обработки алюминия аналогичны процессам обработки меди. При холодной прокатке получают *твер-*

дый алюминий (АТ), который имеет повышенные: механическую прочность, твердость и удельное сопротивление. После отжига получают *мягкий алюминий* (АМ). Промышленность выпускает алюминиевую проволоку марок АТП, АТ, АПТ и АМ (соответственно твердая повышенной прочности, твердая, полутвердая и мягкая). Из алюминия может прокатываться тонкая фольга толщиной до 6...7 мкм, применяемая в качестве обкладок в бумажных и пленочных конденсаторах.

Алюминий весьма активно окисляется и покрывается тонкой оксидной пленкой Al_2O_3 с большим электрическим сопротивлением ($\rho > 10^{14}$ Ом·м). Эта пленка предохраняет алюминий от дальнейшей коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов и делает невозможной пайку алюминия обычными методами.

С другой стороны, пленка оксида алюминия, обладая высоким удельным сопротивлением при небольших напряжениях, может служить хорошей естественной межвитковой изоляцией. Оксидная изоляция получила широкое распространение в производстве электролитических конденсаторов и микросхем.

В местах контакта алюминия и меди возникает гальваническая эдс, вызывающая коррозию металла. Если область контакта подвергается действию влаги, например, на открытом воздухе, то гальваническая эдс имеет довольно высокое значение. Полярность этой пары такова, что на поверхности контакта ток идет от алюминия к меди и алюминиевый проводник сильно разрушается коррозией. Поэтому в местах соединения медных проводников с алюминиевыми должны устанавливаться стальные шайбы. Кроме того, места контактов нужно защищать от увлажнения

Многопроволочные алюминиевые провода применяют в качестве несущих и вспомогательных проводов контактной сети. В линиях электропередачи широко применяется сталеалюминиевый провод марки АС, представляющий собой сердечник, свитый из стальных оцинкованных жил и обвитый снаружи алюминиевой проволокой. В проводах такого типа механическая прочность определяется главным

образом стальным сердечником, а электрическая проводимость – алюминием.

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

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

4.6.2. Сверхпроводники

Сверхпроводимость – протекание электрического тока через проводник без сопротивления, без потерь (в первую очередь без выделения тепла). У многих металлов и сплавов при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю (-273 °С), наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления, практически до нулевого сопротивления, не поддающееся измерению (область II на рис. 4.1).

Впервые это явление было открыто в 1911 г. голландским ученым Г. Каммерлинг-Оннес. Измеряя сопротивление замороженного ртутного кольца в зависимости от понижаемой температуры, он обнаружил, что при охлаждении кольца до температуры 4,2 К сопротивление его внезапно, резким скачком падает практически до нуля. Этот эффект практически полного исчезновения электрического сопротивления, т.е. появление почти бесконечной удельной проводимости материала, был назван *сверхпроводимостью*, а температура T_C , при ох-

лаждении до которой совершается переход вещества в сверхпроводящее состояние – температурой *сверхпроводящего перехода*. Иногда температуру T_C называют критической температурой.

После открытия сверхпроводимости было выявлено, что и другие металлы при сверхнизких температурах приобретают сверхпроводимость. В настоящее время материалом с наиболее высокой критической температурой 135 К является соединение $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, открытое в МГУ С.Н. Путилиным и Е.В. Антиповым в 1993 г. Сегодня известно уже более 35 металлов и более тысячи сплавов и химических соединений, обладающих свойством сверхпроводимости. Каждый сверхпроводник имеет определенную температуру сверхпроводящего перехода.

Поскольку сопротивление у сверхпроводника отсутствует, то ток может протекать по нему неограниченно долго. В сверхпроводящем состоянии ток течет не по всему сечению проводника, а в тонком поверхностном слое, плотность тока при этом на несколько порядков выше, чем в нормальном состоянии. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного материала значение. Плотность тока в сверхпроводнике при которой начинается разрушение сверхпроводимости, называют *критической плотностью тока* I_k .

Каждому значению температуры данного материала, находящегося в сверхпроводящем состоянии, соответствует свое значение критической плотности тока, а следовательно, и индукции перехода B_C . Индукция перехода B_C может быть создана током, идущим по самому сверхпроводнику или сторонним источником магнитного поля. Каждому значению индукции B_C соответствует напряженность магнитного поля $H_C = B_C / \mu_0$, где μ_0 – магнитная постоянная, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Для чистых металлов зависимость между индукцией магнитного поля и температурой выражается соотношением:

$$B_C = B_{C0} [1 - (T/T_{C0})^2].$$

Здесь B_{C0} – значение магнитной индукции перехода в сверхпроводящее состояние при температуре абсолютного нуля, т.е. при 0 К;

T_{C0} – температура перехода в сверхпроводящее состояние при отсутствии магнитного поля.

В 1933 г. немецкие физики В. Майснер и Р. Оксенфельд обнаружили, что сверхпроводники при переходе в сверхпроводящее состояние становятся идеальными диамагнетиками, т.е. их относительная магнитная проницаемость скачком падает с $\mu \approx 1$ до $\mu \approx 0$. Поэтому внешнее магнитное поле не проникает в сверхпроводящее тело; оно «выталкивается» из него, силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник (рис. 4.8).

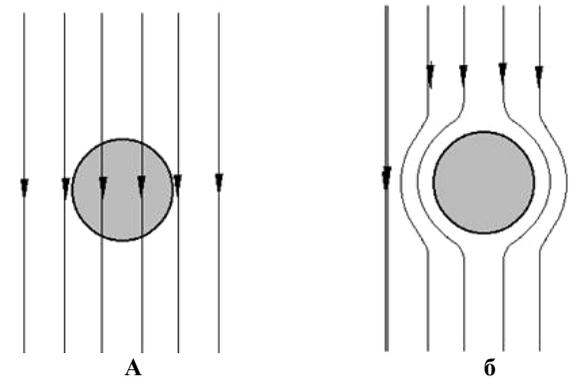


Рис. 4.8. Эффект Майснера–Оксенфельда:

а – металлический шар в нормальном состоянии, помещенный в магнитное поле;
б – металл перешел в сверхпроводящее состояние и выталкивает магнитное поле из шара

Это явление обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Поверхностный слой очень мал. Например, у свинца он составляет около 40 нм.

Эффект выталкивания выражается настолько сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Этот эффект был продемонстрирован в 1935 г. В.К. Аркадьевым в его знаменитом опыте с висящим магнитом (рис. 4.9).

Эффект основан на том, что при опускании магнита в металлическую чашку, находящуюся в сверхпроводящем состоянии, в ней за

счет изменения магнитного потока наводится эдс, вызывающая ток в сверхпроводящей чашке. Протекающий в чашке ток создает магнитное поле, направленное навстречу по отношению к магнитному полю опускаемого магнита. При этом скорость опускания уменьшается, а затем становится равной нулю. Магнитный поток больше не изменяется и эдс в чашке не наводится.



Рис. 4.9. Опыт В.К. Аркадьева с «висящим магнитом»

Однако ток, начавший протекать в чашке при опускании магнита, продолжает циркулировать, так как сопротивление чашки в сверхпроводящем состоянии равно нулю. Магнитное поле этого циркулирующего тока и не дает возможности магниту опуститься в чашку. Магнит отталкивается от чашки и остается в уравновешенном состоянии в воздухе, не касаясь чашки. Сила тяжести уравновешивается электромагнитной силой, действующей на магнит и направленной вертикально вверх. Возможен и обратный эффект, когда сверхпроводящее тело будет висеть под поверхностью магнита.

Способность сверхпроводников, являющихся диамагнетиками, «выталкивать» магнитное поле, используют в подшипниках с «магнитной смазкой» (взаимным отталкиванием вала и подшипника), для магнитной подвески вагонов высокоскоростного железнодорожного транспорта.

С момента открытия явления сверхпроводимости сущность его почти полвека оставалась неразгаданной. Современная теория сверхпроводимости металлов была создана только в 1957 г. Д. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером и получила название теории БШК. Значительный вклад в развитие теории сверхпроводимости внесли работы академика Н.Н. Боголюбова. Теория БШК объясняет явление

сверхпроводимости металлов с помощью квантовых представлений следующим образом.

При температурах, близких к абсолютному нулю, меняется характер взаимодействия электронов между собой и ионами кристаллической решетки. Если при обычных температурах электроны металла испытывают на себе кулоновские силы отталкивания, то при очень низких температурах два электрона, находящиеся по разные стороны от положительно заряженного иона, находящегося в узле кристаллической решетки, за счет этого иона испытывают притяжение друг к другу. Причем силы притяжения преобладают над силами отталкивания. В результате два электрона, находящиеся по разные стороны от положительно заряженного иона образуют так называемую электронную или куперовскую пару.

В куперовских парах электроны имеют противоположные спины. Под действием электрического поля все куперовские пары движутся согласованно как одно целое с некоторой дрейфовой скоростью, не рассеиваясь на тепловых колебаниях кристаллической решетки и ее дефектах. Благодаря спариванию электронов исключаются факторы, ограничивающие длину их свободного пробега. Движение этих частиц уже нельзя рассматривать независимым друг от друга. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, а «обтекает» дефекты структуры.

По физико-химическим свойствам чистые металлы, обладающие свойством сверхпроводимости, разделяют на *мягкие* (Hg, Sn, Pb, In) и *жесткие* (Ta, Ti, Zr, Nb). Для мягких характерны низкие температуры плавления (соответственно $-38,9$; 232 ; 327 ; 156 °C) и отсутствие внутренних механических напряжений. Жесткие сверхпроводники отличаются высокой температурой плавления (соответственно 2850 ; 1725 ; 1860 ; 2410 °C) и наличием значительных внутренних напряжений.

С позиции термодинамики сверхпроводниковые материалы принято делить на сверхпроводники I, II и III видов.

Для сверхпроводников первого вида характерны скачкообразный переход в сверхпроводящее состояние, т.е. резкое изменение удельной

электропроводности при определенной температуре и наличие одной критической напряженности магнитного поля. Значения критической температуры (температуры перехода T_C) и критической индукции B_C (и соответственно напряженности магнитного поля H_C), которые могут разрушить сверхпроводимость, у них малы. Например, у алюминия $T_{C0} = 1,2$ К, $B_{C0} = 0,01$ Тл ($H_{C0} = 8$ кА/м). У свинца $T_{C0} = 7,2$ К, $B_{C0} = 0,08$ Тл ($H_{C0} = 65$ кА/м). Малые значения T_C и H_C существенно ограничивают плотность тока в сверхпроводнике и тем самым затрудняют практическое применение этих материалов. Сверхпроводники I вида в сверхпроводящем состоянии становятся идеальными диамагнетиками, они выталкивают из себя магнитное поле. К сверхпроводникам I вида относятся все чистые металлы, кроме металлов *переходной* группы. Для металлов переходной группы характерными являются незаполненные $3d$ электронные уровни и переменная валентность. У этих металлов с увеличением порядкового (атомного) номера элемента происходит заполнение не внешнего уровня, а предвнешнего.

Сверхпроводники II вида, открытые в 50-х годах прошлого столетия, отличаются тем, что переход в сверхпроводящее состояние у них происходит не скачком, а постепенно в некотором интервале температур (рис. 4.10).

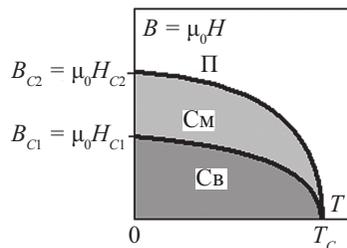


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма сверхпроводников II вида:

Св – сверхпроводящее состояние; См – смешанное состояние; П – проводниковое (резистивное) состояние

Значения B_{C0} и H_{C0} у них гораздо выше, чем у сверхпроводников I вида. Сверхпроводниковые свойства их в весьма большой степени зависят от технологического режима изготовления. Таким образом, некоторые типичные для сверхпроводников свойства у сверхпровод-

ников второго вида выражены менее отчетливо. При переходе от нормального проводникового состояния в сверхпроводниковое состояние у них наблюдается смешанное состояние, когда одновременно существуют две фазы: сверхпроводниковая и нормальная. Поэтому для сверхпроводников II вида характерны два значения магнитной индукции перехода B_{C2} и B_{C1} : из нормального в смешанное состояние (B_{C2}) и из смешанного в сверхпроводящее (B_{C1}).

Эффект выталкивания магнитного поля из сверхпроводника наблюдается только в области сверхпроводимости, т.е. при ($B < B_{C1}$). В области смешанного состояния ($B_{C2} > B > B_{C1}$) магнитное поле из объема образца выталкивается частично. К сверхпроводникам II вида из чистых металлов можно отнести только ниобий (Nb), ванадий (V) и технеций (Tc), а также все сверхпроводниковые сплавы и химические соединения. Сюда же можно отнести и очень тонкие пленки из сверхпроводников I рода. Именно открытие и дальнейшее совершенствование этих сверхпроводников из-за их высоких T_C и, что особенно важно, B_{C0} , вызвало появление особого интереса к явлению сверхпроводимости и открыло широкие возможности его практического использования. На сегодня уже известно более тысячи сверхпроводников II рода.

Сверхпроводники III вида (жесткие сверхпроводники) – это сверхпроводники, имеющие примеси и крупные неоднородности – дефекты решетки, возникшие при пластических деформациях. В них критическая плотность тока возрастает на несколько порядков и составляет несколько ГА/м^2 , а магнитная индукция перехода составляет более 20 Тл. К жестким сверхпроводникам относится большая группа сплавов и химических соединений на основе ниобия (Nb) и ванадия (V).

Часто сверхпроводниковые провода покрывают стабилизирующей оболочкой из меди или другого хорошо проводящего электрический ток и тепло металла; это дает возможность избежать повреждения основного материала сверхпроводника при случайном повышении температуры и разрушении сверхпроводимости в отдельных участках провода. В ряде случаев применяют композитные сверхпроводниковые провода, в которых большое число сравнительно тонких, ни-

тевидных твердых сверхпроводников заключено в массивную матрицу из меди, бронзы или другого не сверхпроводникового материала.

Большинство сверхпроводников имеют низкие температуры перехода T_c . Поэтому устройства, использующие сверхпроводимость, должны работать в условиях охлаждения жидким гелием (температура сжижения гелия при нормальном давлении составляет примерно 4,2 К), что сложно и дорого в связи с высокой стоимостью и дефицитностью гелия. Для практического использования нужны сверхпроводники, которые могли бы работать при температуре жидкого азота (77,4 К или $-195,6$ °С).

Работы по созданию таких сверхпроводников в 90-х годах прошлого столетия увенчались успехом, когда усилиями ученых нескольких стран – Швейцарии, СССР, США, Китая и Японии были созданы новые сверхпроводящие материалы с высокими критическими температурами – так называемые высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Иногда их называют криогенные сверхпроводники.

Среди ВТСП, прежде всего, следует отметить принципиально новый сверхпроводниковый материал – керамику, имеющую температуру перехода в сверхпроводящее состояние выше 30 К. В настоящее время известно несколько сверхпроводящих керамик: танталовая керамика ($T_c = 56$ К), иттриевая ($T_c = 91$ К), висмутовая ($T_c = 115$ К), таллиевая ($T_c = 119$ К) и ртутная ($T_c = 115$ К).

Разработана технология получения текстурированной керамики, которая, при температуре 77 К в магнитном поле с индукцией $B = 1$ Тл, допускает критическую плотность тока 108 А/м². Сверхпроводящие керамические системы состоят из сверхпроводящих гранул, допускающих высокую плотность тока. Пространство между гранулами имеет гораздо меньшую допустимую плотность тока и это снижает допустимую плотность тока в керамике. Получение изделий из керамики, имеющих большую длину, является сложной технологической проблемой.

До недавнего времени керамические ВТСП в основном применялись в электронике. Однако сегодня ВТСП уже используются в электрических машинах – синхронных двигателях мощностью несколько сотен киловатт. Лидирующая роль здесь принадлежит уче-

ным России и Германии. Двигатели, использующие ВТСП на основе иттриевых и неодимовых керамик (YBCO и NdBCO), работающие при температуре жидкого азота, имеют удельную выходную мощность и энергетические параметры в 2...3 раза лучшие, чем у электрических двигателей традиционной конструкции.

Анализ работы этих керамических ВТСП показал, что если при температуре жидкого азота переход в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле, создаваемом постоянными магнитами, то сверхпроводник «захватывает» в себя магнитный поток, который как бы «замораживается» в сверхпроводнике, или «вмерзает» в него. Однако по отношению к любым возмущениям магнитного потока, возникающим после перехода ВТСП керамики в сверхпроводящее состояние, она представляет собой идеальный диамагнетик, выталкивающий возмущающие магнитные поля. В первую очередь это относится к магнитным полям, обусловленным реакцией якоря. Следовательно, вредное влияние реакции якоря в этих машинах исключается.

Идея уменьшить сопротивление проводников при низких температурах без перехода их в сверхпроводящее состояние привела к созданию так называемых криопроводников. *Криопроводниками* называют металлические проводники, удельное сопротивление которых при охлаждении снижается плавно без скачков и которые переходят в состояние, близкое к сверхпроводящему, при температурах, близких к температуре жидкого азота ($-195,6$ °С). Температуры ниже 120 К называют криогенными температурами. Соответственно и проводники, обладающие особо благоприятными свойствами для применения в качестве проводников в условиях криогенных температур, назвали криопроводниками.

В сверхпроводящее состояние материал не переходит. При глубоком охлаждении металлического проводника его сопротивление снижается потому, что уменьшаются тепловые колебания кристаллической решетки, а вследствие этого уменьшается рассеяние электронов проводимости на этих колебаниях. Сопротивление криопроводников обуславливается в основном искажениями кристаллической решетки, вызванными наличием примесей и наклепа. Поэтому метал-

лы должны иметь высокую степень чистоты и быть хорошо отоженными. Вредное влияние примесей и наклепа на удельное сопротивление металлов при криогенных температурах сказывается намного сильнее, чем при нормальной температуре.

При температуре жидкого азота (77,4 К) наиболее эффективным криопрободником является бериллий (Be), а при температуре жидкого водорода (20,3 К) – алюминий и медь. Чаще всего предпочтение отдают алюминию, поскольку он недорог, высокотехнологичен и имеет низкое удельное сопротивление (при температуре жидкого гелия ρ не превосходит $40 \cdot 10^{-32}$ Ом). Низкое, но все же конечное значение удельного сопротивления ρ криопрободника при его рабочей температуре ограничивает допустимую плотность тока в нем, хотя эта плотность может быть намного выше, чем в обычных проводниках при нормальной или повышенной температуре.

Криопрободники используют для:

- получение сверхсильных магнитных полей;
- создания магнитов большой мощности, образующих магнитную подушку в поездах скоростных железных дорог;
- обмоток электрических машин и трансформаторов с малыми размерами и высоким КПД;
- токопрободящих жил кабелей;
- для подземной передачи больших мощностей по территории крупных городов, где сооружение воздушных ЛЭП затруднено;
- подвеса (левитации) в гироскопах. Гироскопом называют прибор, имеющий быстровращающийся ротор на карданном подвесе, стремящийся сохранить в пространстве приданное ему первоначальное направление. Гироскопы применяют для управления движением самолетов, судов, торпед и ракет, а также при прокладке штолен и бурении скважин. Якорь криогенного гироскопа «плавает» в магнитном поле. Отсутствие опор в подшипниках устраняет трение и повышает долговечность гироскопа.

Одно из главных применений сверхпрободников так же связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпрободящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряжен-

ностью свыше 10^7 А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка 10^6 А/м. К тому же в сверхпрободящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешний источник питания. Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпрободящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах, коллайдерах и других ускорителях элементарных частиц.

Перспективно использование сверхпрободящих магнитных систем: для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза; в магнитогидродинамических (МГД) преобразователях тепловой энергии в электрическую; в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей в масштабах крупных энергосистем. Широкое развитие получают разработки электрических машин со сверхпрободящими обмотками возбуждения. Применение сверхпрободников позволяет исключить из машин сердечники из электротехнической стали, благодаря чему уменьшаются в 5...7 раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности.

Экономически обосновано создание сверхпрободящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание в разных странах уделяется разработке сверхпрободящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. Разработаны опытные образцы импульсных сверхпрободящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров.

4.6.3. Благородные металлы

К благородным относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты: золото – 99,998 %; серебро – 99,999 %; платина – 99,9998 %; палладий – 99,94 %. Наиболее широко применяются для изготовления контактов.

Золото – блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях, как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическому подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

Серебро – белый блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре, от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением. Является более прочным материалом, чем золото. Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей.

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

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды.

По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере.

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

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

Платину применяют для изготовления термодпар, рассчитанных на рабочие температуры до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Особо тонкие нити из платины диаметром около $0,001\text{ мм}$ для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина – серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

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

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле ее в 4...5 раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150...300 °С) и избыточном давлении 0,015...0,1 МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур 350...500 °С. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов.

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

4.6.4. Тугоплавкие металлы

Материалы, характеризующиеся температурой плавления выше 1700 °С, называют тугоплавкими. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде эти металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии – прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике получают распространение методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует их подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются: вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают

в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок.

Вольфрам – очень тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является чистая триокись WO_3 , из которой восстановлением водородом при нагревании до 900 °С получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении до 200 МПа прессуют стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода (во избежание окисления), ковке и волочению в проволоку диаметром до 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру и его излом весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей.

Кроме того, при уменьшении толщины вольфрамовой проволоки сильно возрастает ее предел прочности при растяжении (от 500...600 МПа для кованых стержней диаметром 5 мм до 3000...1000 МПа для тонких нитей; последние имеют относительное удлинение при разрыве около 4 %). При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т.е. укрупнение зерен. Волокнистая структура постепенно исчезает, а отдельные зерна увеличиваются в размерах до площади поперечного сечения проволоки. Такой рекристаллизованный вольфрам вследствие слабого межзеренного сцепления становится очень хрупким.

Кроме того, при высоких температурах образовавшиеся крупные кристаллиты получают возможность скользить, «провисать» под дейст-

вием собственной массы относительно друг друга. Поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными и неформоустойчивыми.

Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является окись тория Th_2O_3 , которая, образуя прослойки между зернами вольфрама, затрудняет диффузию его атомов и вследствие этого препятствует росту кристаллов. Для достижения большей формоустойчивости вводят добавки оксидов кремния, алюминия, кальция. Они вызывают кристаллизацию, главным образом в направлении оси проволоки, образуя структуру со взаимно зацепляющимися по большой поверхности, т.е. расположенными «внахлест», удлиненными кристаллами. Такой вольфрам получил название непровисающего. Он используется для изготовления нитей ламп накаливания. В этой области применения вольфрам не имеет конкурентов. Впервые применение вольфрама для изготовления нитей ламп накаливания было предложено русским изобретателем А.Н. Лодыгиным в 1890 г.

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т.п. В электровакуумном производстве применяют вольфрам марок ВА (с кремнеалюминиевой присадкой) и ВТ (с присадкой оксида тория). Добавка оксида тория не только повышает механическую прочность вольфрама но и улучшает эмиссионные свойства катодов за счет снижения работы выхода электронов.

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

Молибден – металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близок к вольфраму. Микроструктура спеченного, ковального и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обрабо-

танных образцов вольфрама. Однако волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо.

Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, в то время как отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляет особых затруднений. Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких, как оксид кремния, оксид тория и др.

При комнатной температуре молибден – химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием низших оксидов, а при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид, который быстро испаряется при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением (рис. 4.11).

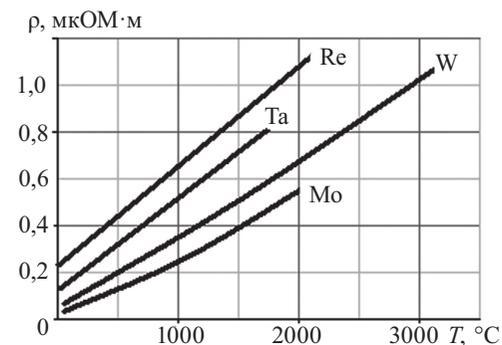


Рис. 4.11. Влияние температуры на удельное электросопротивление тугоплавких металлов

Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делают его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах.

Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом. Весьма важным является применение молибдена для изготовления вакуумплотных термически согласованных вводов в баллоны из тугоплавкого стекла.

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

В электровакуумной технике наиболее распространены марки молибдена МЧ (молибден чистый) и МК (молибден с присадкой оксида кремния). Последний обладает повышенной механической прочностью при высоких температурах.

Тантал – металл, получаемый из мало распространенной руды – танталита $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ – методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Основное отличие его заключается лишь в том, что процесс спекания пресованных штабиков проводят в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов, в результате чего он становится хрупким.

Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков, листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм. В производстве используют материал Т (тантал повышенной чистоты), ТЧ (тантал высокой чистоты) и сплавы тантала с ниобием, маркируемые ТН.

Тантал характеризуется высокой пластичностью даже при комнатной температуре. Предел прочности его при растяжении может изменяться в зависимости от механической и термической обработок от 350 до 1250 МПа.

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

Способность тантала поглощать газы в диапазоне температур 600...1200 °С в сочетании с тугоплавкостью, хорошей пластичностью и формоустойчивостью ставят этот металл в ряд важнейших материалов электровакуумной техники. Однако ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для ответственных изделий, работающих в напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования.

В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов. Тантал широко используется в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок различных веществ.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкопленочные конденсаторы, получаемые анодированием. Тантал образует однородные пленки оксида в водных растворах почти любого электролита. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости Ta_2O_5 , такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

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

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

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

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

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянному, ситалловому и керамическому подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является легкость сублимации при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель.

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

Рений – один из редких очень тяжелых металлов, с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Получают рений методами порошковой металлургии. Он отличается редким сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термопары для измерений температур до 2500...2800 °С в вакууме, водороде или инертной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие пленки рения, получаемые путем испарения электронным лучом в

высоком вакууме, используются для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах.

4.7. Проводниковые материалы на основе сплавов металлов

4.7.1. Сплавы металлов с высокой удельной проводимостью

Сплавы меди. В тех случаях, когда проводник должен обладать повышенными механическими характеристиками и не предъявляются высокие требования к его электропроводности, помимо чистой меди в качестве проводникового материала применяются ее сплавы с оловом, кремнием, фосфором, бериллием, хромом, магнием, кадмием. Такие сплавы называют *бронзами*.

Маркируются бронзы буквами Бр, после которых идут буквы, указывающие легирующие элементы, и цифры, показывающие содержание этих элементов в целых процентах. Например, бериллиевая бронза БрБ2 содержит 2 % Be, остальное Cu. Предел прочности на разрыв у бронз может быть 800...1200 МПа и более.

Бронзы широко применяют для изготовления токопроводящих пружин контактов и крепящих деталей контактной сети. Введение в медь кадмия при сравнительно малом снижении удельной проводимости дает значительное повышение механической прочности и твердости. *Кадмиевую бронзу* применяют для контактных проводов и коллекторных пластин особо ответственного назначения. Еще большей механической прочностью обладает *бериллиевая бронза*. Она применяется для изготовления различных пружинных деталей, выполняющих одновременно и роль проводника тока, например, щеткодержателей, штепсельных разъемов и др.

Сплав меди с цинком – *латунь* хорошо обрабатывается штамповкой, глубокой вытяжкой и т.п. В соответствии с этим латунь применяют в электротехнике для изготовления всевозможных токопроводящих деталей: винтов, гаек, шайб, шпилек и контактов штепсельных разъемов.

Применяется латунь и для изготовления короткозамкнутых обмоток (беличьих клеток) роторов асинхронных двигателей. Макси-

мальное содержание цинка в латуни 45 %. Маркируют латуни буквой Л и цифрой, показывающей процентное содержание меди. Например, латунь марки Л63, имеющая максимальную пластичность, содержит 63 % меди и 37 % цинка.

Алюминиевые сплавы обладают повышенной механической прочностью и твердостью. Алюминиевые сплавы можно условно разделить на *электротехнические* и *конструкционные*. Из электротехнических сплавов наиболее известным является альдрей, содержащий 0,3...0,5 % Mg, 0,4...0,7 % Si и 0,2...0,3 % Fe (остальное Al). Показатели его свойств следующие: $\sigma_p = 350$ МПа; $\Delta l/l = 6,5$ %; $\alpha_t = 23 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; $\alpha_p = 0,0036$ К⁻¹; $\rho = 0,037$ мкОм·м.

Этот сплав практически сохраняет легкость алюминия при небольшом увеличении его удельной проводимости, а по механической прочности приближается к твердотянутой меди.

Конструкционные сплавы можно разделить на литейные сплавы и сплавы, деформируемые обработкой (деформируемые сплавы). Из литейных сплавов наиболее известны сплавы алюминия с кремнием (с небольшими добавками Mg и Mn). Они называются *силуминами*.

Из деформируемых сплавов наиболее широко применяются *дюралюмины* (сплавы системы Al-Cu-Mn) и *авиаль*, содержащий добавку цинка, который делает этот сплав более пластичным, чем дюралюмины.

В электротехнической промышленности сплавы алюминия широко применяются как конструкционный материал. Например, в новой Российской серии асинхронных машин РА станины для высот вращения от 73 до 332 мм включительно выполняются алюминиевыми. Станины, изготавливаемые методом *экструзии*, имеют горизонтальное оребрение (рис. 4.12), что позволяет увеличить теплоотдачу двигателя при снижении его массы.

Для изготовления таких станин специалистами Ярославского электромашиностроительного завода совместно с учеными ВИЛС и работниками Каменск-Уральского металлургического завода был подобран достаточно дешевый алюминиевый сплав, поддающийся хорошей деформации в разогретом состоянии и приобретающий в процессе остывания высокие механические свойства. Полученный экс-

трузией профиль нарезается на нужную длину. Обычно процесс набора механической прочности заканчивается на пятые сутки после экструзирования. Сборка обмотанного пакета статора с экструзионной станиной производится тепловым методом. Для этого станина разогревается до 260 °С, и затем в нее свободно вставляется статор. Такой метод обеспечивает надежное прилегание станины по всей поверхности сердечника статора и гарантирует высокую степень теплоотдачи.

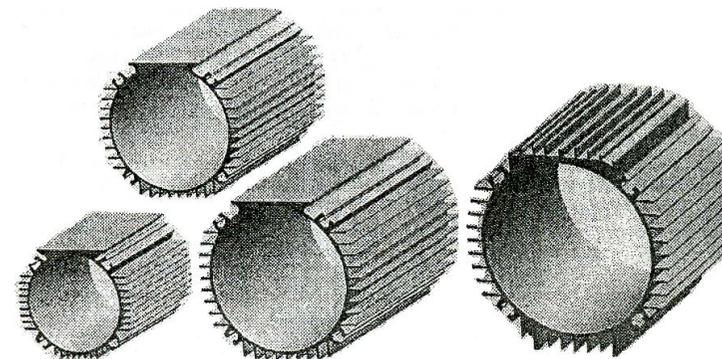


Рис. 4.12. Заготовки экструзионных станин из алюминиевого сплава для асинхронных электродвигателей серии РА

В линиях электропередачи широко применяется сталеалюминиевый провод марки АС (рис. 4.13), представляющий собой сердечник, свитый из стальных оцинкованных жил и обвитый снаружи алюминиевой проволокой.

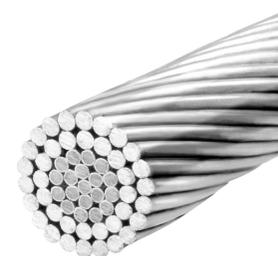


Рис. 4.13. Сталеалюминиевый провод марки АС

В проводах такого типа механическая прочность определяется главным образом стальным сердечником, а электрическая проводимость – алюминием.

Увеличенный наружный диаметр сталеалюминиевого провода по сравнению с медным на линиях передачи высокого напряжения является преимуществом, так как уменьшает опасность возникновения *короны* вследствие снижения напряженности электрического поля на поверхности провода.

Провод марки АС-95/36 имеет номинальную площадь сечения алюминиевой части 95,4 мм², а стального сердечника 35,9 мм². Сталеалюминиевые провода марки АС начали применяться в качестве несущего троса в контактных сетях электрифицированных железных дорог вместо сталемедных проводов. Основные характеристики этих проводов приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Сталеалюминиевые провода

| Марка провода | Число и диаметр проволок, мм | | Расчетное сечение, мм ² | | Расчетный диаметр провода, мм | Электро сопротивление 3 км провода при +20 °С, Ом | Приблизительная масса 3 км провода, кг | Строительная длина, км |
|---------------|------------------------------|----------|------------------------------------|-------|-------------------------------|---|--|------------------------|
| | алюминиевых | стальных | алюминия | стали | | | | |
| АС-35 | 6×2,8 | 3×2,8 | 36,9 | 6,2 | 8,4 | 0,85 | 350 | 3,0 |
| АС-50 | 6×3,2 | 3×3,2 | 48,3 | 8,0 | 9,6 | 0,65 | 396 | 3,0 |
| АС-70 | 6×3,8 | 3×3,8 | 68,0 | 33,3 | 33,4 | 0,46 | 276 | 2,0 |
| АС-95 | 6×4,5 | 3×4,5 | 95,4 | 35,9 | 33,5 | 0,33 | 387 | 3,5 |
| АС-320 | 28×2,29 | 7×2,0 | 335,0 | 22,0 | 35,2 | 0,27 | 492 | 2,0 |
| АС-350 | 28×2,59 | 7×2,2 | 348,0 | 26,6 | 37,0 | 0,23 | 639 | 2,0 |
| АС-385 | 28×2,87 | 7×2,5 | 383,0 | 34,4 | 39,0 | 0,37 | 773 | 2,0 |
| АСУ-320 | 30×2,22 | 7×2,2 | 336,0 | 26,6 | 35,5 | 0,28 | 533 | 2,0 |
| АСУ-350 | 30×2,50 | 7×2,5 | 347,0 | 34,4 | 37,5 | 0,23 | 680 | 2,0 |
| АСУ-385 | 30×2,80 | 7×2,8 | 385,0 | 43,3 | 39,6 | 0,37 | 853 | 2,0 |

Периодические колебания натянутого в пролете провода, вызываемые ветром и происходящие в вертикальной плоскости с частотой от 3 до 350 Гц и образуют на длине пролета ряд стоячих волн. Размах этих колебаний относительно небольшой. Он не превышает диаметр

провода. Вибрация провода возникает в результате совпадения частоты динамических импульсов от ветра с одной из собственных частот упругой системы, которую представляет собой натянутый в пролете провод. Разрушение проводов от вибрации обусловлено усталостью материала и происходит при нагрузке значительно меньшей, чем расчетная нагрузка, вызванная обледенением и низкой температурой.

Опасность повреждения проводов от вибрации можно устранить, если уменьшить вибрацию в пролете до безопасного значения с помощью специальных гасителей вибрации (демпферов или девибраторов), устанавливаемых на проводах. При возникновении вибрации такой гаситель вызывает динамические усилия, противоположные по фазе колебаниям провода и противодействующие им.

4.7.2. Сплавы высокого сопротивления

Основными требованиями, предъявляемыми к этим сплавам являются: значение удельного электросопротивления в нормальных условиях не менее 0,3 мкОм·м; низкий температурный коэффициент удельного сопротивления; малая термо-эдс относительно меди; возможность длительной работы на воздухе при температурах порядка 1000 °С. Указанные свойства позволяют создавать из сплавов изделия, сопротивление которых практически не зависит от температуры: термостабильные резисторы для измерительных приборов, реостатов и нагревательных элементов.

Среди большого количества материалов наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе – манганин и константан, а также хромоникелевые (нихромы) и железохромоалюминиевые (фехрали) сплавы.

Манганин – светло-оранжевый сплав на основе меди, содержащий 2...3 % никеля и 12...13 % марганца. Достоинствами манганина являются очень малая зависимость его удельного сопротивления от температуры и небольшая термо-эдс в контакте с медью. Из манганина вытягивают тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм, изготавливают также ленту толщиной 0,01...1 мм и шириной 10...300 мм. Для получения малого α_p и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке –

отжигу при 350...550 °С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре. Максимальная рабочая температура – 300 °С.

Применяют для изготовления добавочных сопротивлений и шунтов высокого класса точности (в составе электроизмерительных приборов или виде самостоятельных изделий), мер электрического сопротивления – катушек и магазинов сопротивлений.

Константан – сплав меди и никеля и 1...2 % марганца, имеет желтоватый оттенок. Содержание никеля в сплаве (39...41 %) примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_p для сплавов Cu–Ni. Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400...450 °С. При нагреве до высокой температуры на поверхности константана образуется пленка оксида, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты.

Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную пленку оксида, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-эдс. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-эдс, которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах. Однако большое значение термо-эдс позволяет использовать константан для изготовления термопар, работающих до температуры 300 °С. Поскольку в составе константана много дорого и дефицитного никеля, он не находит широкого применения.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) – сплавы на основе никеля, содержат в зависимости от марки 55...78 % Ni, 15...25 % Cr и 1,5 % Mn. Используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и других электронагревательных приборов, имеющих рабочую температуру до 1000 °С. Из нихромов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1×1 мм и более.

Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к окислению на воздухе при высоких температурах вследствие близких значений температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их оксидных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении.

Температурные коэффициенты расширения сплава и оксидов хрома и никеля близки, они не одинаковы, поэтому при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя оксидов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и происходит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одинакова). В обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в 20...30 раз.

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

Из нихромовых сплавов, в частности, из наиболее широко используемого X20H80 (20 % Cr и 80 % Ni), методом термического испарения и конденсации в вакууме, получают тонкопленочные резисторы, например, резисторы интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R = 50...300 \text{ Ом}$ и α_p , изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Такие пленки

обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

Фехрали – жаростойкие сплавы с высоким электрическим сопротивлением на основе железа: 12...27 % хрома, 3...5 % алюминия, остальное железо. По областям применения являются аналогом ни-хрома, но за счет отсутствия в составе никеля гораздо его дешевле.

Свойства фехралей обусловлены, в частности тем, что на поверхности сплава образуется высокопрочная пленка Al_2O_3 , которая является изолятором и более эффективно предотвращает коррозию по сравнению с оксидом хрома (Cr_2O_3), образующимся на поверхности нихромов. Пленка оксида хрома менее устойчива, быстрее отслаивается и испаряется, что приводит к сокращению срока службы нагревателя. Использование же нихромов на предельных температурах может привести к тому, что вышеперечисленные продукты испарения могут даже загрязнить нагреваемые поверхности рабочей оснастки и самих термообрабатываемых изделий. Сплавы этого семейства позволяют достичь больших рабочих температур, чем у нихрома, вплоть до 1400 градусов Цельсия. К недостаткам следует отнести – рекристаллизационный порог в интервале температур 600...650 °С, что затрудняет использование данного сплава в термоциклическом режиме, а также невысокую пластичность.

Выпускается большое количество родственных сплавов под общим названием фехраль: X23Ю5Т, X27Ю5Т, Суперфехраль GS SY, Еврофехраль GS 23-5, Мегапир 200(X15Ю5). Суперфехраль GS SY – это сплав X23Ю5Т, микролегированный иттрием и цирконием. Иттрий вводят в жаростойкие сплавы для того, чтобы повысить температуру эксплуатации нагревательной проволоки до 1450 °С. Иттрий в составе сплава при нагревании покрывается пленкой оксида и нитрида, предохраняющей спираль от дальнейшего окисления и отслаивания окисных пленок, как следствие повышает окалиностойкость, что очень важно для некоторых видов производства, например, обжига керамики. Также иттрий действует, как раскислитель, связывая водород и азот, что существенно увеличивает пластичность и прочность проволок и лент Суперфехраль GS SY. Добавление иттрия значительно снижает рост

зерна при повышенных температурах, поэтому изделия из сплава даже при длительной эксплуатации не становятся хрупкими.

Главное отличие еврофехралей от обычных фехралей – это введение в сплав специальной лигатуры, содержащей церий, которая значительно повышает его прочность на разрыв и сопротивление ползучести. Пониженное содержание углерода в сплаве делает проволоку и ленту еврофехраль GS23-5 значительно мягче аналогов, что существенно облегчает навивку спиралей.

Фехрали используются для изготовления пускотормозных резисторов электровозов и вагонного подвижного состава, нагревательных элементов печей и устройств объемного нагрева термических цехов промышленных предприятий, пищевых и прочих производств.

4.7.3. Припой

Припой – это специальные сплавы, применяемые при пайке металлических частей в качестве связующего вещества. Пайка является основным типом неразъемного соединения проводниковых материалов в электронике. Получаемый электрический контакт обладает малым переходным сопротивлением и хорошей механической прочностью.

Припои делятся на легкоплавкие (мягкие) и тугоплавкие (твердые). К мягким относят припои с температурой плавления до 300 °С, а к твердым – с температурой плавления выше 300 °С. В марке припоев буквы обозначают: П (на первом месте) – припой, О – олово, Су – сурьма, С – свинец, А – алюминий, Ср – серебро, М – медь, Кр – кремний, Ви – висмут, Зл – золото, К – кадмий. Цифры, стоящие за буквами, указывают процент содержания массы основного металла в припое.

Среди твердых припоев выделяют медно-цинковые (ПМЦ) и медно-серебряные (ПСр), которые отличаются малым удельным сопротивлением, прочностью и коррозионной стойкостью паяных швов. Припои на алюминиевой основе с добавками меди, кремния и олова применяют, когда требуется достаточная механическая прочность и стойкость к атмосферной коррозии при пайке алюминиевых проводов и деталей из него и его сплавов.

Для повышения надежности пайки применяют флюсы. Они предназначены для очистки поверхностей металлов перед пайкой от

оксидов и других загрязнений и предохранения поверхностей металлов от окисления в процессе пайки.

Флюсы, применяемые при пайке, классифицируются по: температурному интервалу активности; природе растворителя; природе активатора определяющего действия; механизму действия; агрегатному состоянию. В зависимости от температурного интервала активности паяльные флюсы подразделяются на низкотемпературные (≤ 450 °С) и высокотемпературные (> 450 °С).

По природе растворителя паяльные флюсы подразделяются на: водные; неводные.

По природе активаторов определяющего действия низкотемпературные паяльные флюсы подразделяются на канифольные, кислотные, галогенидные, гидразиновые, фторборатные, анилиновые, стеариновые. По природе активаторов определяющего действия высокотемпературные паяльные флюсы подразделяются на галогенидные, фторборатные, боридно-углекислые.

Если флюс содержит несколько активаторов, необходимо называть все активаторы. Например, канифольно-галогенидный, фторборатногалогенидный флюс.

По механизму действия паяльные флюсы подразделяются на: защитные; химического действия; электрохимического действия; реактивные.

По агрегатному состоянию паяльные флюсы подразделяют на: твердые; жидкие; пастообразные.

По действию, оказываемому на металл, флюсы делятся на бескислотные (канифоль) и кислотные. Активные или кислотные флюсы изготовляют на основе активных веществ; соляной кислоты, хлористых и фтористых соединений металлов и т.п. Они интенсивно растворяют оксидные пленки на поверхности металла, однако даже небольшой остаток этих флюсов после пайки вызывает интенсивную коррозию спая и основных металлов. Применяют такие флюсы, когда возможны очистка и полное удаление их остатков. Обычно такие флюсы используют для пайки алюминия.

Если к канифоли добавить активаторы – небольшие количества солянокислого или фосфорнокислого анилина др., то образуются ак-

тивированные флюсы, высокая активность которых позволяет вести пайку без предварительного удаления оксидов после обезжиривания.

4.8. Неметаллические проводниковые материалы

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

4.8.1. Углеродистые материалы

Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил графит – одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ($\rho = 0,05 \dots 1,2$ мкОм·м), ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим агрессивным средам, высокая теплостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный и искусственный графит, антрацит и пиролитический углерод. Кроме того, в качестве проводниковых материалов используются бороуглеродистые пленки и стеклоуглерод.

Природный графит – минерал, наиболее распространенная и устойчивая в земной коре гексагональная полиморфная модификация углерода метаморфического, магматического происхождения. Он представляет собой темно-серые до черных чешуйчатые агрегаты, конкреции, сплошные массы с очень высокой температурой плавления (порядка 3900 °С). Качество природных графитов невысокое; они содержат много примесей, пористы, свойства почти изотропны. Поэтому для технических целей используется **графит искусственный**, получаемый из углей и коксов при нагреве до высоких температур (2500...3200 °С).

Антрацит может рассматриваться как переходная стадия между каменным углем и графитом. От других видов угля антрацит отличается высоким содержанием связанного углерода (91...98 %), низким содержанием влаги, серы, летучих веществ, высокой удельной теплотой сгорания. Обладает высокой электропроводностью.

Пиролитический углерод получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Получение пироуглерода происходит путем кристаллизации из газовой фазы на гладкой твердой поверхности. Изначально происходит образование «зародышей» на поверхности и их рост, в процессе которого атомы газообразного углерода взаимодействуют с углеродом «зародышей», в результате чего образуется твердая структура. Рост твердой структуры происходит в виде конуса, медленно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность образования «зародышей», превращаясь в цилиндры. Внутри слои углеродных атомов образуют графитоподобную структуру. Особенностью структуры пиролитического углерода является отсутствие строгой периодичности в расположении слоев (в отличие от графита) при сохранении их параллельности. Существуют два типа пироуглерода, структура и свойства которых определяются температурами образования: низкотемпературный (800...1100 °С) и высокотемпературный (1400...2200 °С). Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа. Углеродистыми резисторами называют резисторы поверхностного типа, проводящий элемент которых представляет собой пленку пиролитического углерода, полученную путем разложения углеводородов в вакууме или в среде инертного газа при высокой температуре. В радиоэлектронной аппаратуре используют пленочные резисторы ВС в виде керамических цилиндрических стержней или трубок, на поверхность которых нанесен слой углерода, покрытый лаковой пленкой. Благодаря малой стоимости применяются весьма широко. Условия работы резисторов ВС постоянное, переменное и импульсное напряжения диапазон рабочих температур от –60 до +100 °С относительная влажность до 98 %.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является **сажа**. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ без доступа воздуха. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к струк-

турообразованиям. Лаки, в состав которых в качестве пигмента введена сажа, обладают малым удельным сопротивлением и могут быть использованы для выравнивания электрического поля в электрических машинах высокого напряжения.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку. Режим обжига определяет форму, в которой углерод будет находиться в изделии. При высоких температурах достигается искусственный перевод углерода в форму графита, вследствие чего такой процесс носит название графитирования.

К электроугольным изделиям, применяемым в электротехнике и технике связи, относятся: электрические щетки для коллекторов электромашин (рис. 4.14), электроугли, применяемые в лампах и электропечах, электроды – в гальванических элементах, угольные мембраны, угольные порошки используют в микрофонах для создания сопротивления, изменяющегося от звукового давления.

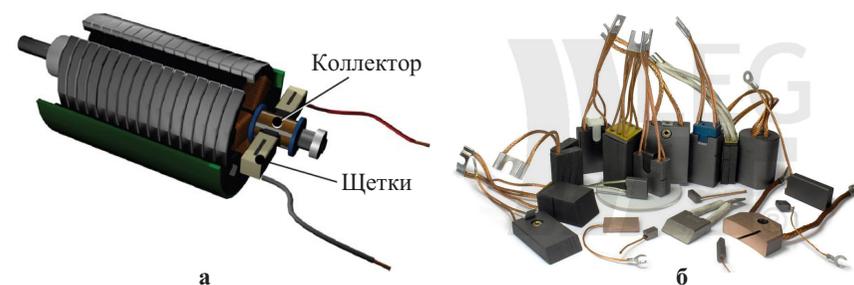


Рис. 4.14. Щетки в сборе на коллекторе (а) и виды щеток (б)

Из угля делают высокоомные резисторы, разрядники для телефонных сетей; угольные изделия применяют в электровакуумной технике.

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

Стеклоуглерод. Среди углеграфитовых материалов особое место принадлежит стеклоуглероду – материалу, сочетающему свойства графита (хорошая электропроводность) и стекла (высокая твердость, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость). Стеклоуглерод состоит из чистого углерода с небольшой примесью высокомолекулярных углеводородов. Его структура сложна и сходна с фуллеренами. Благодаря этому он химически нейтрален и устойчив к коррозии при воздействии кислот, щелочей и растворителей. В нейтральном газе или в вакууме стеклоуглерод не разрушается и не плавится при нагревании до 3000 °С. На воздухе же при нагревании выше 500 °С он начинает медленно сгорать.

Стеклоуглерод получают путем карбонизации высокомолекулярных углеводородов. Обычно используются специальные терморезистивные полимеры, которым придают форму нужного изделия, а затем обжигают при температуре порядка 2000 °С в вакууме или инертной атмосфере газов в течение длительного времени. Российская промышленность производит три основные марки стеклоуглерода: СУ-850, СУ-2000 и СУ-2500 (число указывает рабочую температуру). Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Из стеклоуглерода изготавливают тигли и электроды.

Бороуглеродистые пленки применяют для изготовления поверхностных сопротивлений различных типов. Пленки получают в результате пиролиза борорганических соединений, например $B(C_4H_9)_3$ или $B(C_3H_7)_3$, они обладают малым температурным коэффициентом удельного сопротивления. Пиролитическая углеродная пленка является проводящим элементом резисторов БЛП (бороуглеродистые лакированные прецизионные), содержит небольшое количество бора (2...5 %), что позволяет значительно снизить температурный коэффициент сопротивления и эдс шумов, имеют меньшее удельное сопротивление по сравнению с обычными углеродистыми. Лучшая стабильность параметров при работе под нагрузкой и при хранении достигается и тем, что у них более толстый слой углерода, более влагостойчивое лаковое покрытие и размеры их больше, т. е. перегрев меньше.

БЛП предназначены для использования в основном в измерительной аппаратуре в высокоточных электрических цепях постоянного, переменного и импульсного тока в качестве элементов навесного монтажа. Резисторы неизолированные, т. е. не допускают касания своим корпусом шасси аппаратуры. Имеются два конструктивных варианта: с осевыми проволочными и с радиальными ленточными выводами.

4.8.2. Композиционные проводящие материалы

Композиционные материалы представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава и характера распределения компонентов можно в достаточно широких пределах управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики. Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают контактолы и керметы.

Контактолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные фенол-формальдегидные, кремнийорганические и др.), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т.п.).

Большую роль в формировании контактов между частицами металлов композиции играют внутренние напряжения, возникающие при отверждении в результате усадки из-за улетучивания растворителя и полимеризации связующего вещества. Внутренние напряжения

приводят к появлению контактного давления между частицами наполнителя, что обуславливает резкое уменьшение контактных сопротивлений.

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

Керметами называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция Cr-SiO_2 , тонкие пленки которой изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение оксидной прослойки между зернами с образованием фазы Cr_3Si .

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

4.8.3. Проводящие материалы на основе оксидов

подавляющее большинство чистых оксидов металлов в нормальных условиях является хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость оксидов резко повышается.

Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес представляет

двуокись олова. В радиоэлектронике она используется преимущественно в виде тонких пленок.

Пленки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением пленок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным распылением или ионно-плазменным распылением и др. Оксидные пленки SnO_2 отличаются очень сильным сцеплением с керамической или стеклянной подложкой. Прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше, чем у металлических пленок. Удельное сопротивление пленок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может составлять 10^{-5} Ом·м. Нагрев пленок из SnO_2 выше 240 °С приводит к необратимому изменению сопротивления в результате более полного окисления.

Вместе с тем пленки устойчивы ко многим химическим средам – разрушаются только плавиковой кислотой и кипящей щелочью. Тонкие слои двуокиси олова обладают также ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра.

Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости пленок SnO_2 позволяет применять их в качестве проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных баллонов электровакуумных приборов, электродов электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения. Кроме двуокиси олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки окиси индия In_2O_3 . Они имеют аналогичное применение.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите основные отличия в положениях классической и квантовой теорий электропроводности.
2. Что следует понимать под температурным коэффициентом удельного сопротивления?
3. Как объяснить увеличение удельного сопротивления в проводнике от температуры?

4. Как удельное сопротивление связано с химической чистотой и структурным совершенством металла?

5. Почему при соприкосновении двух различных металлов возникает контактная разность потенциалов?

6. Объясните суть явления сверхпроводимости.

7. Укажите критерии деления проводниковых материалов на низкоомные и высокоомные.

8. Какие металлы являются тугоплавкими? Каково их практическое применение?

9. Какие сплавы обладают высоким сопротивлением и где их используют?

10. Назовите примеры неметаллических проводящих материалов и оцените их специализированное назначение.

Глава 5

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1. Классификация полупроводниковых материалов

Полупроводниковые свойства характерны для разных веществ, имеющих существенные различия в строении и химическом составе (рис. 5.1). Их общим качеством является значительная зависимость электрических свойств от присутствия, типа и количества примесей, и от небольших внешних энергетических воздействий.

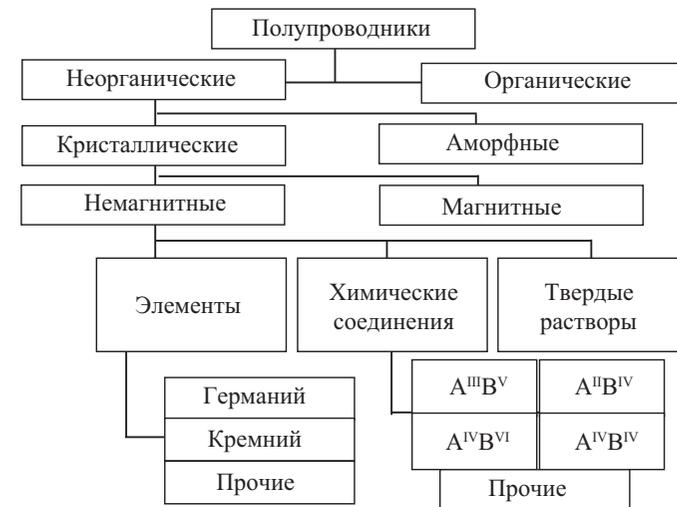


Рис. 5.1. Классификация полупроводников по составу, структуре и свойствам

Полупроводниками являются 12 химических элементов: кремний, олово (серое) германий, сера, селен, теллур, йод, бор, углерод (графит), фосфор, сурьма, мышьяк. Такие полупроводники иногда называют простыми или элементарными.

Для кремния и германия наиболее отработаны технологические процессы получения чистых материалов, выращивания монокристаллов и изготовления из них широкой номенклатуры приборов.

В зависимости от степени чистоты полупроводники разделяются на *собственные* и *примесные*. Собственный полупроводник или по-

лупроводник типа i (от англ. intrinsic – собственный, внутренний) не содержат примесных атомов другой валентности, влияющих на его электропроводность. В реальных условиях в кристаллической решетке полупроводника всегда существует незначительное количество примесей, однако ими можно пренебречь. Чистые кремний, германий, селен и другие химические элементы, обладающие полупроводниковыми свойствами, являются собственными полупроводниками.

Значительное количество полупроводниковых неорганических соединений могут состоять из двух, трех и большего числа элементов, например InSb , Bi_2Te_3 , ZnSiAs_2 , CuAlS_2 , CuGe_2P_8 . Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название алмазоподобных полупроводников.

Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники. В таких соединениях путем изменения состава можно плавно и в широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В частности, в органических мате-

риалах полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Из полупроводников производят выпрямители, усилители и генераторы. Полупроводниковые системы используются для преобразования различных видов энергии в энергию электрического тока с высокими значениями коэффициента преобразования. Примерами полупроводниковых преобразователей могут служить солнечные батареи и термоэлектрические генераторы. В последние годы особое значение приобрели жидкокристаллические полупроводники, которые используются в устройствах вывода информации.

Новый этап развития электроники – этап миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры начался в 1949 г., когда в США был изготовлен первый полупроводниковый прибор (транзистор). Дальнейшее развитие электроники твердого тела позволило перейти от отдельных дискретных полупроводниковых приборов к созданию и массовому производству интегрированных схем и узлов радиоэлектронной аппаратуры. Это направление техники называется микроэлектроника. Все элементы, интегрированные в одну функциональную микросхему и получаемые в едином технологическом процессе, нераздельно связаны и электрически соединены между собой.

Развитие микроэлектроники позволило резко повысить надежность и экономичность радиоэлектронной аппаратуры и уменьшить габариты. Уже в 60-х годах были созданы интегральные схемы, которые содержали до 100 элементов на одном полупроводниковом кристалле. В 70-х годах появились большие интегральные схемы, содержащие в одном кристалле уже до 10^4 элементов при размере элемента от 3 до 100 мкм. В конце 70-х годов были созданы сверхбольшие интегральные схемы, содержащие до 10^6 элементов на одном кристалле при размерах элементов от 1 до 3 мкм.

Исследования показали, что размеры элементов нельзя уменьшать беспредельно. Предельным размером их является значение 0,2 мкм. Таким образом, существуют физические пределы развития интегральной микроэлектроники. Поэтому параллельно с интеграль-

ной микроэлектроникой в 80-е годы прошлого столетия начала развиваться функциональная электроника, позволяющая реализовать определенные функции аппаратуры без применения стандартных базовых элементов (диодов, резисторов, транзисторов, конденсаторов), базирываясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле.

В начале 90-х годов прошлого века зародилось также новое направление электроники – нанoeлектроника. В основе нанотехнологии лежит размещение нужных атомов в определенных нужных местах, что позволяет создавать приборы с неизвестными до сих пор свойствами.

5.2. Электропроводность полупроводников

5.2.1. Собственные полупроводники

Собственными полупроводниками являются химически чистые (концентрация примесей чужеродных атомов порядка 0,001 %) полупроводники. В них концентрация свободных носителей тока определяется только температурой и собственной, присущей только данному полупроводнику шириной запрещенной зоны ΔE .

Так же, как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей зарядов. Для химических элементов, обладающих полупроводниковыми свойствами, характерна кристаллическая решетка, образованная *ковалентными* связями, осуществляемыми парой электронов, общих для двух атомов, образующих связь. В отличие от проводников, в которых обобществленные электроны свободно перемещаются между атомами, образуя «электронный газ», обобществленные электроны в полупроводнике не могут свободно перемещаться, а локализуются вблизи своих атомов.

Рассмотрим в качестве примера собственного полупроводника типичный электронный полупроводник – химически чистый кремний Si. Он является элементом 4-й группы таблицы Менделеева. Следовательно, атом кремния имеет на внешней оболочке четыре валентных электрона. Когда атомы кремния сближаются между собой, то между ними возникает ковалентная химическая связь, в результате чего образуется твердое тело вокруг каждого из атомов, кроме четырех соб-

ственных электронов, вращаются еще четыре соседних электрона. Вследствие этого вокруг каждого атома образуются прочные электронные оболочки, состоящие из восьми обобществленных валентных электронов (рис. 5.2).

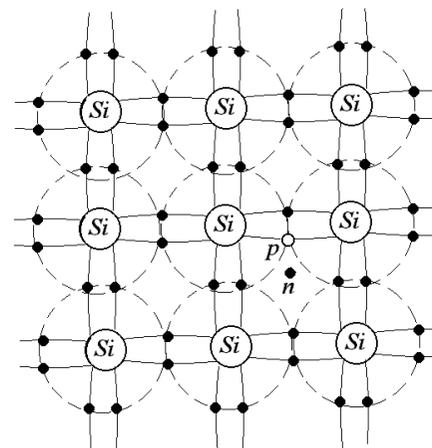


Рис. 5.2. Плоская модель кристаллической решетки чистого кремния

Такая связь характеризуется очень высокой прочностью. Чтобы освободить электрон из такой связи, требуется определенная энергия. В связи с этим чистые полупроводники при 0 К и отсутствии внешних энергетических воздействий ведут себя как диэлектрики. В собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна. Поэтому собственный полупроводник и ведет себя как идеальный диэлектрик.

Если кристаллической решетке сообщить некоторое дополнительное количество энергии, например, путем нагрева, света или радиоактивного облучения, то электрон может разорвать и покинуть ковалентную связь. Электрон превращается в свободный носитель *n* отрицательного электрического заряда (от лат. negative – отрицательный).

Таким образом, появляется вероятность того, что некоторые электроны окажутся в зоне проводимости. Чем выше будет температура, тем больше вероятность перехода электронов на свободные уровни. В результате ухода электрона ковалентная связь становится

дефектной – в ней не будет хватать одного электрона с отрицательным зарядом. В результате образуется «вакантное» место p (от лат. positive – положительный), которое может занять один из валентных электронов соседней связи. При этом вакантное место p перемещается к другому атому. Перемещение вакантного места p внутри кристаллической решетки принято рассматривать как перемещение некоторой *квазичастицы*, обладающей положительным зарядом. Такая квазичастица называется *дыркой*. Величина положительного заряда квазичастицы равна заряду электрона.

На самом деле в этом случае движутся только электроны, но их эстафетное перескакивание с атома на атом можно формально описать как движение одной дырки, перемещающейся в направлении, обратном направлению движения электронов, т. е. в направлении поля. Таким образом, в собственном полупроводнике под действием внешней энергии всегда возникает (генерируется) пара носителей зарядов – электрон e и дырка p (рис. 5.2). Двигаясь хаотически, свободные электроны могут занимать вакантные места в ковалентных связях. При этом прекращает свое существование пара носителей заряда – электрон и дырка. Это явление называют *рекомбинацией*.

В равновесном состоянии генерация и рекомбинация протекают с одинаковой скоростью, поэтому в полупроводнике устанавливается собственная концентрация электронов, обозначаемая n_i , и собственная концентрация дырок, обозначаемая p_i . Поскольку электроны и дырки генерируются попарно, то в собственном полупроводнике выполняется условие $n_i = p_i$. При комнатной температуре в кремнии $n_i = p_i = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а в германии $n_i = p_i = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

С увеличением температуры собственные концентрации электронов и дырок растут по экспоненциальному закону:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\Delta E / 2kT),$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; γ_0 – постоянная величина, k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Таким образом, проводимость собственных полупроводников увеличивается, а сопротивление уменьшается с ростом температуры по экспоненциальному закону (рис. 5.3).

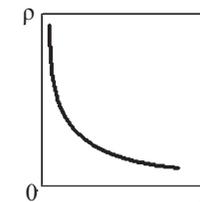


Рис. 5.3. Температурная зависимость удельного электросопротивления полупроводников

Когда внешнее электрическое поле отсутствует, электроны проводимости и дырки движутся хаотически. При включении поля на хаотическое движение накладывается упорядоченное движение: электронов против поля и дырок – в направлении поля. Оба движения – и дырок, и электронов – приводят к переносу заряда вдоль кристалла. Следовательно, собственная электропроводность обусловлена как бы носителями двух зарядов – отрицательными электронами и положительными дырками.

Удельная электропроводность в чистом полупроводнике будет складываться из электронной и дырочной проводимостей:

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p = qn(\langle U_n \rangle + \langle U_p \rangle),$$

где q – заряд электрона; n – концентрация свободных электронов, равная в чистом полупроводнике концентрации свободных дырок; $\langle U_n \rangle$ и $\langle U_p \rangle$ – соответственно средние подвижности электронов и дырок.

Подвижностью называется скорость носителей тока при напряженности внешнего поля, равной 1 В/м.

Свободные носители заряда – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне – получили название *собственных носителей тока*, а обусловленная ими проводимость – *собственной проводимости* полупроводника. При достаточно высокой температуре собственная проводимость наблюдается во всех без исключения полупроводниках. Однако в полупроводниках, содержащих примесь, электропроводность складывается из собственной проводимости и примесной, причем собственная проводимость при этом много меньше примесной проводимости.

5.2.2. Примесная проводимость полупроводников

Полупроводники, в кристаллическую решетку которых введены атомы примесей с валентностью, отличной от валентности основных атомов, называются *примесными полупроводниками*, а электрическая проводимость, созданная введенной примесью, называется *примесной проводимостью*. Для большинства полупроводниковых приборов используют именно такие примесные полупроводники. У них концентрация носителей заряда, вызванных наличием примесей, значительно больше концентрации собственных носителей заряда. Такие полупроводники имеют достаточно широкую запрещенную зону, и ощутимая концентрация собственных носителей заряда появляется только при сравнительно высокой температуре.

В рабочем интервале температур поставщиками свободных носителей заряда являются примеси. Они могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровня его валентной зоны.

Под примесями в полупроводниковых химических соединениях понимают не только включения атомов посторонних элементов, но и избыточные по стехиометрическому составу атомы элементов, входящих в химическую формулу самого соединения.

Примесями также считают дефекты кристаллической решетки: вакансии, межузельные атомы или ионы, дислокации или сдвиги, возникающие при пластической деформации кристалла, микротрещины. Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то они называются *примесями замещения*, если в междоузлиях – *примесями внедрения*.

Электронная проводимость (полупроводники *n*-типа). Рассмотрим случай, когда атомы чистого полупроводника частично заменяются атомами примеси, валентность которой на единицу больше, чем валентность выбранного полупроводника. Например, атомы кремния заменяются пятивалентными атомами мышьяка. Для образования ковалентных связей с соседними атомами кремния атому мышьяка достаточно четырех электронов. Следовательно, пятый валентный электрон примеси оказывается как бы лишним и легко отщепляется от атома As за счет энергии теплового движения, образуя свободный странствующий электрон (рис. 5.4).

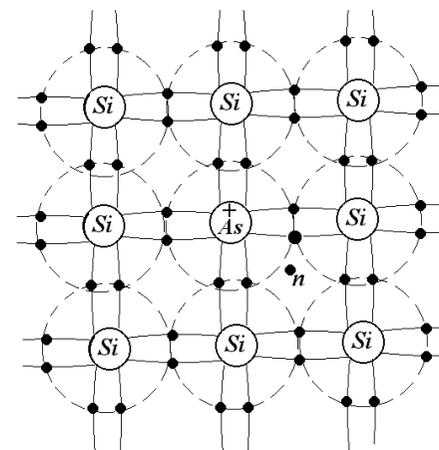


Рис. 5.4. Модель кристаллической решетки кремния с примесью мышьяка

Так как четыре валентных электрона кремния и мышьяка прочно связаны с кристаллической решеткой, то при достаточно низких температурах они не могут участвовать в проводимости кристалла. Проводимость такого полупроводника будет обусловлена в основном направленным движением свободных (лишних) электронов примеси.

Примеси искажают поле решетки, что приводит к возникновению на энергетической схеме полупроводника примесных (локальных) уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла вблизи дна зоны проводимости (рис. 5.5). В рассмотренном случае локальные зоны называются **донорными уровнями**, а атомы примеси – **донорами**. Проводимость кристалла объясняется тем, что атомы примеси уже за счет теплового движения переходят с локальных уровней в зону проводимости.

Этому процессу соответствует отщепление пятого валентного электрона от атома примеси. Следовательно, такой полупроводник обладает основным видом носителей тока – электронами примеси. Принято называть рассмотренный вид полупроводников полупроводниками «*n*» – типа (от слова *negativ* – отрицательный).

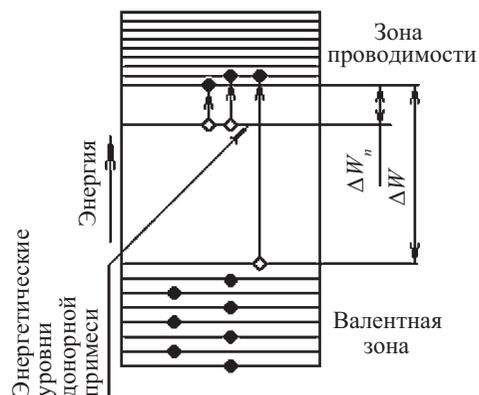


Рис. 5.5. Энергетическая диаграмма *n*-полупроводника

Дырочная проводимость (полупроводники *p*-типа). Рассмотрим случай, когда валентность примеси на единицу меньше валентности основных атомов (например, четырехвалентные атомы кремния частично замещаются трехвалентными атомами Al). Кристаллическая решетка кремния с примесью бора изображена на рис. 5.6.

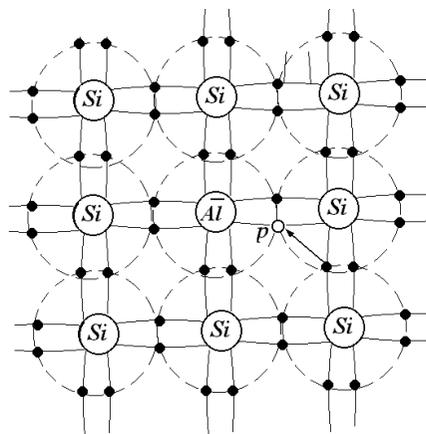


Рис. 5.6. Модель решетки кремния с примесью алюминия

Трехвалентных электронов атома бора недостаточно для образования ковалентных связей со всеми четырьмя соседями кремния. Поэтому одна из связей оказывается неупакованной и представляет собой место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. При переходе на это место электрона из соседних пар

возникает дырка, которая будет перемещаться по кристаллу. В этом случае основным носителем тока будет дырка. Проводимость при этом называется дырочной, а атомы примеси – **акцепторами**. Полупроводники с дырочной проводимостью называются полупроводниками *p*-типа (от слова *positiv* – положительный). Акцепторные уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Образованию дырки отвечает переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 5.7).

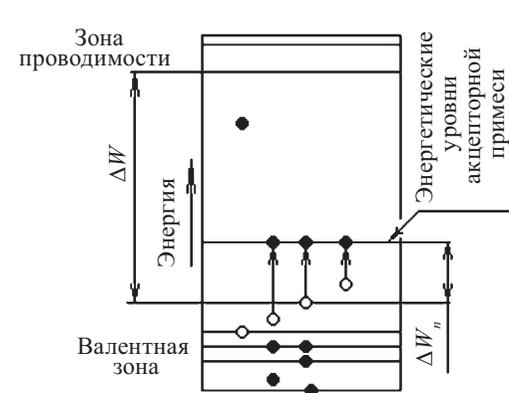


Рис. 5.7. Энергетическая диаграмма полупроводника

Таким образом, атомы примесей создают в запрещенной зоне полупроводника дополнительные примесные энергетические уровни. Эти примеси могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровней его валентной зоны. Примесная электропроводность требует для своего появления гораздо меньшей энергии (сотые и десятые доли электрон-вольта), чем для появления собственной электропроводности. Поэтому примесная электропроводность обнаруживается при более низкой температуре, чем собственная электропроводность полупроводника. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем при большей температуре проявляется собственная электропроводность.

В полупроводнике могут одновременно содержаться донорные и акцепторные примеси. Такие полупроводники называются *компенсированными*.

5.3. Элементарные полупроводники

5.3.1. Кремний

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре (29,5 % по массе) и по распространенности занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Наиболее распространенным соединением этого элемента является диоксид кремния SiO_2 , которая встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9 %. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако, как материал полупроводниковой электроники, кремний нашел широкое применение лишь во второй половине XX столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решетку типа алмаза с периодом 357 пм, плотностью 2,33 г/см³. При очень высоких давлениях получена новая (по-видимому, гексагональная) модификация с плотностью 2,55 г/см³. Кремний плавится при температуре 1417 °С, кипит при 2600 °С. Кремний – хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800 °С.

Меньшие, чем у германия, расстояния между атомами в решетке обуславливают более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, более широкую запрещенную зону. Ширина запрещенной зоны у кремния 1,12 эВ, у германия 0,72 эВ.

Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием.

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10 %) и скачкообразным уменьшением

удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное сопротивление порядка 10^{-4} Ом·м и ведет себя подобно жидким металлам, т.е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах.

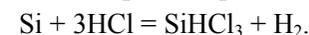
Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900 °С, выше этой температуры начинает интенсивно окисляться с образованием SiO_2 .

Исходным сырьем при получении кремния является SiO_2 , из которого кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1 % примесей.

Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя операции:

- превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено;
- очистка соединения физическими и химическими методами;
- восстановление соединения с выделением чистого кремния;
- окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

В полупроводниковом производстве наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана SiHCl_3 , который получают обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300...400 °С:



Трихлорсилан – жидкость с температурой кипения 32 °С. Поэтому он легко очищается методами экстракции, адсорбции и ректификации.

Пары очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого крем-

ния. Эти стержни нагреваются при пропускании по ним электрического тока до температуры 1200...1300 °С. Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать чистые поликристаллические стержни необходимого диаметра.

Процесс водородного восстановления кремния осуществляется по схеме, изображенной на рис. 5.8.

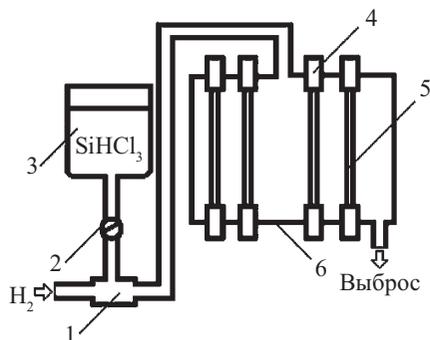


Рис. 5.8. Схема процесса получения кремния водородным восстановлением трихлорсилана:

- 1 – испаритель-смеситель; 2 – дозатор; 3 – емкость с чистым хлорсиланом;
4 – водоохлаждаемые токопроводы; 5 – кремниевые стержни-затравки;
6 – камера восстановления

Основная очистка кремния от примесей осуществляется химическими методами. Кристаллизационные методы имеют целью превратить поликристаллический кремний, полученный химическим путем, в монокристаллы с определенными электрофизическими свойствами.

Объемные монокристаллы кремния выращивают методами вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавки. Первый метод применяется, как правило, для получения крупных монокристаллов с относительно небольшим удельным сопротивлением (менее 2,5 Ом·м).

Второй метод используется для получения высокоомных монокристаллов кремния (с удельным сопротивлением до 200 Ом·м) с малым содержанием остаточных примесей, особенно кислорода.

Поликристаллический кремний, прошедший химическую очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла (рис. 5.9). Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью гра-

фитовых нагревателей сопротивления. Во избежание деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля. Вытягивание производят со скоростью 20...40 мкм/с в атмосфере инертного газа или в вакууме.

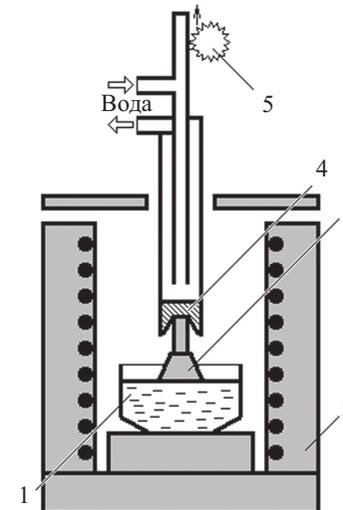


Рис. 5.9. Схема установки для вытягивания монокристаллов из расплава:

- 1 – тигель с расплавом; 2 – печь с нагревателями; 3 – затравка;
4 – шток для крепления затравки; 5 – механизм перемещения штока

Кристаллы Si, полученные вытягиванием из расплава, содержат кислород в концентрации около $10^{23} \dots 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Легирующими примесями наиболее часто является фосфор и бор, обладающие высокой растворимостью в кремнии.

В промышленных условиях получают бездислокационные монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до 1 м с широким диапазоном номиналов удельного сопротивления.

Такие кристаллы электронного и дырочного кремния маркируются символами КЭФ и КДБ соответственно.

Вертикальная бестигельная зонная плавка обеспечивает возможность кристаллизационной очистки кремния и получение кремния с малым содержанием кислорода и большим временем жизни неосновных носителей заряда.

Схема бестигельной зонной установки показана на рис. 5.10.

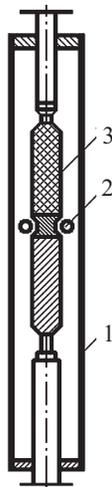


Рис. 5.10. Схема бестигельной зонной плавки:
1 – печь; 2 – индуктор; 3 – кремниевый слиток

В этом методе узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения. Наибольшая устойчивость расплавленной зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх. Расплавление слитков осуществляют с помощью высокочастотного индуктора, как правило, работающего на частоте 5 МГц. Высокочастотный нагрев позволяет проводить процесс бестигельной зонной плавки и в вакууме, и в атмосфере защитных газов. При плавке в вакууме наряду с оттеснением примеси в жидкую фазу происходит их испарение из расплава. Поэтому эффективная очистка от кислорода достигается даже после одного прохода жидкой зоны в вакууме.

Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы (водород служит газом-носителем). В течение всего процесса бестигельной зонной плавки верхняя и нижняя части кристалла вращаются в разные стороны со скоростью около 30 об/мин.

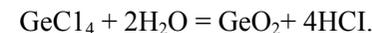
Методом вертикальной бестигельной зонной плавки получают однородные кристаллы кремния диаметром 30...60 мм, а при применении усовершенствованных вариантов метода, до 150 мм.

5.3.2. Германий

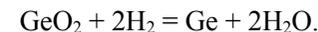
В 1886 г. немецкий химик К. Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германий. Природный германий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74 и 76. Чистый германий обладает металлическим блеском, плотность твердого германий 5,33 г/см³ (25 °С); жидкого 5,56 (1000 °С); температура плавления 937,5 °С; кипения – около 2700 °С. Подобно кремнию кристаллизуется в структуре алмаза, элементарная ячейка которого содержит восемь атомов; параметр элементарной ячейки 5, 658 Å. Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650 °С он окисляется с образованием двуокиси GeO₂, являющейся смесью аморфной и гексагональной модификаций. Из-за нестабильности свойств собственный оксид на поверхности германия не может служить надежной защитой материала.

Его содержание в земной коре составляет около 7·10⁻⁴% по массе, что примерно равно природным запасам таких распространенных металлов, как олово и свинец. Однако получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения, т.к. минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства полупроводников.

В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медносвинцовоцинковых руд. В результате химической переработки исходного сырья образуется тетрахлорид германия, который представляет собой жидкость с невысокой (83°С) температурой кипения. Жидкость подвергают глубокой очистке, используя методы экстракции и ректификации. Затем очищенный тетрахлорид переводят в оксид по реакции:



Элементарный германий получают восстановлением оксида чистым водородом:



Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре 650...700 °С с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. Полученные поликристаллические слитки затем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Последним способом получают наиболее совершенные монокристаллы. Внутри герметичной стальной камеры создается вакуум порядка 10^{-4} Па или защитная газовая среда (из водорода или аргона высокой чистоты). Монокристаллическая затравка, ориентированная в желательном кристаллографическом направлении, медленно вводится в расплав при постепенном опускании штока. Затравка выдерживается до оплавления с поверхности, затем ее, вращая, начинают медленно поднимать. Вследствие поверхностного натяжения расплав удерживается на затравке и поднимается за ней. Попадая в область низких температур над поверхностью тигля, расплав затвердевает, образуя одно целое с затравкой. Скорость вытягивания может изменяться в пределах $10^{-5} \dots 10^{-4}$ м/с. Полученные таким способом монокристаллы германия имеют диаметр до 100 мм и более.

Одновременно с процессом вытягивания монокристаллов производят их легирование. Легирующие примеси вводятся непосредственно в расплав в строго контролируемых количествах. При введении сурьмы получают германий *n*-типа, акцепторной добавкой чаще всего является галлий. Соответственно промышленные монокристаллы электронного и дырочного германия маркируются как ГЭС и ГДГ с числовым индексом, характеризующим значение удельного сопротивления, выражаемого в Ом·см.

Технология получения чистого германия проще, чем технология получения чистого кремния, поскольку германий имеет относительно невысокую температуру плавления, низкое давление насыщенного пара при этой температуре и в расплавленном состоянии германий не взаимо-

действует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве емкостей для проведения металлургических процессов.

5.3.3. Реализация структур на основе кремния и германия

Можно выделить основные направления применения кремния.

I. Для изготовления пластин, являющихся подложками полупроводниковых приборов. С использованием кремниевых подложек производится создание около 95 % всех полупроводниковых приборов. В настоящее время в мире освоено производство пластин кремния диаметром 300 мм и прорабатываются вопросы технологии пластин диаметром 450 мм.

II. Создание эпитаксиальных слоев из кремния с использованием планарной технологии. Эпитаксией называется ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Кремний осаждают в виде моно- или поликристаллических тонких слоев, сохраняющих кристаллографическую ориентацию подложки, на объемные монокристаллы. В качестве подложек чаще используют монокристаллы кремния, сапфира (синтетические монокристаллы корунда, содержащие 0,0001 % примесей), корунда. Эпитаксиальные слои как кремния, так и других полупроводников используют с целью уменьшения потерь полупроводниковых материалов в производстве.

Моно- или поликристаллические слои осаждают не на всю подложку, а в строго определенных местах, создавая, таким образом, структуру полупроводникового прибора или интегральной микросхемы. После завершения каждой технологической операции, восстанавливается плоская (планарная) форма поверхности пластины, что позволяет создавать достаточно сложную структуру, используя конечный набор технологических операций. Такая технология получила название планарной (от англ. planar – плоский).

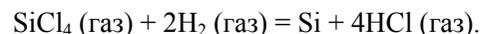
Планарная технология – набор технологических операций для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем за счет образования их структур с одной стороны монокристаллической подложки.

В промышленности используется несколько технологий получения кремниевых эпитаксиальных слоев.

1. Осаждение поликристаллического кремния проводят путем термического разложения силана SiH_4 . При этом получают плотную мелкозернистую структуру слоя при относительно невысоких температурах ($700 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Содержание остаточных примесей в пленках нелегированного поликристаллического кремния $10^{18} \dots 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а удельное электросопротивление $10^4 \dots 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Это значение значительно превосходит удельное сопротивление нелегированного монокристаллического кремния, что можно объяснить влиянием границ между отдельными зернами.

Если под слой нелегированного монокристаллического кремния нанести слой его оксида SiO_2 , являющегося диэлектриком, то такую систему можно использовать для создания надежной диэлектрической изоляции между элементами интегральных микросхем.

2. Осаждение эпитаксиальных слоев монокристаллического кремния обычно производят в процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния:



Реакция протекает при температурах около $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в кварцевых реакторах. В качестве подложек используют монокристаллические пластины кремния, вырезанные из слитков и подвергнутые механической и химической полировке. Подложки расположены на графитовой подставке, нагреваемой токами высокой частоты (рис. 5.11).

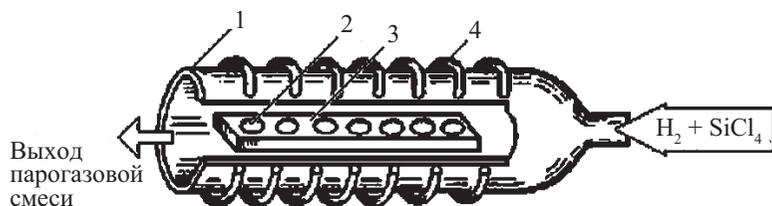


Рис. 5.11. Схема реактора для эпитаксиального наращивания кремния:

- 1 – корпус реактора; 2 – подложки; 3 – графитовая подставка;
4 – высокочастотный индуктор

Подложки предварительно протравливают в реакторе, добавляя пары хлороводорода в поток газа-носителя и получая, таким образом, неокисленную поверхность полупроводника. Скорость роста эпитак-

сиального слоя кремния в оптимальных режимах $15 \dots 20 \text{ нм/с}$. На практике используют слои толщиной от 2 до 20 мкм. Легирование слоев осуществляют из паров соединений, содержащих примесные элементы (например, PCl_3 , BBr_3 , AsH_3).

Часто эпитаксиальные слои кремния осаждают на монокристаллические диэлектрические подложки из кварца (SiO_2), сапфира (Al_2O_3), шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), оксида бериллия (BeO).

III. Получение кремниевых дискретных приборов. Они составляют значительную долю в общем объеме выпуска изделий из полупроводниковых материалов. Из кремния изготавливают большинство стабилитронов и тиристоров, выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и фотоэлементы.

Поскольку кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, приборы на его основе могут работать при более высоких температурах – до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, а на основе германия – до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Этот недостаток ограничивает области применения германия. На его основе германия выпускают как дискретные, так и планарные приборы различного назначения, в первую очередь, диоды и транзисторы. Наибольшее распространение имеют выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы.

Достаточно высокая подвижность носителей заряда германия дает возможность использовать его в датчиках Холла и других магниточувствительных приборах, а оптические свойства – для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счетчиков ядерных частиц.

Контрольные вопросы и задания

1. По каким признакам классифицируют полупроводниковые материалы?
2. Какие этапы развития прошла отрасль наибольшего применения полупроводников – электроника?
3. Что такое собственный полупроводник. Какими процессами в нем объясняется собственная электропроводность?

4. Какие полупроводники называются примесными?
5. Объясните принцип деления полупроводников на *n*-типа и *p*-типа.
6. Как изменяется проводимость собственных полупроводников с изменением температуры?
7. Где, согласно зонной теории, размещаются атомы донорной и акцепторной примесей?
8. Как электрические свойства германия и кремния связаны с шириной запрещенной зоны?
9. Опишите технологию получения кремния полупроводниковой чистоты.
10. Какими методами выращивают объемные монокристаллы полупроводниковых материалов?
11. Укажите основные направления применения кремния.
12. Как осаждают эпитаксиальных слоев монокристаллического и поликристаллического кремния?

6.1. Классификация диэлектрических материалов

По агрегатному состоянию диэлектрики делят на три группы: газообразные, жидкие и твердые.

По химическому составу – на органические и неорганические.

По строению диэлектрические материалы подразделяют на нейтральные (неполярные), дипольные (полярные) и ионные. Нейтральными являются диэлектрики, молекулы которых имеют симметричное строение, в них центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в отсутствие внешнего электрического поля совпадают и дипольный момент молекул равен нулю. Например, молекулы O_2 , CO_2 , полиэтилена. Полярные молекулы обладают дипольным моментом, т.к. центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Примером являются молекулы воды, аммиака, поливинилхлорида. Ионные диэлектрики состоят из молекул, имеющих ионное строение, например кварц, слюда, каменная соль и корунд (Al_2O_3).

По назначению диэлектрические материалы можно разделить на электроизоляционные материалы (пассивные) и активные диэлектрики. Пассивными считаются диэлектрики, сохраняющие стабильность электрических свойств при внешних энергетических воздействиях. Активные – диэлектрики, электрические свойства которых можно изменять с помощью внешних энергетических воздействий.

6.2. Поляризация диэлектриков

Основным процессом, возникающим в проводниковых и полупроводниковых материалах при воздействии внешнего электрического поля, является протекание тока. В диэлектрике главным процессом, происходящим под действием электрического поля, является поляризация. Под *поляризацией* понимают незначительное смещение или ориентация связанных зарядов в диэлектрике, приводящее к возникновению внутреннего электрического поля, направленного противоположно внешнему.

Существует два вида поляризации: мгновенная и замедленная. Виды мгновенной поляризации представлены на рис. 6.1.

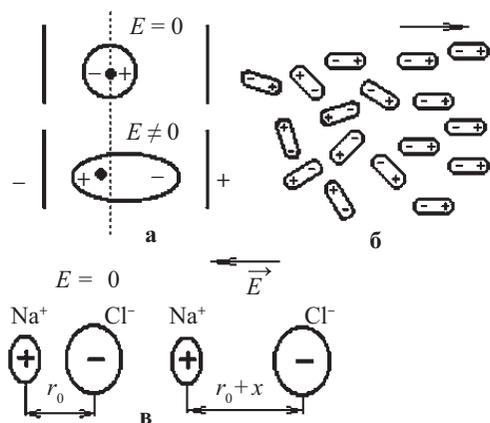


Рис. 6.1. Виды мгновенной поляризации: а – электронная; б – дипольная; в – ионная

Мгновенная поляризация характеризуется очень малым временем установления ($10^{-17} \dots 10^{-15}$ с), упругим смещением частиц и отсутствием рассеяния энергии в виде тепла. Мгновенная поляризация может быть: *электронной* – упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов, молекул и ионов (рис. 6.1а); *дипольной* – ориентация диполей по направлению внешнего электрического поля (рис. 6.1б) и *ионной* – упругим смещением ионов на расстояния, меньшие постоянной решетки (рис. 6.1в).

Диэлектрик, обладающий указанными видами поляризации, может быть представлен идеальным конденсатором без потерь. В таком конденсаторе ток опережает напряжение на 90° (рис. 6.2а).

Замедленная (ее называют также *тепловой* или *релаксационной*) поляризация имеет большой период установления, характеризуется неупругим смещением частиц и потерями энергии, приводящими к нагреву диэлектрика. При релаксационной поляризации наблюдается запаздывание в установлении равновесия частиц диэлектрика по отношению к внешнему электрическому полю.

Различают несколько видов замедленной поляризации. *Электронно-релаксационная* характерна для твердых материалов, имею-

щих дефекты в строении, например, анионные вакансии или примесные ионы, способные захватывать электроны. Этот вид поляризации имеет существенное значение для технических керамик на основе оксидов титана, циркония, ниобия, тантала.

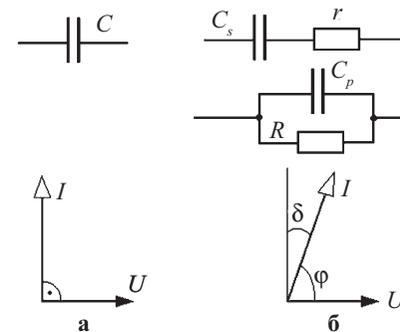


Рис. 6.2. Схема замещения диэлектрика без потерь (а) и с потерями (б)

Дипольно-релаксационная поляризация аналогична дипольной – так же происходит преимущественная ориентация диполей по направлению внешнего электрического поля. Отличие заключается в запаздывании (релаксации) относительно времени изменения электрического поля. При снятии электрического поля диполи не моментально возвращаются в исходное положение, а спустя некоторое время вследствие теплового колебания. Время, за которое поляризация уменьшается в e раз, т.е. приблизительно в 2,7 раза (e – основание натуральных логарифмов) называется *временем релаксации*. Такая поляризация присуща, например, полярным органическим или элементоорганическим полимерам, в которых под действием поля происходит определенное упорядочение полярных радикалов или более крупных частей макромолекул – сегментов.

Ионно-релаксационная поляризация характерна для диэлектриков с ионным типом строения кристаллической решетки, например, неорганические стекла, электротехнический фарфор, ситаллы, мусковит, микалекс. В них возможно существование слабо связанных с решеткой ионов, чаще находящихся в междоузлиях или вблизи структурных дефектов. В отсутствии внешнего электрического поля, они хаотически перемещаются в различных направлениях на расстояния,

превышающие размеры ионов, но не превышающие параметры решетки. Под действием электрического поля перемещение ионов становится упорядоченным и направленным в основном по направлению поля. Для перемещения ионов требуется определенное время, что и объясняет запаздывание поляризации.

Диэлектрик, обладающий релаксационными видами поляризации, в схеме замещения может быть представлен в виде последовательно или параллельно включенных идеального конденсатора и активного сопротивления (рис. 6.2б). В такой схеме ток опережает напряжение на угол φ меньше 90° . Угол, дополняющий угол φ до 90° обозначается δ и называется углом диэлектрических потерь. В технике принято использовать не сам угол δ , а безразмерную относительную величину – тангенс этого угла $\text{tg}\delta$ (тангенс дельта).

Помимо рассмотренных видов поляризации в диэлектрике могут наблюдаться следующие виды поляризации, связанные с потерей электрической энергии.

Миграционная (или структурная) поляризация обусловлена неоднородностью структуры диэлектрика, наличием включений и отдельных слоев, обладающих проводниковыми или полупроводниковыми свойствами.

Самопроизвольная (спонтанная) поляризация характерна для группы твердых диэлектриков с ионной структурой. Особенности их строения приводят к возникновению электрического момента в каждой элементарной кристаллической ячейке. Моменты группы соседних ячеек выстраиваются параллельно друг другу вследствие энергетической выгоды такого процесса и в диэлектриках возникают отдельные области (домены), обладающие электрическим моментом еще в отсутствии внешнего поля. Ориентация электрических моментов в разных доменах различная и результирующий момент равен нулю.

Под действием внешнего электрического поля происходит преимущественная ориентация моментов доменов в направлении поля, и возникает очень сильная поляризация диэлектрика. Вещества, обладающие самопроизвольной поляризацией, называются сегнетоэлектрики, т.к. у сегнетовой соли этот процесс ярко выражен и был обнаружен впервые.

Технические диэлектрики обладают, как правило, не одним, а одновременно несколькими видами поляризации.

Если процесс поляризации происходит без потерь энергии, то его характеризуют значением относительной диэлектрической проницаемости.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ – отношение емкости конденсатора с данным диэлектриком к емкости конденсатора тех же размеров с вакуумом между пластинами:

$$\epsilon = C / C_0,$$

где C – емкость конденсатора с данным диэлектриком; C_0 – емкость конденсатора с вакуумом.

Если поляризация сопровождается рассеиванием энергии, вызывающим нагрев диэлектрика, ее дополнительно характеризуют углом диэлектрических потерь δ или тангенсом этого угла $\text{tg}\delta$.

6.3. Электропроводность диэлектрических материалов

Если поместить диэлектрик в постоянное электрическое поле, в нем может наблюдаться протекание постоянного тока, названного током сквозной проводимости $I_{ск}$. Кроме того, в короткие промежутки времени после включения и выключения напряжения, в материале текут токи, вызванные различными видами поляризации. Сумма токов, вызванных различными видами поляризации, называется током абсорбции $I_{абс}$. У большинства диэлектриков время существования $I_{абс}$ не превышает долей секунды, но в некоторых случаях оно может достигать десятков секунд и больше (рис. 6.3).

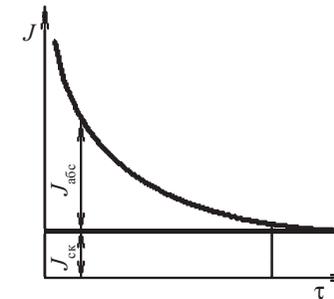


Рис. 6.3. Зависимость тока I в диэлектрике от времени воздействия τ постоянного электрического поля

Практически измерить поляризационные токи практически трудно, поэтому сопротивление изоляции обычно рассчитывают как частное от деления напряжения на величину тока, измеренную через 1 мин после включения напряжения.

При длительном нахождении твердых и жидких диэлектриков под напряжением сквозной ток через них с течением времени уменьшается или увеличивается. Если ток с течением времени уменьшается, то электропроводность материала была в большой степени обусловлена ионами посторонних примесей, которые нейтрализовались вблизи электродов и диэлектрик очистился. Увеличение тока со временем происходит в случае участия в нем зарядов, являющихся структурными элементами самого материала, и о протекании в диэлектрике необратимого процесса электрического старения, способного привести к разрушению диэлектрика, т.е. его пробоем.

Для оценки электропроводностей диэлектриков пользуются значениями удельного объемного сопротивления и удельного поверхностного сопротивления.

Удельное объемное сопротивление – это сопротивление куба диэлектрического материала с ребром единичной длины, если ток проходит через две его противоположные грани. Удельное объемное сопротивление плоского образца при однородном электрическом поле:

$$\rho_v = \frac{R_v S}{h},$$

где R_v – объемное сопротивление образца, Ом; S – площадь электрода, м²; h – толщина образца, м. В системе СИ удельное объемное сопротивление выражают в Ом·м.

Удельное поверхностное сопротивление – сопротивление квадрата диэлектрика со стороной единичной длины, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата:

$$\rho_s = \frac{R_s a}{b},$$

где R_s – поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной a , отстоящими друг от друга на расстоянии b . В системе СИ удельное поверхностное сопротивление измеряют в омах.

Полное сопротивление твердого диэлектрика рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{R_v R_s}{R_v + R_s}.$$

6.4. Пробой диэлектриков

Если напряженность электрического поля, в котором находится диэлектрик, превысит некоторое критическое значение, то материал теряет изоляционные свойства. Это явление называется пробоем диэлектрика.

Напряжение, при котором происходит пробой диэлектрического материала, называется пробивным, а соответствующее значение напряженности поля – *электрической прочностью* диэлектрика. Пробивное напряжение обозначается $U_{пр}$ и измеряется чаще всего в киловольтах.

Электрическая прочность определяется величиной пробивного напряжения, отнесенного к толщине диэлектрика h в месте пробоя:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{h}.$$

В системе СИ электрическая прочность выражается в вольтах, деленных на метры (В/м), практически же пользуются другой размерностью – киловольтами, деленными на миллиметры (кВ/мм) или на сантиметры (кВ/см).

Существует несколько теорий, описывающих механизм пробоя технических электроизоляционных жидкостей. В большинстве теорий (авторы Н.Н. Семенов и А.Ф. Вальтер, Эдлер) пробой жидких диэлектриков рассматривается как тепловой процесс, в результате которого в слое материала образуются газовые или паровые каналы. Паровая и газовая фазы в жидком диэлектрике возникают при нагреве его токами проводимости, повышенные значения которых наблюдаются в наиболее загрязненных частях диэлектрика. При критических значениях напряженности электрического поля в каналах начинает развиваться процесс ударной ионизации газа, завершающийся пробоем.

Пробой твердых диэлектриков представляет собой или чисто электрический процесс (электрическая форма пробоя), или тепловой

процесс (тепловая форма пробоя). В основе электрического пробоя лежат явления, в результате которых в твердых диэлектриках имеет место лавинное возрастание электронного тока, подобно тому, как это наблюдается в процессе ударной ионизации в газообразных диэлектриках.

Характерными признаками электрического пробоя твердых диэлектриков являются:

1. Независимость или очень слабая зависимость электрической прочности диэлектрика от температуры и длительности приложенного напряжения (до $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с).

2. Электрическая прочность твердого диэлектрика в однородном поле не зависит от толщины диэлектрика (до толщин $10^{-4} \dots 10^{-5}$ см).

3. Электрическая прочность твердых диэлектриков находится в сравнительно узких пределах: $10^6 \dots 10^7$ В/см; причем она больше, чем при тепловой форме пробоя.

4. Перед пробоем ток в твердом диэлектрике увеличивается по экспоненциальному закону, а непосредственно перед наступлением пробоя наблюдается скачкообразное возрастание тока.

5. При наличии неоднородного поля электрический пробой происходит в месте наибольшей напряженности поля (краевой эффект).

Тепловой пробой имеет место при повышенной проводимости твердых диэлектриков и больших диэлектрических потерях, а также при подогреве диэлектрика посторонними источниками тепла или при плохом теплоотводе.

Процесс теплового пробоя твердого диэлектрика состоит в следующем. Вследствие неоднородности состава отдельные части объема диэлектрика обладают повышенной проводимостью. Они представляют собой тонкие каналы, проходящие через всю толщину диэлектрика. Вследствие повышенной плотности тока в одном из таких каналов будут выделяться значительные количества тепла. Это повлечет за собой еще большее нарастание тока вследствие резкого уменьшения сопротивления этого участка в диэлектрике. Процесс нарастания тепла будет продолжаться до тех пор, пока не произойдет тепловое разрушение материала (расплавление, науглероживание) по всей его толщине – по ослабленному месту.

Характерными признаками теплового пробоя твердых диэлектриков являются:

1. Пробой наблюдается в месте наихудшего теплоотвода от диэлектрика в окружающую среду.

2. Пробивное напряжение диэлектрика снижается с повышением температуры окружающей среды.

3. Пробивное напряжение снижается с увеличением длительности приложенного напряжения.

4. Электрическая прочность уменьшается с увеличением толщины диэлектрика.

5. Электрическая прочность твердого диэлектрика уменьшается с ростом частоты приложенного переменного напряжения.

При пробое твердых диэлектриков часто наблюдаются случаи, когда до определенной температуры имеет место электрический пробой, а затем в связи с дополнительным нагревом диэлектрика наступает процесс теплового пробоя диэлектрика (рис. 6.4).

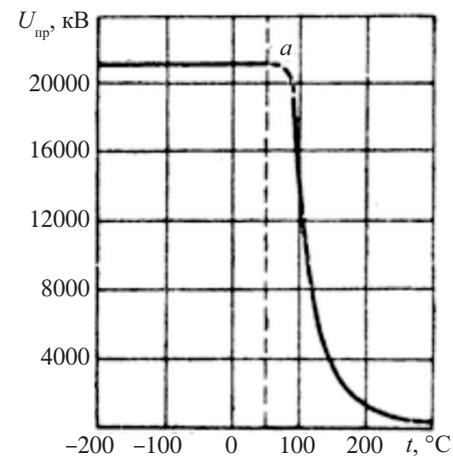


Рис. 6.4. Зависимость пробивного напряжения от температуры для электротехнического фарфора (а – точка перехода к тепловому пробую)

Аналогичный переход электрической формы пробоя в тепловую происходит в зависимости от времени выдержки твердого диэлектрика под напряжением.

6.5. Пассивные диэлектрики

6.5.1. Полимерные материалы

6.5.1.1. Особенности строения полимерных материалов

подавляющее большинство неметаллических электротехнических и конструкционных материалов являются полимерами.

Полимеры – высокомолекулярные химические соединения, состоящие из молекулярных звеньев (мономеров) одинакового строения.

Полимерные материалы можно классифицировать по следующим признакам.

1. По составу все полимеры делят на органические, элементоорганические и неорганические.

Органические полимеры, составляющие наиболее обширную группу соединений, состоят из атомов С, Н, О, N, S, Р и галогенов.

Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то она называется карбоцепными полимерами. Углеродные атомы соединены с атомами водорода или органическими радикалами.

Атомы других элементов, кроме углерода, присутствующие в основной цепи, существенно изменяют свойства полимеров. Так, атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, что приводит к повышению эластичности полимеров (например, волокон, пленок). Атомы фосфора и хлора в макромолекулах повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость (для герметиков, резин). Атомы фтора, даже в виде радикалов, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т. д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи атомы Si, Ti, Al и другие элементы, которые сочетаются с органическими радикалами. Органические радикалы придают материалу прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают теплоустойчивость. В природе таких соединений не встречается. Представителями этой группы является кремнийорганические соединения силиконы, разработанные советским ученым Андриановым. Строение этих

соединений имеет вид, показанный на рис. 6.5. Они содержат множество силоксановых функциональных групп Si–O.

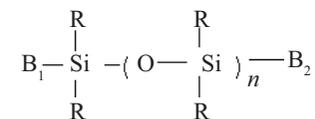


Рис. 6.5. Общая формула силиконов

Химическая связь O–Si обеспечивает высокую теплостойкость кремнийорганических смол, каучуков, хотя их упругость и эластичность меньше чем у органических материалов. Они обладают термостойкостью от –100 до 400 °С, высокой эластичностью и химической стойкостью.

Применяют для изготовления гибких теплоустойчивых электроизоляционных и влагостойких покрытий, в электротехнике, радиотехнике, электронике, для производства смазок, полимеров, резин, каучуков, кремнийорганических жидкостей и эмульсий. Например, силоксановыми красками покрывают взлетно-посадочные полосы и корабли. Безопасны для человека, используют в аппаратах искусственного сердца и почки.

К неорганическим полимерам относятся силикатные стекла, керамика, слюда, асбест, графит. Они не содержат атомов углерода за исключением графита. Их основой являются оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и других элементов.

2. По происхождению полимеры подразделяют на природные и синтетические.

К полимерам, встречающимся в природе, относят органические материалы: натуральный каучук, целлюлоза, древесина, смолы (янтарь, канифоль), хлопок, шерсть, лен и неорганические: слюда, асбест, природный графит. Однако ведущее место занимают синтетические полимеры, получаемые из различных видов сырья (каменный уголь, нефтепродукты, природный газ и другие) путем его переработки на химическом предприятии методами полимеризации или поликонденсации или в результате реакции присоединения.

3. По строению различают следующие типы полимерных структур: линейную, линейно-разветвленную, лестничную и пространственную (сетчатую).

Полимеры с линейной структурой представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 6.6а). Они характеризуются высокой прочностью вдоль цепи (ковалентные связи) и слабыми межмолекулярными связями между цепями, что обеспечивает макромолекуле гибкость. Гибкость приводит к высокой эластичности материала, отсутствию хрупкости в твердом состоянии, способности размягчаться при нагревании, а при охлаждении вновь затвердевать. Многие полимеры с линейной структурой обладают свойством растворяться в различных растворах. Они являются наиболее подходящими для получения волокон и пленок, например, полиэтилен, полиамид и другие материалы.

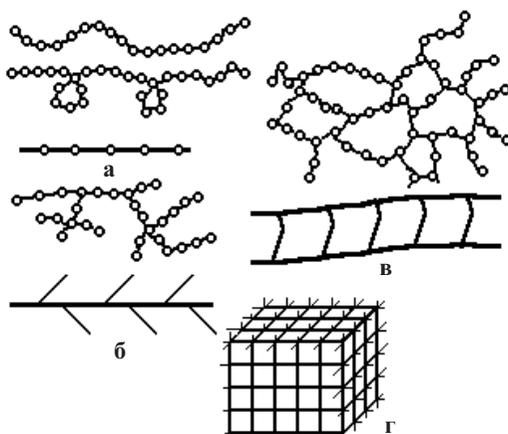


Рис. 6.6. Типы структур полимеров:

а – линейная; б – линейно-разветвленная; в – лестничная; г - пространственная

Полимеры с линейно-разветвленной структурой помимо боковой цепи имеют боковые ответвления (рис. 6.6б). Ответвления препятствуют сближению макромолекул, их плотной упаковке, что предопределяет меньшую прочность и повышенную плавкость и растворимость (полипропилен, полиизобутан).

Молекула полимера с лестничной структурой (рис. 6.6в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Разрыв связей при разрушении макромолекул будет происходить не менее чем в двух местах линейных участков по закону случая, поэтому нужно приложить большую силу для их разрушения. Поэтому полимеры с лест-

ничной структурой, к которым относятся, например, кремнийорганические полимеры, характеризуются повышенной термостойкостью, жесткостью, нерастворимостью в органических растворителях.

Пространственные или сетчатые полимеры (рис. 6.6г) образуются при соединении макромолекулы между собой в поперечном направлении прочными химическими связями, непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различной плотностью. Редкосетчатые полимеры теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (например, мягкие резины). Густо-сетчатые (пространственные) полимеры отличаются твердостью, повышенной термостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов.

4. По фазовому составу полимеры делят на аморфные и кристаллические.

Результаты рентгенографических и электронно-микроскопических исследований показали, что макромолекулы в полимерах, как правило, расположены не хаотично, а имеют упорядоченное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют надмолекулярными.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных параллельно друг относительно друга. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами в аморфных полимерах. Пачки могут иметь достаточно правильные геометрические формы: пластинчатые; сферолитные, фибриллярные (рис. 6.7).

Таким образом, в аморфных полимерах существуют упорядоченные участки, в которых наблюдается ближний порядок в расположении элементов. Эти участки термодинамически неустойчивы, имеют флуктуационный характер, могут многократно разрушаться и вновь возникать (по строению они близки к жидкостям).

Аморфные полимеры могут быть построены также из свернутых в клубки цепей, так называемых глобул. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение

по границам зерен). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейное образование, способствующее повышению механических свойств.

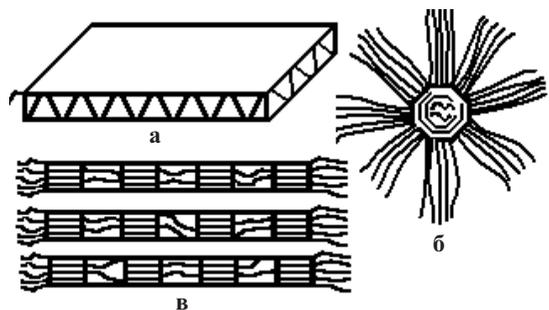


Рис. 6.7. Надмолекулярные структуры аморфных полимеров:
а – пластинчатая; б – сферолитная, в – фибриллярная

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях, обычно в определенном интервале температур, возможен фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов. Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота пачки на 180° . Затем лента, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, образуют пластины. Эти пластины наслаиваются, образуя правильные кристаллы (рис. 6.8).

Когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, образуются сферолиты (рис. 6.8д). Они состоят из лепестков, образованных последовательным чередованием кристаллических и аморфных участков. Сферолиты наиболее распространены в полимерах, их размеры могут быть от десятых долей микрона до нескольких миллиметров.

В реальных полимерах структура обычно двухзначная, когда наряду с кристаллической фазой имеется и аморфная. Кристаллическая фаза способствует повышению твердости полимеров, прочности, модуля упругости и других механических характеристик, одновременно снижая гибкость молекул. Аморфная фаза уменьшает жесткость, делает полимер более эластичным, т.е. способным к большим обратимым деформациям.

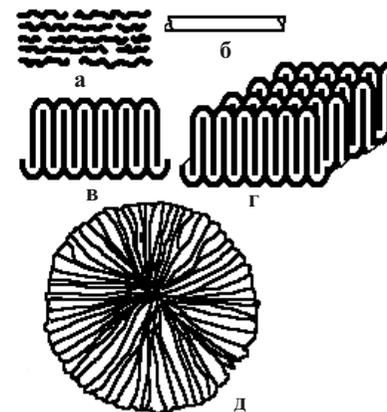


Рис. 6.8. Этапы процесса кристаллизации полимера:
а – схема пачки макромолекул; б – выпрямленная пачка; в – лента; г – пластина (ламель), составленная из лент; д – схематическое изображение сферолита

Отношение объема всех кристаллических областей к общему объему полимера называют степенью кристалличности (например, у линейного полиэтилена она $75 \dots 80 \%$, у разветвленного 60%).

5. Все полимеры по отношению к нагреванию делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим, т.е. материал не претерпевает химических превращений. Структура макромолекул таких полимеров линейная или разветвленная. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полиамид и прочие.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются, затем, вследствие протекания химических реакций, затвердевают. Образуется пространственная структура и в дальнейшем они остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называется термостабильным. Последующий нагрев не размягчает их и может привести к разложению, т.е. готовый термореактопласт не может подвергаться повторной переработке. К термореактивным полимерам относятся фенол-формальдегидная, кремнийорганическая и другие смолы.

6.5.1.2. Релаксационные свойства полимеров

Многие свойства полимера обусловлены частично замедленной реакцией материала на внешние воздействия. Это связано с особенностями внутреннего строения полимеров. Большой размер макромолекул и различные связи, возникающие между отдельными молекулами, приводят к замедленности их перемещения и малой скорости релаксационных явлений.

Релаксационные явления в полимерах – это изменение состояния полимерных тел во времени, обусловленные установлением в них термодинамического равновесия.

С точки зрения термодинамики релаксация – процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное; самопроизвольный процесс, так как в состоянии равновесия системе отвечает минимум свободной энергии.

Если на систему не воздействовать, то она находится в состоянии равновесия. При изменении внешних условий, например, в результате механического воздействия система самопроизвольно начинает переходить в новое состояние равновесия, которое возможно в изменившихся условиях. Процесс перехода в новое равновесное состояние – это процесс, происходящий во времени.

Релаксационные процессы делятся на быстрые и медленные. К быстрым относятся процессы изменения конформаций (распрямление и раскручивание цепей), оно составляет менее 1 с ($10^{-4} \dots 10^{-6}$), к медленным – перемещение пачек, макромолекул и других надмолекулярных структур (сутки и месяцы).

Скорость перехода из неравновесного состояния в равновесное называется скоростью релаксации. Скорость процессов релаксации возрастает с повышением температуры. Время перехода из неравновесного состояния в равновесное – называется временем релаксации.

Если образец эластомера (резины) подвергнуть обратимому растяжению (растянуть и освободить из зажимов), то он восстановит свою первоначальную форму не мгновенно, а по истечении некоторого периода времени, когда макромолекулы в результате теплового движения сегментов вновь примут клубкообразную форму.

Особенности строения макромолекул полимеров обуславливают зависимость их механических свойств от продолжительности действия и скорости приложения нагрузки. Действующая на полимер нагрузка вызывает в его структуре изменения, связанные с распрямлением, раскручиванием макромолекул, взаимным перемещением макромолекул. В результате полимер переводится в неравновесное, термодинамически неустойчивое состояние. На переход из неравновесного состояния к равновесному (т.е. релаксацию) требуется время от нескольких долей секунды (10^{-4} с) до нескольких суток, а в ряде случаев и месяцев.

Практическое значение имеют случаи релаксации напряжений при неизменном относительном удлинении и ползучесть при статическом нагружении. При мгновенном деформировании образца на определенную величину и поддержании ее постоянной в структуре полимера имеет место перестройка и в результате наблюдается постепенное падение напряжения. В полимере с линейной структурой макромолекулы перемещаются друг относительно друга, и по истечении некоторого времени напряжение снижается до нуля (рис. 6.9).

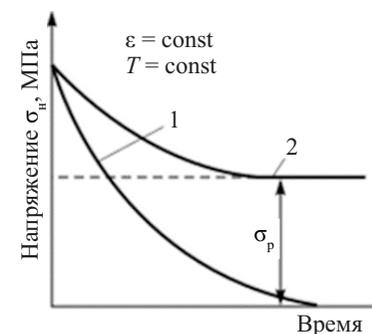


Рис. 6.9. Релаксация напряжений в линейном (1) и сетчатом (2) полимерах

В полимерах с сетчатой структурой наличие химических связей между макромолекулами не допускает их взаимного смещения. Процесс релаксации не нарушает межмолекулярные связи, и напряжение стремится к равновесному значению σ_p , а не к нулю.

Изменение деформации во времени при постоянном напряжении представлено на рис. 6.10. В линейном и сетчатом полимерах под действием приложенного напряжения мгновенно развивается упругая

деформация ($\epsilon_{упр}$, участок OA). Затем в результате разворачивания макромолекул и перехода их от свернутых к вытянутым конформациям начинает развиваться высокоэластическая деформация ($\epsilon_{вэ}$).

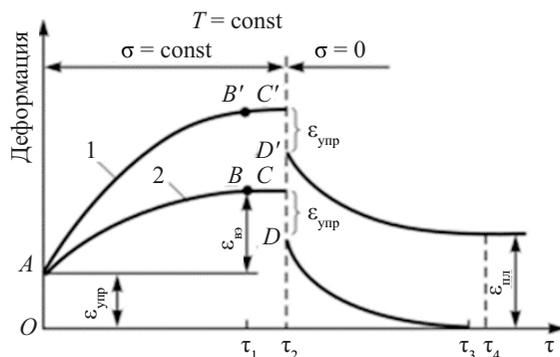


Рис. 6.10. Зависимость деформации от времени для растянутых линейного (1) и сетчатого (2) полимеров

В сетчатых полимерах через время τ_1 , определяемое температурой, устанавливается предельная деформация, зависящая от степени сшивки макромолекул. Линейные полимеры по истечении времени τ_1 продолжают деформироваться. После снятия нагрузки (время τ_2) упругая деформация (OA , CD и CD') снимается полностью, а высокоэластическая деформация релаксирует в сетчатых полимерах до нуля (время τ_3). В линейных полимерах пластическая деформация остается (время τ_4), поскольку в них имеет место процесс вязкого необратимого течения.

Время релаксации ($\tau_3 - \tau_2$ и $\tau_4 - \tau_2$) для разных полимеров зависит экспоненциально от температуры и может быть определено по уравнению:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{акт}}{kT}\right),$$

где $E_{акт}$ – энергия активации процесса релаксации; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Релаксационные процессы в полимерах усложняются в реальных условиях их эксплуатации в результате сшивки, деструкции, старения и других процессов, изменяющих структуру полимера.

6.5.1.3. Старение полимеров

Все полимерные материалы подвержены в той или иной степени старению. Под **старением** понимается самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Реакции, происходящие при старении полимеров, могут протекать по радикальному, ионному, и редко – по молекулярному механизмам. Радикальные процессы развиваются при эксплуатации полимеров и естественных атмосферных условиях и в космосе, при действии радиации.

Главная причина старения полимеров – окисление их молекулярным кислородом, которое особенно быстро протекает при повышенных температурах, например, при переработке полимерных материалов. Окисление часто ускоряется и облегчается светом, примесями металлов переменной валентности, которые могут присутствовать в полимере из-за коррозии аппаратуры или неполного удаления катализатора из него после окончания синтеза.

Преимущественное протекание при старении полимеров цепных реакций деструкции или структурирования зависит от химического строения цепей. **Деструкцией** называют процесс, протекающий в полимерном материале с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и приводящий к уменьшению степени полимеризации и (или) числа поперечных химических связей. Как правило, виниловые полимеры склонны к деструкции, некоторые диеновые полимеры – к **структурированию**, т.е. сшиванию макромолекул, образованию поперечных химических связей между макромолекулами.

Во всех видах старения деструкция макромолекул происходит тогда, когда в некоторых частях цепей сосредотачивается энергия, превосходящая энергию простой С–С-связи. Это приводит к превращению макромолекулы в макрорадикал.

6.5.1.4. Термомеханические свойства полимеров

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в различных **физических состояниях**: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние – твердое, атомы, входящие в состав молекулярной цепи, совершают колебательные движения около положения равновесия, движения звеньев и перемещения макромолекул не происходит. При малых нагрузках наблюдаются лишь небольшие упругие деформации. Это полностью обратимая деформация.

Высокоэластическое состояние характеризуется способностью материала к большим обратимым изменениям формы при небольших нагрузках – колеблются звенья и макромолекула приобретает способность изгибаться.

Вязкотекучее состояние напоминает жидкость, но отличается от нее очень большой вязкостью, колеблется вся макромолекула.

Характер перехода из одного состояния в другое зависит от химического строения полимера и его структуры. Различные физические состояния полимеров обнаруживаются при изменении его деформации с температурой. Графическая зависимость деформации, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, от температуры называется **термомеханической кривой** (рис. 6.11), а метод их получения – термомеханическим анализом.

На кривых можно выделить три участка, соответствующих трем физическим состояниям (рис. 6.11а). В области *A* полимер находится в твердом аморфном стеклообразном состоянии. Атомы и молекулы полимера, имеющего температуру, меньшую *температуры стеклования* t_c , совершают только тепловые колебательные движения около своих равновесных положений. Материалу при деформировании присущи упругие свойства. При температуре ниже *температуры хрупкости* t_{xp} полимер становится хрупким и его разрушение связано с разрывом химических связей в макромолекуле.

Повышение температуры полимера выше t_c увеличивает в нем частоту тепловых колебаний атомов, и отдельные сегменты макромолекул перемещаются, скрученные участки макромолекул выпрямляются. Макромолекулы ориентируются в направлении действия приложенного напряжения. Материал деформируется упруго. После снятия нагрузки макромолекулы под действием сил межмолекулярного взаимодействия принимают первоначальную форму. Материал находится в высокоэластическом состоянии. Для полимеров, например ре-

зины, находящихся в высокоэластическом состоянии, величина обратимой деформации может достигать 500...800 %. Вблизи температуры *текучести* t_T возможна и пластическая деформация.

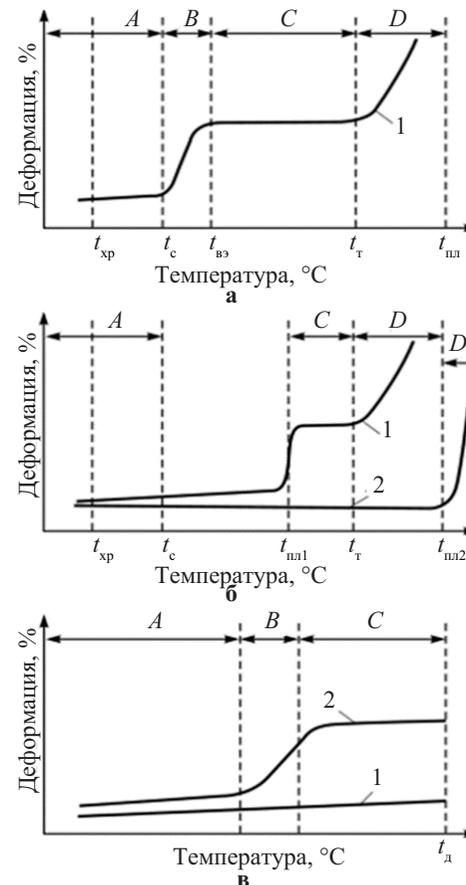


Рис. 6.11. Термомеханические кривые:

а – некристаллический линейный полимер; б – кристаллизующийся полимер с различными температурами плавления кристаллической составляющей ($1 - t_c < t_{пл} < t_T$; $2 - t_T < t_{пл}$); в – сетчатый (1) и редкосетчатый (2) полимеры

При температуре выше материал переходит в вязкотекучее состояние. Отдельные звенья (сегменты) макромолекул постепенно поворачиваются, и целые макромолекулы получают подвижность. Полимер переходит в вязкотекучее состояние. В этом состоянии полимеры перерабатывают в изделия.

Вид термомеханических кривых полимеров зависит от степени их кристалличности, температуры кристаллизации и степени сшитости макромолекул.

Полимеры с кристаллической составляющей в структуре сохраняют твердость до температуры плавления $t_{пл}$ кристаллической составляющей (рис. 6.11б). В этом случае полимер имеет суженную область C , если его температура плавления лежит в интервале между температурами стеклования и текучести $t_c < t_{пл} < t_T$ (кривая 1).

В полимере же, у которого $t_T < t_{пл}$ (кривая 2), область C отсутствует, и он из твердого состояния переходит в вязкотекучее.

Термомеханические кривые полимеров с сетчатой структурой (рис. 6.11в) не имеют ни области C , ни области D и, таким образом, не переходя в вязкотекучее состояние, подвергаются тепловому разложению – деструкции (при температуре t_d). В редкосетчатых полимерах иногда наблюдают высокоэластическое состояние (кривая 2).

Детали из полимерных материалов со стеклообразной структурой надежно работают в силовых конструкциях в диапазоне температур от $t_{кр}$ до t_c . Важно, чтобы полимер имел температуру $t_{кр}$ пониженную, а температуру t_c повышенную. Резиновой промышленности необходимы полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии (эластомеры), сохраняющие свои специфические свойства в широком диапазоне температур. Процессы переработки полимеров происходят главным образом в области вязкотекучего состояния.

Таким образом, данные термомеханического анализа могут быть использованы для оценки технологических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Во всех трех физических состояниях полимер может находиться только в том случае, если его молекулярная масса достаточно велика. Если молекулярная масса мала, он из стеклообразного состояния переходит непосредственно в вязкотекучее. На рис. 6.12 это полимеры с молекулярными массами от M_1 до M_4 .

Начиная с некоторого, характерного для данного вещества, значения молекулярной массы возникает высокоэластическое состояние, которое занимает тем больший интервал температур $t_c - t_T$, чем больше молекулярный вес полимера.

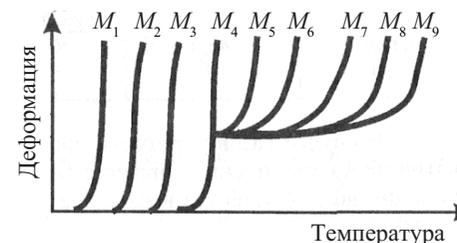


Рис. 6.12. Термомеханические кривые линейного полимера в зависимости от его молекулярного веса

Температура текучести полимера возрастает с увеличением молекулярной массы, так как течение и есть перемещение отдельных макромолекул относительно друг друга.

Температуры стеклования полимеров изменяются в широких пределах. Наименьшая температура стеклования составляет $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такой морозоустойчивостью обладает полидиметилсилоксан. В области высоких температур реально достигнутая температура стеклования $500\text{...}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основное влияние на t_c оказывает химическое строение полимеров. Зная химическое строение повторяющегося звена полимера можно рассчитать его температуру стеклования на основе принципа аддитивности.

Принцип аддитивности означает, что большое количество характеристик, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования вкладов атомов, групп или связей.

6.5.2. Органические полимеры

6.5.2.1. Основные термопласты

Полиэтилен

Химическая формула $(C_2H_4)_n$. Структурная формула на рис. 6.13.

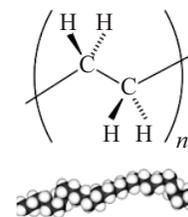


Рис. 6.13. Структурная формула полиэтилена



PE-HD – международный знак вторичной переработки для полиэтилена высокой плотности.



PE-LD – международный знак вторичной переработки для полиэтилена низкой плотности.

Основные физические свойства полиэтилена:

- слабая влаго- и паропроницаемость, проницаем для кислорода и углекислого газа;
- прозрачность;
- малый коэффициент трения;
- эластичность в интервале от -70 до $+100$ °С;
- легкая переработка всеми пригодными для термопластов методами;
- не проводит электричество;
- низкая степень адгезии;
- хорошая свариваемость;
- небольшой удельный вес (легче воды).

Полиэтилен имеет плотность 1 г/см^3 в кристаллических областях и $0,86 \text{ г/см}^3$ в аморфных областях. В зависимости от его плотности, плавится при температурах в диапазоне $105...135$ °С. Физические свойства полиэтилена определяются его химической структурой.

Линейный характер макромолекулы и ее высокая степень симметричности обуславливают малые (меньше, чем в каком-либо другом полимере) межмолекулярные силы, высокую гибкость цепи и высокую подвижность звеньев. Поэтому в аморфном состоянии полиэтилен имеет низкую температуру стеклования (-80 °С).

Разные типы материала производят из одинакового мономера, но продукция отличается по эксплуатационным качествам и целевому назначению. Это объясняется неодинаковым строением молекул и разным характером их взаимодействия.

Разновидности полиэтилена:

- линейный;
- нелинейный (разветвленный).

В первом случае мономеры образуют линейные цепи, имеют степень полимеризации от 5000, отличаются отсутствием боковых ответвлений от основной цепи. Нелинейный полиэтилен характеризуется наличием многочисленных боковых цепей, хаотично присоединенных к основной цепи. Такое разветвление полимерной цепи возникает в процессе полимеризации из-за разных условий проведения реакции. Именно степень разветвленности влияет на такие показатели полимера, как плотность, температура плавления и степень кристалличности. Так, полиэтилен высокого давления имеет до 25 ответвлений на 1000 атомов углерода основной цепи, тогда как этот показатель обычно равен 3...5 ответвлений.

Исходя из условий полимеризации, выделяют следующие виды полиэтилена.

1. Полиэтилен высокого давления или низкой плотности, который получают в процессе радикальной полимеризации при воздействии давления в $150...300$ атм и температуры примерно в $200...300$ °С. В результате макромолекулы материала приобретают разветвленное строение, что служит причиной низкой плотности полиэтилена, то есть макромолекулы менее плотно упакованы. Продукт получают в автоклавном или трубчатом реакторах. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес $80\ 000...500\ 000$ и степень кристалличности $50...60$ %. Жидкий продукт впоследствии гранулируют. Реакция идет в расплаве.

2. Полиэтилен среднего давления является результатом реакции в среде разбавителя при давлении в $3...4$ атм и температуре $125...150$ °С на металлооксидных катализаторах. Продукт выпадает из раствора в виде хлопьев. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес $300\ 000...400\ 000$, степень кристалличности $80...90$ %.

3. Полиэтилен низкого давления или высокой плотности. Материал производят с помощью полимеризации в среде органического растворителя при давлении примерно $0,1...2$ атм и температуре менее 80 °С. Катализаторами реакции являются металлоорганические комплексы, то есть катализаторы Циглера-Натта (например, смесь TiCl_4 и

AlR₃). Процесс осуществляется по ионному механизму. Полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 80 000...300 000, степень кристалличности 75...85 %.

Следует иметь в виду, что названия «полиэтилен низкого давления», «среднего давления», «высокой плотности» и т. д. имеют чисто риторическое значение. Так, полиэтилен, получаемый по второму и третьему методам, имеет одинаковую плотность и молекулярный вес. Давление в процессе полимеризации при так называемых низком и среднем давлениях в ряде случаев одно и то же.

Полипропилен

Химическая формула (C₃H₆)_n. Структурная формула на рис. 6.14.

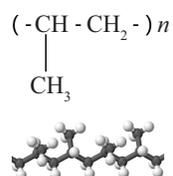


Рис. 6.14. Структурная формула полипропилена



— международный знак вторичной переработки.

Термопластичный полимер, второй по распространенности товарный пластик после этилена. В отличие от полиэтилена, полипропилен менее плотный (плотность 0,91 г/см³, что является наименьшим значением вообще для всех органических полимеров), более твердый (стойк к истиранию), более термостойкий (начинает размягчаться при 140 °С, температура плавления 175 °С), почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (чувствительность понижается при введении стабилизаторов).

Поведение полипропилена при растяжении еще в большей степени, чем полиэтилена, зависит от скорости приложения нагрузки и от температуры. Чем ниже скорость растяжения полипропилена, тем выше значение показателей механических свойств. При высоких скоростях растяжения разрушающее напряжение при растяжении полипропилена значительно ниже его предела текучести при растяжении.

Одним из существенных недостатков полипропилена является его невысокая морозостойкость (–30 °С).

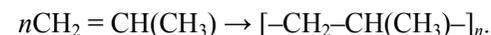
Факторы, определяющие стабильные темпы роста выпуска полипропиленовых материалов, заключаются в ряде их преимуществ перед другими полимерами:

- низкая себестоимость;
- высокие функциональные свойства;
- универсальность применения;
- возможность получения на основе полипропилена множества модифицированных материалов;
- технологичность переработки и утилизации материала;
- безопасность: он не оказывает негативного химического или токсического воздействия на организм человека.

Исходным сырьем для производства полипропилена является **пропилен**.

Пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных углеводородов. Выделенная пропиленовая фракция, содержащая около 80 % пропилена, подвергается дополнительной ректификации; в результате получают пропилен 98...99%-й концентрации.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера-Натта:



Параметры, необходимые для получения полипропилена близки к тем, при которых получают полиэтилен низкого давления. При этом в зависимости от конкретного катализатора может получаться любой тип полимера или их смеси.

Полипропилен выпускается в виде порошка белого цвета или гранул с насыпной плотностью 0,4...0,5 г/см³. Полипропилен выпускается стабилизированным, окрашенным и неокрашенным.

Фторопласт (Политетрафторэтилен, Тефлон)

Химическая формула (C₂F₄)_n. Структурная формула на рис. 6.15.

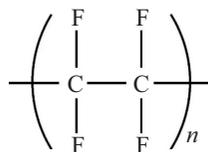


Рис. 6.15. Структурная формула политетрафторэтилена

Слово «Тефлон» является зарегистрированным товарным знаком компании Chemours (компания корпорации DuPont). Непатентованное название вещества – «политетрафторэтилен» или «фторополимер». В СССР и России традиционное техническое название этого материала – **фторопласт-4**.

Политетрафторэтилен был случайно синтезирован в апреле 1938 г. 27-летним сотрудником компании Kinetic Chemicals Роем Планкеттом. В процессе исследований Планкетт, оставив баллоны с закачанным в них под высоким давлением тетрафторэтиленом в сухом льду, обнаружил вместо газа в одних баллонах белый парафиноподобный порошок, а в других пленку. Следовательно, находившийся под давлением тетрафторэтилен полимеризовался при низкой температуре.

Новый материал оказался одним из самых химически инертных твердых веществ – первооткрывателю не удалось растворить его в холодной и горячей воде, ацетоне, простых эфирах, кислотах и спиртах. Выяснилось, что по химической стойкости он превосходит все известные материалы, включая золото и платину. Разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов (Na, K, Li) и элементарного фтора.

Политетрафторэтилен также обладал новыми уникальными на тот момент физическими свойствами – он не обугливается и не плавится под нагретым паяльником, не набухает (не впитывает жидкости), не гниет, не плесневеет, не разрушается под прямыми солнечными лучами. Он также обладает уникальными фрикционными свойствами, это очень скользкий материал.

Технологию промышленного получения политетрафторэтилена Планкетт с коллегами разрабатывали следующий год, а в 1945 г. DuPont зарегистрировала для него торговую марку «Тефлон». Первое практическое применение политетрафторэтилен получил в Манхэт-

тенском проекте (кодовое название программы США по разработке ядерного оружия). Тефлоновые прокладки были использованы в установке газодиффузного разделения изотопов урана, где прокладки из других материалов оказались проницаемыми для агрессивного тетрафторида урана.

Когда DuPont проводила тестирование тефлона для разных применений, французский инженер Марк Грегуар раздобыл небольшое его количество, намереваясь использовать его в рыболовных снастях (чтобы они меньше запутывались и с целью облегчить их распутывание). Однако его жена попросила у него покрыть этим скользким материалом кухонную сковородку. Результат оказался настолько удачным, что Грегуар запатентовал антипригарную посуду в 1954 г. и создал завод по ее производству в 1956 г. Свою посуду Грегуары назвали Tefal – составили название из первых слогов слов teflon и aluminium.

В дальнейшем Тефлон нашел широчайшее применение. Из него делают водопроводные трубы и клапаны, он используется в лаке для ногтей, в тканях (например, его нити содержит Гортекс), в кардиостимуляторах, зубных и внутренних протезах, хирургических шовных нитях, в печатных платах, кабелях, космических костюмах и многих других промышленных изделиях.

К 1994 г. путем радиоактивного облучения был получен и изучен «сшитый политетрафторэтилен» (cross-linked PTFE). Новый материал обладает устойчивостью к радиации и к воздействию высокой температуры.

Физические свойства. Тефлон – белое, в тонком слое прозрачное вещество, по виду напоминающее парафин или полиэтилен. Плотность от 2,18 до 2,21 г/см³. Обладает высокой тепло- и морозостойкостью, остается гибким и эластичным при температурах от –70 до +270 °С, прекрасный изоляционный материал. Тефлон обладает очень низкими поверхностным натяжением и адгезией и не смачивается ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей.

Фторопласт – мягкий и текучий материал, поэтому имеет ограниченное применение в нагруженных конструкциях. Обладает очень низкой адгезией.

DuPont указывает температуру начала плавления согласно стандарту ASTM D3418 для разных типов тефлона от 260 до 327 °С.

6.5.2.2. Основные терморектопласты

Вспомним, что одним из основополагающих разделений полимеров на типы является их деление на реактопласты и термопласты. Если термопласты являются многократно перерабатываемыми полимерами, которые легко плавятся при повышении температуры, принимают заданную форму, застывают, а потом могут быть вновь расплавлены, то реактопласты – полимеры другой природы.

Реактопласты (терморективные полимеры или терморектопласты), при нагреве подобно термопластам могут переходить в вязкотекучее состояние (плавиться). Но они не способны переходить из одного фазового состояния в другое многократно. При нагревании в массе терморективного полимера происходят химические взаимодействия между макромолекулами, которые приводят к образованию трехмерной жесткой структуры сшитого полимера. Такие реакции являются необратимыми, сшитые терморективные полимеры при дальнейшем повышении температуры могут разрушиться (деструктурировать по одному из механизмов), но неспособны к плавлению.

Если среди термопластичных полимеров можно встретить такие известные материалы, как полиэтилен, полипропилен, ПВХ, полистирол, ПЭТ и так далее, то реактопласты сейчас менее известны. Этот факт особенно любопытен ввиду того, что в середине XX в. терморективные полимеры применялись более широко, чем термопластичные пластики. Даже в 1980-е и 1990-е годы на кафедрах переработки пластмасс большее время уделяли композициям на основе отверждаемых смол, их модификациям и получению изделий из них. Этот факт обусловлен тем, что, хотя важнейшие термопласты были получены очень давно (многим уже более 100 лет), но марок с ценными, прежде всего прочностными качествами долгое время не существовало.

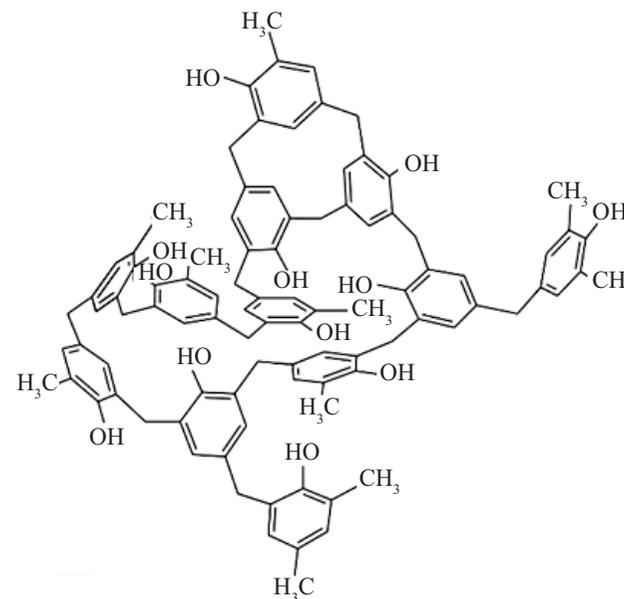
Самыми широко используемыми в электротехнике являются реактопласты на основе полиэфирных, фенолформальдегидные, эпоксидных, аминокальдегидных и карбамидных смол.

Фенолформальдегидные смолы

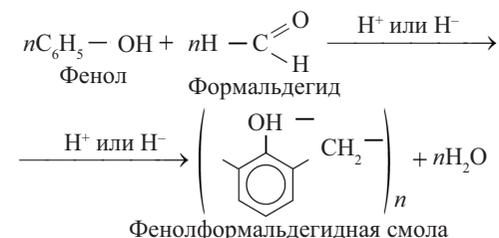
Фенолформальдегидные смолы представляют собой жидкие или твердые продукты поликонденсации фенола или его гомологов с формальдегидом в присутствии катализаторов кислотного (соляная HCl, серная H₂SO₄, щавелевая H₂C₂O₄ и другие кислоты) и щелочного (аммиак NH₃, гидрат аммиака NH₄OH гидроксид натрия NaOH, гидроксид бария Ba(OH)₂) типа.

Молекулярная формула $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$.

Пример структурной формулы смолы:



Реакция получения смолы выражается уравнением:



В зависимости от природы в соотношения компонентов, а также от применяемого катализатора фенолоформальдегидные смолы делят

на два вида: термопластичные или новолачные смолы и терморезольные или резольные.

Резольные смолы представляют собой терморезактивные полимеры, которые при нагревании подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления. При этом происходит необратимое изменение свойств в результате сшивания молекулярных цепей поперечными связями. Смола отверждается и переходит из расплавленного состояния в твердое. Температура отверждения может быть, как высокой (80...160 °С) при горячем отверждении, так и низкой – при холодном отверждении. Отверждение происходит за счет взаимодействия функциональных групп самого материала или при помощи отвердителей, аналогичных применяемым для новолачных смол.

Резольные смолы отверждаются также при длительном хранении даже при обычной температуре.

Различают три стадии конденсации или три типа резольных смол:

- А (резол) – смесь низкомолекулярных соединений продуктов реакции поликонденсации;
- В (резитол) – смесь резольной смолы и высокомолекулярных неплавких и нерастворимых соединений;
- С (резит) – смола, состоящая в основном из трехмерных высокомолекулярных соединений.

В начальном состоянии (стадия А) резольные смолы разделяются на твердые и жидкие. Твердые («сухие смолы») представляют собой твердые хрупкие вещества от светло-желтого до красноватого цвета в зависимости от применяемого катализатора и по внешнему виду мало отличаются от новолачных смол.

При нагревании или длительном хранении резол переходит в стадию В (резитол), а затем в стадию С (резит). Резитол нерастворим в растворителях, а только набухает в них, не плавится, но размягчается при нагревании. Резит представляет собой твердое вещество цветом от светло-желтого до вишневого или коричневого. Резит не плавится и не размягчается при нагревании, нерастворим и не набухает в растворителях.

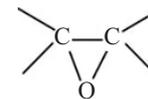
Для направленного изменения свойств фенолоформальдегидных смол используют метод химической модификации. Для этого в реакцию при их получении вводят компоненты, способные взаимодействовать с фенолом и формальдегидом.

В чистом виде синтетические смолы практически не используются, а применяются в качестве основы композиций, в состав которых входят различные добавки, такие как наполнители, разбавители, загустители, отвердители. Такие композиции называются пластмассами.

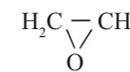
Введение добавок позволяет в широких пределах регулировать технологические свойства композиций и эксплуатационные свойства получаемых из них изделий. Однако во многом свойства композиции определяются свойствами синтетической смолы. От выбора смолы также зависит выбор технологии и параметров формования изделий из композиции.

Эпоксидные смолы

Эпоксидные полимеры получили свое название по эпоксидным группам



входящим в молекулу полимера. Простейшее эпоксидное соединение – оксид этилена



который обладает большой реакционной способностью. Полифункциональные эпоксидные соединения стали известны сравнительно недавно. Эпоксидную смолу получают поликонденсацией эпихлоргидрина с различными органическими соединениями: от фенола до пищевых масел, скажем, соевого (например, в Казахстане разработана технология получения из отходов кожевенного производства, такой способ носит название «эпоксидирование»).

Исходным сырьем для синтеза эпоксидных смол служит эпихлоргидрин и бисфенолы, преимущественно дифенилолпропан:

- Полиэфир или полиэфирный олигомер содержится в количестве 65...70 %. Это основное вещество, подвергающееся полимеризации.

- Растворитель. Его объем составляет до 30 %. Вещества, являющиеся растворителями, способны снижать вязкость материала, вступая в реакцию сополимеризации основного компонента.

Полиэфирная смола затвердевает без дополнительных добавок. Процесс полимеризации начинается еще на заводе, в момент изготовления ПС. Но происходит он очень медленно. Поэтому в комплекте к этой смоле обычно продаются компоненты, которые ускоряют процесс затвердевания.

- Инициатор – вещество, которое способствует началу реакции. Доля его содержания составляет 1,8 %.

- Ускоритель играет роль катализатора. С его помощью существенно увеличивается скорость реакции. В смоле содержится около 1,5 % ускорителя. После добавки к смоле ускорителей она затвердевает в течение часа: вначале становится желеобразной, а затем твердеет. Остановить процесс полимеризации невозможно.

- Ингибитор. Добавляется в основной состав для хранения. Именно он не дает смоле самостоятельно подвергаться полимеризации. После добавки к смоле ускорителей она затвердевает в течение часа: вначале становится желеобразной, а затем твердеет. Остановить процесс полимеризации невозможно.

Основной компонент полиэфир состоит из спиртов, кислот и ангидридов. Обычно в качестве спиртов выступает этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль или глицерин. Остальными компонентами выступают фумаровая кислота, малеиновый ангидрид, адипиновая кислота и фталевый ангидрид.

После смешивания компонентов до наступления реакции отверждения полиэфир обладает относительно небольшой молекулярной массой. В процессе полимеризации молекулы образуют трехмерную сетчатую структуру, а их масса стремительно растет. Образование связанной структуры повышает прочность и плотность конечного материала.

Все растворители являются мономерами, они доводят консистенцию смолы до требуемой нормы, снижая ее вязкость. Без этого

вещества приготовить смолу невозможно, так как изначально она слишком густая. К тому же растворитель участвует в процессе полимеризации, увеличивая скорость и глубину отверждения. Без растворителя смола «застывает», но очень медленно.

В подавляющем большинстве случаев на производстве полиэфирных смол используют стирол в качестве растворителя. Он имеет высокую эффективность наряду с низкой стоимостью, однако требует осторожного обращения. Стирол токсичен и горюч, что создает потенциальную опасность отравления или взрыва.

Есть у полиэфирных смол и характерные минусы. Материал считается опасным для здоровья человека. В основном, источником этой опасности является стирол, которым можно надыхаться в процессе приготовления состава.

6.5.2.3. Пластические массы (пластмассы)

Пластические массы – материалы, получаемые синтезом полимеров с различными ингредиентами.

Пластмассы состоят из множества компонентов, основными из которых являются связующее вещество, наполнитель и пластификатор.

Связующее является обязательным компонентом пластмасс. В качестве связующего для большинства пластмасс используются термопластичные полимеры или терморезистивные смолы. Некоторые пластмассы, главным образом термопластичные, состоят из одного связующего вещества, например: полиэтилен, органические стекла.

Наполнителями служат главным образом твердые вещества как органического, так и неорганического происхождения. Наполнители повышают механическую прочность, твердость, теплостойкость, снижают усадку при прессовании и придают некоторые специальные свойства (например, антифрикционные, фрикционные, проводниковые).

После пропитки наполнителя связующим, получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу.

Для повышения пластичности в полуфабрикат добавляют **пластификаторы** – нелетучие органические жидкости с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания. Часто это олеиновая кислота, стеарин, сложные эфиры карбоновых кислот или фос-

форной кислоты. Растворяясь в полимере, пластификатор сообщает пластмассе эластичность, облегчает переработку, снижает жесткость и температуру хрупкости, улучшает морозостойкость и огнестойкость. Пластификаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации.

В состав пластмасс могут также входить отвердители, стабилизаторы, ингибиторы, красители, антипирены, антирады и специальные химические добавки.

Отвердители изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию (оксиды некоторых металлов, уротропин).

Стабилизаторы вводят для повышения долговечности пластмасс. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

Ингибиторы предотвращают самопроизвольное отверждение полуфабрикатов.

Красители – минеральные пигменты и спиртовые растворы органических красок – придают желаемую окраску пластмассам.

Антипирены – препятствуют горению. Это производные фосфора, соединения сурьмы, сульфаты бария и кальция.

Антирады вводят для повышения сопротивления материала ионизирующему излучению. Они способны поглощать излучение, трансформируя его в тепло и энергию флуоресценции.

Антистатики препятствуют возникновению и накоплению статического электричества в изделиях из пластмасс. Действие антистатиков основано на повышении электрической проводимости материалов, это и обеспечивает утечку электрических зарядов. Антистатиками являются все порошки металлов и их оксидов, технический углерод, графит, некоторые полимеры с хорошими антистатическими свойствами.

Регуляторы структурообразования вводятся с целью формирования желаемой надмолекулярной структуры в полимере и желаемых свойств. Часто используется мелкокристаллический, тугоплавкий материал, например добавки титана.

Специальные химические добавки вводят с различными целями. Например, сильные органические яды – фунгициды – для предотвращения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

Состав компонентов, их сочетание и количественное соотношение позволяют изменять свойства пластмасс в широких пределах.

В качестве связующего наиболее широко используют следующие смолы.

Феноло-формальдегидные смолы производят, нагревая в закрытом реакторе в присутствии катализатора водный раствора фенола и формальдегида. Могут изготавливаться как терморезактивными, так и термопластичными. Если при смолообразовании на один моль фенола приходится не менее одного моля формальдегида и используется щелочной катализатор (аммиак для смол электроизоляционного назначения), получается терморезактивная смола, так называемый бакелит. Он обладает высокой механической прочностью, малоэластичен. Отрицательным свойством бакелита является склонность к трекингу (образованию на его поверхности проводящих электрический ток следов при воздействии электрических разрядов). Применяют для пропитки дерева, других материалов, в частности при изготовлении слоистых пластиков – гетинакса, текстолита.

Если при варке смолы на 1 моль фенола приходится менее 1 моля формальдегида и используется кислотный катализатор (например, соляная кислота), то получится термопластичная смола типа новолочка. Он широко используется для изготовления пластических масс, т.к. после нагрева сохраняет плавкость и растворимость.

Полиэфирные смолы – продукты поликонденсации различных спиртов и кислот (или их ангидридов).

● *Глифталевые смолы* – продукт поликонденсации трехатомного спирта и фталевого ангидрида (продукт окисления нафталина) терморезактивны, но для запекания требуют более высокой температуры, чем бакелит (более 140 °С). Преимуществом глифталя перед бакелитом являются более высокие эластичность, клейкость, стойкость к тепловому старению и трекинговость.

● *Полиэтилентерефталат* – термопластичная смола, обладает значительной механической прочностью и высокой температурой размягчения (около 200 °С). При повышении температуры на воздухе заметно окисляется. Применяется для изготовления волокон, гибких пленок, эмалированных проводов. В России смола производится под названием лавсан, за рубежом майлар, хостафан, терен, дакрон и др.

Эпоксидные смолы характеризуются наличием в их молекуле эпоксидных групп («колец»). В зависимости от типа отвердителя отверждение может производиться либо при нагреве (обычно до 80...1500 °С), либо при комнатной температуре (холодное отверждение). Отверждение может производиться без внешнего давления, что упрощает технологический процесс, либо при повышенном давлении. В последнем случае электрическая изоляция обладает более высокой электрической прочностью.

Кремнийорганические смолы (полиорганосилоксаны, силоксаны). Основа строения молекулы – группировка чередующихся атомов кремния и кислорода, названная силоксановой. Связь Si–O более прочна, чем связь C–C, но менее прочна, чем C–F во фторорганических соединениях, что и определяет более высокую теплостойкость кремнийорганических соединений по сравнению с большинством органических полимеров. Полиорганосилоксаны могут иметь линейное строение и термопластичные свойства и образовывать пространственные структуры, становясь терморезистивными. Обладают высокими электроизоляционными свойствами даже при повышенной температуре, что позволяет использовать их в композиции с теплостойкими неорганическими материалами (слюда, стекло волокно, асбест) в виде миканитов, стеклолакотканей.

6.5.2.4. Слоистые пластики

Представляют собой пропитанные смолами слои бумаги (гетинакс), хлопчатобумажной (текстолит), стеклянной (стеклотекстолит) или асбестовой (асботекстолит) ткани.

Прочная и теплостойкая пропиточная бумага при изготовлении *гетинакса* в пропиточной машине разматывается с рулона, проходит через ванну с суспензией фенолформальдегидных смол, поднимается

в сушильную шахту и через валики наматывается на приемный механизм. При сушке вода испаряется, бумага нарезается листами требуемого формата, собирается пачками нужной толщины и укладывается между стальными плитами гидравлического пресса. При изготовлении фольгированного гетинакса электролитическая фольга укладывается с одной или двух сторон. Плиты подогреваются горячим паром, пропускаемым через каналы, просверленные в них. Рабочий режим прессования: давление 1 МПа, температура 160...165 °С, время выдержки под давлением от 2 до 5 мин на каждый миллиметр толщины. По окончании прессования, пакет охлаждают до 60 °С, пропуская через каналы вместо горячего пара холодной воды.

Слоистое строение приводит к анизотропии свойств. Например, удельное объемное сопротивление вдоль слоев в 50...100 раз ниже, чем поперек, электрическая прочность вдоль слоев в 5...8 раз ниже, чем поперек. Характеризуется низким значением тангенса угла диэлектрических потерь.

В соответствии с ГОСТ 2718 листовой электротехнический гетинакс выпускается различных марок, обозначаемых римскими цифрами I, V, X. Как электроизоляционный материал применяется в условиях нормальной относительной влажности воздуха и в трансформаторном масле: марок I и X – при напряжении ниже 1000 В, марки V – при напряжении свыше 1000 В и частоте тока до 106 Гц.

Текстолит электротехнический листовой – слоистый материал, полученный методом горячего прессования хлопчатобумажных тканей, пропитанных терморезистивным связующим на основе фенолформальдегидной смолы. Обладает высокой прочностью при сжатии и повышенной ударной вязкостью, прекрасно подвергается механической обработке сверлением, резанием, штамповкой, поэтому он широко применяется при изготовлении деталей, нагруженных знакопеременными электрическими и механическими нагрузками или работающими при трении (втулки, кулачки и т.п.).

Как электроизоляционный материал текстолит применяется для работы в трансформаторном масле и на воздухе в условиях нормальной относительной влажности окружающей среды при частоте тока 50 Гц. Длительно допустимая рабочая температура от –65 до +105 °С.

Стеклотекстолит превосходит текстолит по механическим свойствам, теплостойкости, стойкости к действию агрессивных сред и практически не ухудшает своих свойств при эксплуатации на воздухе в течение 20 лет и более. Наиболее широко применяемой в электротехнической промышленности является марка СТЭФ, выпускается на основе стеклоткани средней плотности и модифицированной эпоксидной смолы по ГОСТ 12652–74. Марка СТЭФ имеет класс нагревостойкости 155 °С, обладает высокими диэлектрическими и прочностными свойствами при сравнительно невысокой стоимости и предназначена для работы в трансформаторном масле и на открытом воздухе при нормальной или повышенной влажности. Используется для изготовления изоляционных деталей, применяемых в электродвигателях, трансформаторах, шкафах управления и других низко- и высоковольтных электрических машинах и аппаратах, в аппаратуре электротранспорта (локомотивах поездов, троллейбусах, трамваях).

Асботекстолит – слоистый материал, полученный горячим прессованием асбестовой ткани, пропитанной резолюной фенолформальдегидной смолой. Прессование плит асботекстолита выполняется при температуре 150 °С и давлении около 10 МПа. Обычно изготавливают плиты сечением 0,5...60 мм. Материал обладает высокой теплоустойчивостью до 500 °С и стойкостью к трению. Как конструкционный материал применяют для изготовления тормозных колодок, фрикционных дисков, лопаток ротационных насосов, в электротехнике используется для изготовления панелей низких напряжений.

6.5.3. Неорганические полимеры

6.5.3.1. Стекло

Стекло – однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов.

Оно не имеет определенной точки плавления или затвердевания и при охлаждении переходит из расплавленного, жидкого состояния в высоковязкое состояние, а затем в твердое, сохраняя при этом неупорядоченность и неоднородность внутреннего строения.

В составе стекла могут присутствовать оксиды трех типов:

- стеклообразующие. Это оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка;
- модифицирующие. Их вводят в процессе варки стекол, что понижает температуру плавления стекла и существенно меняет его свойства. К ним относят оксиды щелочных и щелочноземельных металлов;
- промежуточные оксиды. Могут замещать часть стеклообразующих оксидов. Это оксиды алюминия, свинца, титана и железа.

Структура стекла

Стеклообразующий каркас стекла представляет собой непрерывную пространственную решетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группировки атомов (рис. 6.16).

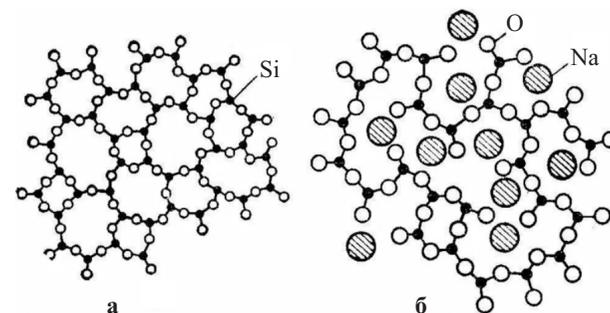


Рис. 6.16. Структура неорганического стекла:
а – кварцевого; б – натрийсиликатного

Фрагменты этой решетки имеют одинаковый состав и строение, многократно повторяются, так же как в полимерах. Этот факт позволяет считать стекла полимерными материалами.

Классификация стекол

Неорганические стекла классифицируются по виду стеклообразующего вещества, виду модификаторов, технологии изготовления и назначению.

1. По виду стеклообразующего вещества неорганические стекла делятся на *силикатные* (SiO_2), *алюмосиликатные* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$), *боросиликатные* ($\text{B}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$), *алюмоборосиликатные* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$), *алюмофосфатные* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$), *халькогенидные* (например, $\text{As}_{31}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{21}\text{Te}_{180}$), *галогенидные* и другие стекла.

2. По виду модификаторов различают *щелочные, бесщелочные и кварцевые неорганические стекла*. Прочность щелочных стекол под действием влаги уменьшается вдвое, так как вода выщелачивает стекло. При этом, образуются щелочные растворы, которые расклинивают стекло, вызывая появление микротрещин в поверхностном слое.

3. По технологии изготовления неорганическое стекло может быть получено *выдуванием, литьем, штамповкой, вытягиванием* в листы, трубки, волокна и др. Стекло выпускается промышленностью в виде готовых изделий, заготовок и отдельных деталей.

4. По назначению неорганические стекла делятся на *техническое, строительное и бытовое*.

Техническое стекло

По области применения делится на *электротехническое, транспортное; оптическое, светотехническое, термостойкое, тугоплавкое, легкоплавкое, химико-лабораторное* и др.

Электротехническое стекло. Высокие значения удельного электросопротивления, большая электрическая прочность (16...50 кВ/мм), низкие значения диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = 0,0018...0,0175$) и сравнительно высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 3,5...16$), которая повышается при увеличении концентрации PbO или BaO.

При нормальной температуре удельное электрическое сопротивление стекол составляет от 10^6 до 10^{18} Ом·м в зависимости от химического состава, но у некоторых стекол может быть 10^3 Ом·м. При нагреве щелочного стекла в интервале температур 200...400 °С удельное электросопротивление уменьшается в $10^4...10^{10}$ раз, что связано с увеличением подвижности щелочных ионов, и стекло теряет свои изолирующие свойства. Оксиды тяжелых металлов – свинца и бария уменьшают подвижность ионов и снижают потери.

При впаивании металла в стекло, при сваривании стекол разного состава в стекле появляются термические напряжения из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения. Если температурные коэффициенты обоих материалов близки, то спаи стекла с материалом называются *согласованными спаями*, а если различны – *несогласованными спаями*.

Температурные коэффициенты линейного расширения стекла обычно определяют методом двойной нити. В пламени газовой горелки получают спай двух стекол – эталонного и испытываемого, а затем из спая вытягивают нить. При равенстве коэффициентов линейного расширения эталона и образца нить после охлаждения остается прямой, а при разнице – изгибается.

Как диэлектрик стекло используют для колб осветительных ламп и радиоламп, в электровакуумных устройствах, для изоляторов, для герметизации интегральных схем. Так, в виде тонкой (до 3...4 мкм) пленки стекло используют в качестве прочной, нетрескающейся и теплостойкой изоляции на металлических проводах и термопарах. Халькогенидное стекло используется для герметизации полупроводниковых приборов. Электропроводящие (полупроводниковые) стекла: халькогенидные и оксидные ванадиевые – находят широкое применение в качестве термисторов, фотосопротивлений.

Электротехнические стекла в зависимости от величины температурного коэффициента линейного расширения разделяются на платиновые (С89-2), молибденовые (С49-1) и вольфрамовые (С38-1). Каждая группа стекол используется для согласованных спаев с Mo, W и сплавами Fe-N. В марке электротехнического стекла указывается значение температурного коэффициента линейного расширения.

Они получают регулируемой кристаллизацией стекла при повышенных температурах. В ходе этого процесса в объеме материала формируются микрообласти кристаллического строения размером до 1 мкм. Концентрация таких областей в ситаллах может превышать 50 % по объему.

По химическому составу ситаллы отличаются от стекол тем, что в них добавляют *катализаторы* (затравки) кристаллизации. В качестве катализаторов кристаллизации используют микрочастицы золота, серебра, платины, меди (сотые доли процента) или оксиды титана, циркония, цинка, хрома, ванадия и др.

По структуре ситаллы занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. В связи с этим ситаллы иногда называют *стеклокерамикой*. Ситаллы – многокомпонентные, гетерогенные, многофазные системы, обладают очень высоким уровнем

свойств: высокой механической прочностью, твердостью, химической и термической устойчивостью, малым термическим расширением и другими полезными свойствами. Например, ситалл, известный под названием «пирокерам», прочнее прокатанного стекла, высокоуглеродистой стали, легче алюминия, а по коэффициенту термического расширения и термостойкости не отличается от кварца.

При превращении стекла в ситалл вначале стекло проходит стадию варки (температура T_m), затем стекло формируется в изделие и охлаждается до температуры T_n – температуры образования центров кристаллизации. При этой температуре стекло выдерживают около 1 ч. В результате в объеме материала образуются мелкие кристаллы и становится возможным повысить температуру до T_g . При температуре T_g происходит рост кристаллов, материал теряет прозрачность. Время выдержки стеклоизделия при T_g составляет 4...6 ч.

Так как синтез ситаллов может быть осуществлен с учетом заранее заданных требований, ситаллы могут отличаться каким-либо одним главным свойством, например, механической или термической прочностью, химической устойчивостью, износостойкостью, прозрачностью и др., или обладать комплексом необходимых свойств. Это предопределило широкий спектр использования этих кристаллических материалов.

Высокие эксплуатационные характеристики ситалловых изделий (прочность и износостойкость, химическая стойкость, способность выдерживать высокие температурные перепады) обеспечивают этому классу материалов возможность широкого применения в электротехнике.

Ситаллы применяют для герметизации электровакуумных приборов, в качестве диэлектрической изоляции микросхем и межслойной изоляции печатных схем на керамических и других подложках, для изготовления высоковольтных стержневых и штыревых электроизоляторов.

6.5.3.2. Керамические материалы

Керамикой называются неорганические поликристаллические материалы и изделия, изготовленные из огнеупорных веществ путем обжига при высокой температуре.

В этом определении установлены два отличительных признака керамики: химический состав и технология. Главное отличие керамической технологии от технологии других материалов, например, технологии получения металлов, что основной компонент материала не доводится до плавления. В этом отношении керамические технологии близки к порошковой металлургии.

Это первый искусственный материал, созданный человеком. Первые обожженные изделия появились в каменном веке – посуда, строительные материалы, декоративные изделия. Долгое время керамические материалы изготавливали на основе глины. Основа глины – каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), состоящий из 47 % (мас.) оксида кремния (IV) (SiO_2), 39 % оксида алюминия (Al_2O_3) и 14 % воды (H_2O). Расцвет керамики произошел в XX в. В связи с развитием техники были созданы новые виды керамики, так называемая «техническая керамика». Она может не содержать оксиды алюминия и кремния, а может быть вообще безкислородной и состоять из других бинарных тугоплавких соединений – карбидов, боридов, силицидов, нитридов, сульфидов и других.

Состав керамики

Керамика является многокомпонентной системой, включающей:

- кристаллическую фазу (более 50 %) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;
- стекловидную (или аморфную) фазу (1...40 %) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий. В керамике конструкционного и инструментального назначения наличие стеклофазы недопустимо, т.к. это приводит к деградации прочностных характеристик материала;
- газовую фазу – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т.е. сооб-

щающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь. В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например в керамических фильтрах.

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристаллами. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов.

Механические свойства керамических материалов

При комнатной температуре под действием механических напряжений для керамик характерно хрупкое разрушение, наступающее после незначительной упругой деформации. Этим керамика резко отличается от металлов, для которых характерна значительная величина пластической деформации.

Для оценки прочностных свойств керамики используются величины *предела прочности при сжатии* $\sigma_{сж}$ и *изгибе* $\sigma_{изг}$, причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе.

Механическая прочность керамики существенно зависит от объема испытываемого изделия. У изделий большего объема выше вероятность наличия опасных дефектов, их средняя прочность меньше. По теории Вейбулла соотношение значений прочности при растяжении двух образцов, имеющих объемы V_1 и V_2 , будет следующим:

$$\sigma_1 / \sigma_2 = (V_2 / V_1)^{1/m},$$

где m – константа, характеризующая однородность материала. Чем выше m , тем однороднее материал.

Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы

напряжений. Зависимость прочности керамики от пористости описывается формулой Рышкевича:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP),$$

где n – постоянная, изменяющаяся от 4 до 7; P – пористость в долях; σ_0 – прочность беспористой керамики.

Из этой зависимости следует, что при пористости 5 % прочность снижается на 25...40 % по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10 % прочность снижается примерно в два раза.

Важной прочностной характеристикой керамики является способность противостоять распространению в материале трещин – *трещиностойкость*. Характеризует способность материала не разрушаться при наличии трещины. Трещина является концентратором напряжений (рис. 6.17), в ее вершине напряжения σ_y^{\max} значительно превосходят средние $\sigma_{ср}$, т.е. расчетные. Они тем больше, чем длиннее и острее трещина:

$$\sigma_y^{\max} = \sigma_{ср} 2\sqrt{(l/b)},$$

где l – длина трещины в вершине; b – радиус ее закругления.

По мере удаления от устья трещины напряжения падают (рис. 6.17б).

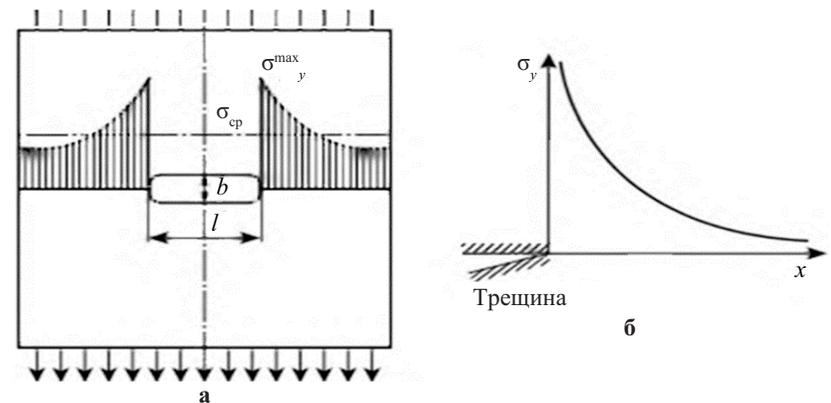


Рис. 6.17. Концентрация напряжений в металле при наличии трещины:
а – концентрация напряжений вблизи трещины; б – зависимость напряжения от расстояния при удалении от вершины трещины

Если напряжения в устье трещины таковы, что вызывают ее распространение, происходит разрушение материала, при том, что расчетные напряжения ниже предела текучести.

Трещиностойкость количественно определяется критическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{1c} , имеющим размерность МПа·м^{1/2}. Коэффициент K_{1c} связывает величину разрушающих напряжений, действующих на деталь, и длину трещины l :

$$K_{1c} = 2\sigma_p(\pi l)^{1/2},$$

где σ_p – разрушающие напряжения, которые следует учитывать в прочностных расчетах при известной длине трещины.

Коэффициент трещиностойкости зависит только от свойств материала, т.е. является его характеристикой:

$$K_{1c} = [2E(\gamma + P) / (1 - \mu)^2]^{1/2},$$

где E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона; P – относительная (отнесенная к площади) работа пластического деформирования при распространении трещины; γ – относительная энергия поверхностного натяжения (она стремится стянуть края трещины, т.е. ее необходимо преодолеть при распространении трещины).

Величину K_{1c} определяют на специальных образцах с заранее образованной трещиной при внецентровом растяжении (рис. 6.18).

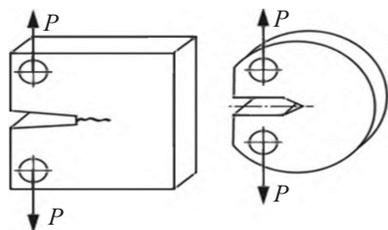


Рис. 6.18. Образцы для определения K_{1c}

Трещиностойкость также определяется по специальным методикам, среди которых наиболее широко применяется метод отпечатков алмазной пирамиды (определяют на приборе Виккерса). Нагрузку подбирают таким образом, чтобы по углам отпечатка образовались трещины (рис. 6.19).

Значения K_{1c} , кгс·мм^{1/2}, определяют по формуле:

$$K_{1c} = 0,07Pc^{-1/2},$$

где P – приложенная нагрузка, кгс; c – средняя длина половины трещины, мм.

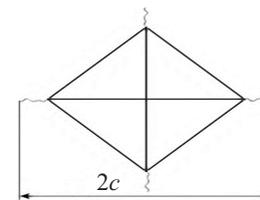


Рис. 6.19. Трещины в углах отпечатка Виккерса
(c – половина длины трещины)

Третьей важной характеристикой, которая определяет уровень механических свойств керамики, является *твердость*. Хотя при обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагружении, тем не менее при вдавливании алмазного индентора в поверхность керамики возникает пластическая деформация в прилегающих к индентору микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации оценивается твердостью. Для определения твердости керамики в основном используется метод Виккерса (HV) и метод определения микротвердости (Hц).

Помимо прочности на сжатие и на изгиб, трещиностойкости и твердости механические свойства керамик оцениваются также модулем упругости E , модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона. Модуль упругости определяется по формуле:

$$\varepsilon = \sigma / E,$$

где ε – упругая деформация; σ – нормальное напряжение.

Модуль сдвига G входит в аналогичную формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:

$$\gamma = \tau / G,$$

где γ – упругая деформация сдвига; τ – максимальное касательное напряжение.

Коэффициент Пуассона определяется по формуле:

$$\nu = (\Delta d / d) / (\Delta l / l),$$

где $\Delta d / d$ – относительное сужение; $\Delta l / l$ – относительное удлинение испытуемого образца.

Для большинства керамик ν колеблется в пределах 0,2...0,25, при пластической деформации обычно $\nu = 0,5$. Между модулями E и G существует зависимость:

$$G = E/2(1 + \nu).$$

Термомеханические свойства

Значительная часть керамических материалов предназначена для работы при высоких температурах. В этих условиях для оценки механических свойств керамики используются следующие характеристики: кратковременная прочность керамики при температурах ее службы, температура деформации под нагрузкой и ползучесть. Прочность керамики при температурах ее службы, как и прочность при обычной температуре, оценивается чаще всего пределом прочности при сжатии и изгибе.

Главное отличие поведения керамики при нагружении при обычной (20 °С) и повышенной температуре (свыше 1000 °С) состоит в том, что при повышенных температурах керамический материал начинает испытывать пластическую деформацию. Определение температуры деформации под нагрузкой проводится в основном для аттестации огнеупорных материалов, используемых для кладки различных теплотехнических устройств. Температура деформации керамики определяется ее фазовым составом, температурой плавления кристаллической фазы, количеством и вязкостью стеклофазы.

Температуру деформации керамики определяют при нагрузке 2 кг/см² и скорости нагрева 5 град./мин. Регистрируются следующие температуры: температура начала размягчения $t_{нр}$, соответствующего сжатию испытываемого образца высотой 50 мм на 0,3 мм, и температуры, соответствующие 4 и 40 % деформации сжатия. Считают, что предельная температура эксплуатации керамики лежит между $t_{нр}$ и $t_{4\% \text{ деф.}}$

Ползучестью называется необратимая пластическая деформация материала при одновременном воздействии на него высокой температуры и механического напряжения. Установлено несколько механизмов ползучести: дислокационный, диффузионный, вязкое течение. Для керамических материалов характерен механизм ползучести, связанный с вязким течением материала по границам зерен.

На рис. 6.20 представлена диаграмма ползучести, полученная при постоянной температуре и напряжении. Различают три стадии ползучести керамики в зависимости от времени: 1 – стадия неустановившейся ползучести; 2 – стадия установившейся ползучести; 3 – стадия ускоряющейся ползучести, которая завершается разрушением образца.

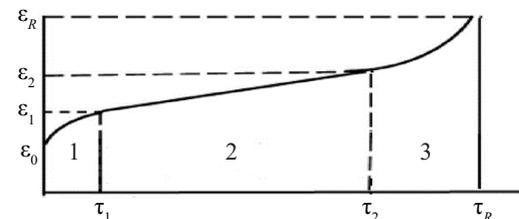


Рис. 6.20. Кривая ползучести керамики:

ϵ_0 – деформация, соответствующая пределу текучести керамики;
 ϵ_R – деформация керамики при разрушении

Ползучесть оценивается по скорости деформации керамики в период установившейся ползучести при температуре 1500...1800 °С и напряжении 1...10 МПа:

$$d\epsilon / dt = S e^{-Q/RT} \sigma^n,$$

где S – структурный фактор; Q – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура; σ – напряжение; $n = \text{const}$.

Ползучесть керамики обычно определяют при изгибе и сжатии.

Электрические свойства

Важнейшими электрическими свойствами технической керамики, как и всякого диэлектрика, являются диэлектрическая проницаемость ϵ , температурный коэффициент диэлектрической проницаемости TK_ϵ , удельное сопротивление ρ (Ом·м), диэлектрические потери $\text{tg}\delta$, электрическая прочность или пробивная напряженность $E_{нр}$. К электрорадиотехнической керамике предъявляются повышенные требования по электрофизическим свойствам.

Эти свойства керамики определяются составом и структурой кристаллических фаз, образующих данный вид керамики. Кристаллические фазы керамических материалов в большинстве случаев пред-

ставляют собой кристаллы с ионными или ковалентными связями. Свободные электроны в керамических материалах почти полностью отсутствуют. Нужные электрофизические свойства получают, применяя исходные материалы соответствующей чистоты, тщательно подготавливая и перерабатывая массы и обжигая в строго регламентированных условиях.

По величине ϵ керамические материалы весьма различны. Большинство оксидных, силикатных и алюмосиликатных керамических материалов имеют ϵ в пределах 6...12. Некоторые керамики имеют ϵ до нескольких тысяч, например, BaTiO_3 .

У некоторых кристаллов диэлектрическая проницаемость различна по отношению к направлению главной оси. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость разных по природе керамических материалов меняется в разной степени. Кристаллы с прочными связями и малой поляризацией при повышении температуры значение ϵ меняют незначительно. Легко поляризуемые кристаллы, наоборот, весьма чувствительны к температурным изменениям. Температурная зависимость ϵ выражается температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости TK_ϵ :

$$\text{TK}_\epsilon = d(\Delta\epsilon / \epsilon) / dT.$$

Угол диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ определяет выбор керамики электро- и радиотехнического назначения. Диэлектрические потери вызывают нагрев диэлектрика, при этом рассеиваемая мощность определяется как:

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

где U – напряжение; ω – угловая частота; C – емкость.

При увеличении частоты прилагаемого поля смещение зарядов начинает отставать по фазе от поля. Поэтому истинная диэлектрическая проницаемость определяется как:

$$\epsilon_{\text{н}} = \epsilon_{\text{д}} - i\epsilon_{\text{м}},$$

где $\epsilon_{\text{д}}$ и $\epsilon_{\text{м}}$ – действительная и мнимая диэлектрическая проницаемость соответственно.

Угол диэлектрических потерь определяется по формуле:

$$\text{tg}\delta = \epsilon_{\text{м}} / \epsilon_{\text{д}}.$$

Электропроводность керамики принято оценивать по величине, обратной проводимости – сопротивлению. Удельное объемное сопротивление ρ (Ом·см) численно равно сопротивлению куба с ребром 1 см при условии, что ток проходит через две противоположные грани. В подавляющем большинстве случаев электропроводность керамики имеет ионный характер. Ионы, входящие в кристаллическую решетку, а также находящиеся в менее упорядоченном состоянии в стекловидном веществе, имеют определенную подвижность. Она тем меньше, чем прочнее внутрискристаллические связи. Те ионы, которые находятся в междоузлиях и дефектных положениях кристаллической решетки, а также ионы примесных соединений и ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем ионы кристаллической фазы. Именно они и являются основным источником электропроводности керамики. Большой подвижностью обладают ионы щелочных металлов, особенно Na^+ и K^+ .

Установлено, что электропроводность стекла в общем случае прямо пропорциональна содержанию оксидов натрия. Если содержание стекловидной фазы в керамике неизбежно и значительно, то стремятся понизить электропроводность этого стекла, вводя ионы щелочно-земельных металлов, обладающих большим размером и большим зарядом. Наиболее эффективное влияние на снижение электропроводности оказывают ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Для характеристики керамического материала очень важна зависимость электропроводности от температуры. С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как подвижность ионов в результате нагрева возрастает.

Преимуществами керамики являются: возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава массы и технологии производства; высокая теплостойкость; отсутствие у большинства материалов гигроскопичности; хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности; стабильность характеристик и надежность; стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми.

В ГОСТ 20419 «Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования» дана классификация ма-

териалов в зависимости от основной кристаллической фазы, содержания оксида алюминия и свойств материалов. В электротехнике применяют глиноземистые материалы с массовой долей Al_2O_3 от 50 % до 99 %, пористые материалы на основе алюмосиликатов магния, бария, кальция, материалы на основе титаната бария, станната и цирконата кальция и другие.

Керамические материалы для электротехники по техническому назначению делят на установочные и конденсаторные.

Установочную керамику применяют для изготовления изоляторов и конструкционных деталей; опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов, корпусов резисторов, каркасов индуктивных катушек, оснований электрических печей.

Конденсаторная керамика идет на изготовление конденсаторов, из керамики изготавливают свыше 50 % всех конденсаторов.

По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную. Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространен изоляторный фарфор. Сырьем для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и щелочной полевой шпат. При обжиге глина теряет кристаллизационную воду и, взаимодействуя с кварцем, образует основную кристаллическую фазу – муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Промежутки между кристаллическими зернами заполняются стекловидной фазой, возникающей за счет расплавления полевого шпата. Из-за большого содержания щелочных оксидов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями, поэтому не применяется на высоких частотах.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает радиофарфор. Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляторным фарфором достигается путем введения в состав исходной шихты окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы.

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

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами. Такое сочетание свойств во многом объясняется наличием в нем бариевого стекла, которое, с одной стороны, способствует улучшению электрических свойств материала, а с другой – ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига. В результате удается получить плотную керамику при относительно невысоких температурах спекания (1360...1370 °С).

Спектр керамических электротехнических материалов постоянно расширяется. В последние годы большое внимание уделяется созданию нанокерамических материалов, в частности, из них получены изоляторы для вакуумных дугогасительных камер, электроннооптические преобразователи в приборах ночного видения.

6.6. Активные диэлектрики

6.6.1. Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектриками называются диэлектрики, обладающие самопроизвольной поляризацией в отсутствие внешнего электрического поля. При небольшом изменении приложенного электрического поля происходит существенное изменение поляризации вещества, которые обнаруживаются по току, возникающему в некоторой цепи, присоединенной к электродам кристалла. Таким образом, сегнетоэлектрики – материалы, способные изменять сопротивление при наложении электрического поля.

Название материалов произошло от сегнетовой соли, двойной калий-натриевой соли виннокаменной кислоты $NaKC_4H_4O_6$. Соль была первым материалом, в котором обнаружена спонтанная поляризация (рис. 6.21). Она широко применялась в годы Великой Отечественной войны для изготовления различных приборов. Недостатками соли являлись низкие механические свойства и слабая влагостойкость.

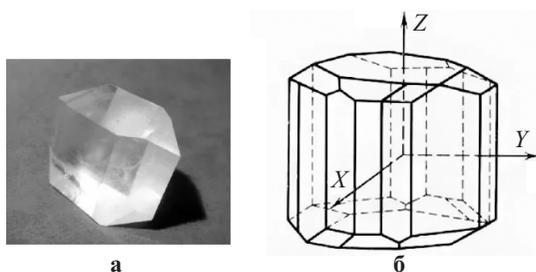


Рис. 6.21. Кристалл сегнетовой соли:
а – внешний вид; б – строение

В большинстве своем являются сложными оксидами, наиболее типичные представители сегнетоэлектриков – титанаты бария, стронция, свинца. Особенностью их строения является нарушение кубической симметрии в расположении заряженных частиц при температурах ниже определенных значений. Такая температура получила название точка Кюри. Нарушение симметрии приводит к появлению электрического момента у элементарной ячейки и образованию доменной структуры (рис. 6.22). Разбиение на домены уменьшает электростатическую энергию сегнетоэлектрика. Установлено, что линейные размеры доменов составляют от 10^{-4} до 10^{-1} см.

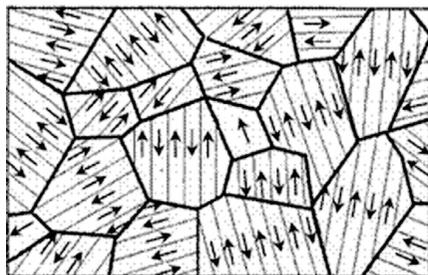


Рис. 6.22. Схема расположения доменов в кристалле сегнетоэлектрика

Характерными признаками сегнетоэлектриков являются:

- сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости, зависящие от внешнего электрического поля;
- теряют свои свойства выше некоторой температуры T_k , называемой температурой перехода (Кюри). В окрестности T_k диэлектрическая проницаемость резко возрастает до больших значений. У сегнетовой соли точка Кюри $-18...+24$ °С, у титаната бария – 155 °С;

- нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля (рис. 6.23).

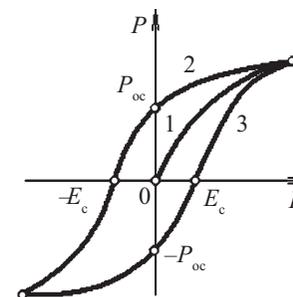


Рис. 6.23. Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля гистерезиса

Кривую 1 называют основной кривой поляризации сегнетоэлектрика (кривая заряда сегнетоэлектрического конденсатора). При увеличении напряженности внешнего поля разрастаются домены с преимущественной ориентацией, у которых вектор спонтанной поляризации образует наименьший угол с направлением поля. При некоторой напряженности поля все домены оказываются ориентированными по полю. Наступает состояние технического насыщения. В монокристаллах состояние технического насыщения соответствует однодоменному состоянию.

Если в поляризованном до насыщения образце уменьшить напряженность поля до нуля, то поляризация в ноль не обратится, а примет некоторое остаточное значение P_{oc} . При воздействии полем противоположной полярности поляризация быстро уменьшается и при некоторой напряженности $-E_c$ поля изменяет свое направление. Дальнейшее увеличение напряженности поля переводит образец в состояние технического насыщения. Отсюда следует, что переполяризация сегнетоэлектрика в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Напряженность поля E_c , при которой поляризация проходит через ноль, называется коэрцитивной силой.

Причиной диэлектрического гистерезиса является необратимое смещение доменных границ под действием поля и затраты энергии на ориентацию доменов, что приводит к дополнительным диэлектрическим потерям. Площадь гистерезисной петли пропорциональна энер-

гии, рассеиваемой в диэлектрике за один период. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются значительным тангенсом угла диэлектрических потерь $\sim 0,1$.

Использование сегнетоэлектриков в технических целях постоянно возрастает. Можно выделить несколько основных направлений их применения:

- изготовление низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, имеющих малые размеры;
- для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
- сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса могут использоваться в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
- для модуляции и преобразования лазерного излучения.

6.6.2. Пьезоэлектрики

Различают прямой и обратный пьезоэлектрический эффект. Прямой эффект – поляризация диэлектрика под действием механических напряжений (рис. 6.24). Это явление открыто братьями Кюри в 1880 г.

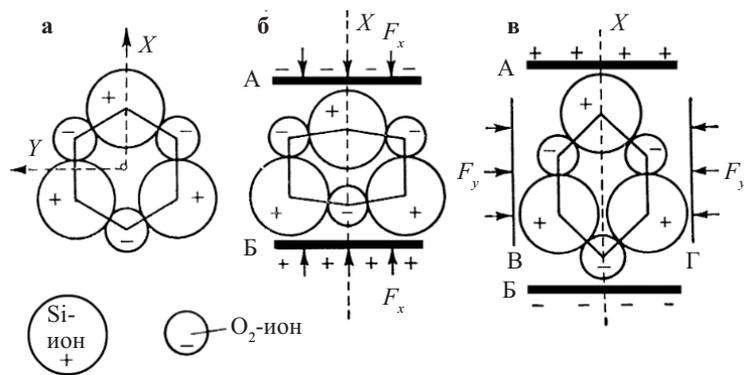


Рис. 6.24. Пьезоэлектрический эффект в кристаллах:

а – элементарная кристаллическая ячейка кварца; б и в – схемы возникновения диэлектрических диполей в результате сжатия и растяжения кристалла вдоль оси X соответственно

Возникающий на каждой из поверхностей диэлектрика электрический заряд линейно зависит от механических усилий. Коэффициент

пропорциональности называется пьезомодуль, он равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления. Значение пьезомодуля используемых в практике пьезоэлектриков около 10^{-10} Кл/Н.

Известно более тысячи веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, среди них все сегнетоэлектрики. Практическое применение находит ограниченный круг материалов. Среди них монокристаллический кварц – полиморфная модификация двуокиси кремния. Выше температуры 573°C изменяется тип структуры и пьезосвойства исчезают.

Пьезоэлектрический эффект обратим. При обратном эффекте происходит линейное изменение размеров диэлектрика при изменении напряженности электрического поля.

Пьезомодули прямого и обратного пьезоэффектов для одного и того же материала равны между собой, что доказывается в термодинамике.

Деформация пьезоэлектрика зависит от направления электрического поля и меняет знак при изменении направления последнего. При приложении к пьезоэлектрику синусоидального электрического поля у него возникают синусоидальные деформации той же частоты.

Пьезоэффект наблюдается лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т. е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо сильнополярные диэлектрики. Кроме того, структура диэлектрика должна быть несимметричной, иначе деформация вызывает симметричное смещение положительных и отрицательных зарядов, и электрический момент не возникает.

Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным электрическим сопротивлением, поскольку в проводящих средах поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Но любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, поэтому применение пьезоэффекта связано с быстропротекающими процессами.

Помимо кварца широко применяется сегнетоэлектрическая керамика. В обычном состоянии она изотропна и не проявляет пьезоактивности вследствие хаотического расположения отдельных кристаллических зерен и деления их на домены с различным направлением

спонтанной поляризации. После воздействия сильного электрического поля, происходит преимущественная ориентация электрических моментов доменов в одном направлении. Она сохраняется после снятия поля и материал становится текстурированным.

Для придания пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 переводят в монодоменное состояние путем отжига в сильном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.

Для создания мощных ультразвуковых излучателей в широком диапазоне частот используют твердые растворы $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ (цирконат-титанат свинца или сокращенно ЦТС). Такие ультразвуковые генераторы применяют в гидроакустике, дефектоскопии, механической обработке материалов, в химической промышленности для ускорения различных процессов (эмульсификаторы, полимеризаторы, стерилизаторы) и в полупроводниковой технологии для эффективной отмывки и обезжиривания полупроводниковых пластин с помощью ультразвуковой ванны.

Из пьезокерамики делают малогабаритные микрофоны, телефоны, высокочастотные громкоговорители, слуховые аппараты, детонаторы для оружия, устройства розжига в газовых системах, используют в качестве датчиков давления, деформации, ускорения и вибрации. Двойное преобразование энергии (электрической в механическую и наоборот) используется в работе пьезорезонансных фильтров, линий задержки и пьезотрансформаторов.

6.6.3. Пироэлектрики

Диэлектрики, в которых происходит изменение спонтанной поляризации при изменении температуры, называются пироэлектрики.

Если температура диэлектрика не меняется, его спонтанный электрический момент скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака заряженных частиц из окружающей атмосферы. Компенсация происходит вследствие электропроводности или адсорбции заряженных частиц. Изменение спонтанной поляризации приводит к освобождению заряда на поверхности диэлектрика, и в замкнутой цепи возникает электрический ток.

Изменение спонтанной поляризации при изменении температуры происходит вследствие нарушения упорядоченности в расположении элементарных дипольных моментов (первичный или истинный пироэффект), а также из-за изменения линейных размеров диэлектрика и связанной с этим пьезоэлектрической поляризации (вторичный пироэффект).

Пироэлектрическими свойствами обладают все сегнетоэлектрические материалы и некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин, сульфат лития). У линейных пироэлектриков направление спонтанной поляризации не может изменяться с помощью внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики проявляют пироэлектрические свойства только в монодоменном состоянии, т.е. когда электрические моменты всех доменов направлены одинаково. В полидоменном образце суммарная поляризация равна нулю, и пироэффект отсутствует. Получение монодоменного сегнетоэлектрика происходит при выдержке его в постоянном электрическом поле при температуре немного ниже точки Кюри.

Существует также эффект, *обратный* пироэлектрическому: если пироэлектрик поместить в электрическое поле, то его поляризация изменяется, что сопровождается нагреванием или охлаждением кристалла. Изменение температуры при этом прямо пропорционально напряженности электрического поля.

Значительный пироэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Их действие основано на регистрации электрических сигналов, возникающих в кристалле при изменении их температуры под действием излучения.

Типичными представителями пироэлектриков являются турмалин, триглицинсульфат, титанаты бария и свинца, сегнетоэлектрические цирконаты свинца, сополимеры винилиденфторида (*PVDF*), моногидрат сульфата лития.

Максимальными значениями пироэлектрических коэффициентов обладают сегнетоэлектрики с точкой Кюри, близкой к комнатной температуре. К их числу относятся кристаллы ниобата бария-

стронция ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), у которых $p = (4 \dots 28) \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К). Однако из-за высокой диэлектрической проницаемости этого материала его чувствительность по напряжению оказывается незначительной.

Наиболее высоким значением чувствительности по напряжению, равным $8,5 \cdot 10^{-2}$ м/В, обладают кристаллы триглицинсульфата. Благодаря хорошему сочетанию свойств, а также сравнительной простоте технологии получения крупных кристаллов этот материал широко используется в низкочастотных детекторах излучения.

6.6.4. Электреты

Электретом называют диэлектрик, длительно сохраняющий поляризацию и создающий в окружающем его пространстве электрическое поле. Таким образом, электрет в некотором роде является аналогом постоянного магнита.

Электрет, как и магнит, можно разрезать по нейтральной линии и получить два электрета, можно срезать тонкий слой, и при этом также не нарушаются его свойства.

Термин «электрет» был предложен английским физиком Хевисайдом в 1896 г., а образцы электретов были впервые изготовлены японским исследователем Егучи в 1922 г. из охлажденного в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков: пальмового воска и канифоли. В этом случае происходит как бы замораживание ориентированных в электрическом поле диполей, и эта ориентация сохраняется долгое время.

Для того чтобы поляризация электрета лучше сохранялась, его обкладки закорачиваются проводником. При хранении электрета без этой меры наблюдается некоторое уменьшение зарядов, которое снова восстанавливается после закорачивания обкладок.

Электрет не сразу нашел себе практическое применение. Объясняется это тем, что в основе его лежат механически непрочные и весьма легкоплавкие вещества. Первоначально электрет был применен в приборе электрометре. Пластика электрета с прикрепленным зеркальцем подвешивалась между двумя электродами. Когда на электроды подавался измеряемый потенциал, электрет поворачивался, а с ним поворачивалось и зеркальце. Отраженный от него луч показывал на

шкале угол поворота, пропорциональный измеряемому потенциалу. В 1945 г. в конце войны американцы, захватив в качестве трофеев японские полевые телефоны и микрофоны, были удивлены тем, что они не имели источников напряжения. Разобрав эти микрофоны, они увидели в них воск. То, что удивило американских специалистов связи, было не чем иным, как электретным конденсаторным микрофоном.

Для получения электретов в настоящее время используются различные технологии. Как правило, они находят отражение в названии электрета. Так, описанные выше электреты помещались в нагретом состоянии в сильное электрическое поле и остывали в нем; такие электреты называют *термоэлектретами*. Они способны создавать электрическое поле в окружающем пространстве в течение многих месяцев и даже лет.

Большой интерес представляют *фотоэлектреты*, изготавливаемые из материалов, обладающих фотоэлектропроводностью (сера, сульфид кадмия и др.), при одновременном воздействии света и электрического поля. Фотоэлектреты могут длительно сохранять заряды в темноте и быстро разряжаются при освещении.

Существуют и другие способы получения электретного состояния в диэлектриках. Например, *электроэлектреты* образуются при воздействии на диэлектрик только электрического поля без нагрева или облучения. Поле создают настолько сильное, что над поверхностью диэлектрика возникает газовый разряд (электрическая прочность газа ниже, чем у твердого диэлектрика); ионы, ускоренные полем, бомбардируют поверхность диэлектрика, создавая структурные дефекты и образуя поверхностный заряд. Электризация диэлектрика облегчается при пониженном давлении газа в коронном разряде. Такие электреты называют *коронноэлектретами*.

Образование электретного состояния в диэлектрике поясняет рис. 6.25. На каждой из поверхностей электрета, находящегося между поляризуемыми электродами, образуются электрические заряды обоих знаков.

Заряды, перешедшие из поляризующего электрода или из воздушного зазора на поверхностные ловушки твердого диэлектрика и

имеющие тот же знак заряда, что и на электроде, называются *гомозарядами*.

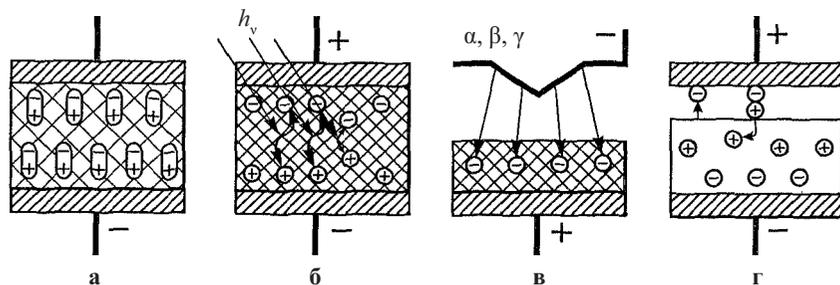


Рис. 6.25. Схемы формирования зарядов в электретах:

а – термоэлектрет; б – фотоэлектрет; в – радиоэлектрет; г – электроэлектрет

Заряды со знаком, противоположным полярности электродов, возникающие в электрете за счет различных релаксационных механизмов поляризации, называются *гетерозарядами*.

Разность гетеро- и гомозарядов определяет результирующий заряд поверхности электрета. Преобладанием того или иного заряда объясняется инверсия его знака на поверхности электрета с течением времени. Сразу после окончания поляризации преобладает гетерозаряд, а спустя некоторое время, когда тепловое движение дезориентирует диполи, преобладающим оказывается гомозаряд.

Гомозаряды сохраняются в течение более длительного времени по сравнению с гетерозарядами. Поверхностная плотность зарядов, наблюдающаяся у различных электретов, может составлять $10^{-6} \dots 10^{-4}$ Кл/м².

Интенсивность образования гомозарядов или гетерозарядов зависит, во-первых, от напряженности электрического поля, а во-вторых, от природы диэлектрика. Так, например, при напряженности поляризирующего поля E_n до 0,5 МВ/м, как правило, обнаруживается только гетерозаряд, а при E_n более 1 МВ/м гомозаряд.

У органических полярных электретов преобладают гетерозаряды, у неорганических (керамических) материалов и органических неполярных диэлектриков – гомозаряды. У такого известного неполярного диэлектрика, как пленочный фторопласт, существует очень прочно удерживаемый и значительный по величине гомозаряд. Гомо-

заряд локализован только в поверхностных слоях электрета, тогда как гетерозаряд распределен по всему объему электрета.

Время жизни электретов в нормальных условиях может достигать десятков лет. Оно быстро уменьшается с повышением температуры и влажности окружающей среды. При нагревании происходит освобождение носителей заряда, захваченных ловушками, а также нейтрализация объемных зарядов за счет электропроводности диэлектрика. В материалах с очень высоким удельным сопротивлением релаксация заряда, локализованного на глубоких ловушках, происходит очень медленно.

В настоящее время наибольшее практическое применение находят электреты на основе полимерных пленок толщиной от 3 до 20 мкм (политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиметилметакрилат и др.). В условиях повышенной влажности наиболее стабильны электреты из политетрафторэтилена.

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или пленки с разноименными зарядами одинаковой поверхностной плотности на противоположных сторонах.

Электреты используют для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности, электрометров, в клавишных вычислительных машинах, в электрофотографии.

6.6.5. Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами называют такие вещества, которые находятся в промежуточном (*мезоморфном*) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом. С одной стороны, они обладают текучестью, способностью находиться в каплевидном состоянии, а с другой – для них характерна анизотропия свойств (прежде всего оптических).

Незначительность межмолекулярных сил, обеспечивающих упорядоченную структуру жидкого кристалла, является принципиальной основой сильной зависимости свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). Эта зависимость, в

Изменение цвета текстуры при изменении температуры называют *термохромным эффектом*.

Если холестерическая структура освещается монохроматическим светом, то при постоянном угле наблюдения изменяется интенсивность рассеянного света. На этом принципе возможно создание очень чувствительных датчиков температуры. Подбирая различные по составу вещества, можно осуществить измерения температуры в пределах от -40 до 250 °С. Температурный диапазон изменения цветности ограничен интервалом существования мезофазы, который можно регулировать, используя многокомпонентные смеси холестерических жидких кристаллов, в пределах от нескольких десятков градусов до $0,01$ °С.

Таким образом, с помощью жидкокристаллических индикаторов можно зарегистрировать изменения температуры в тысячные доли градуса. Цветовые термоиндикаторы с успехом применяются в технической и медицинской диагностике. Они позволяют очень просто получить картину теплового поля в виде цветовой диаграммы. Этот же принцип используется для визуализации инфракрасного излучения и полей СВЧ.

Для управления световым лучом и для визуального отображения информации наибольший практический интерес представляют электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах. Как и в сегнетоэлектриках, весь объем нематического жидкого кристалла разбивается на небольшие области – домены, различающиеся направлением преимущественной ориентации, вследствие чего возникает оптическая неоднородность среды и наблюдается сильное рассеяние света. Такой жидкий кристалл в отраженном и проходящем свете представляется мутным.

Для практического использования требуются тонкие однородно ориентированные слои. При этом различают *гомогенную* (горизонтальную) и *гомеотропную* (вертикальную) ориентации молекул относительно подложек, которые изготавливают из стекла. Требуемая ориентация достигается специальной обработкой поверхности стеклянных подложек (травление, натирание, скрайбирование, осаждение

органических и неорганических покрытий и др.) или введением поверхностно-активных веществ в мезофазу.

По электрическим свойствам нематические жидкие кристаллы относятся к группе полярных диэлектриков с невысоким удельным сопротивлением ($\rho = 10^6 \dots 10^{10}$ Ом·м), значение которого можно легко регулировать растворением диссоциирующих ионных соединений.

Рассмотренные свойства нематических жидких кристаллов используются в электрооптических ячейках для управления световым потоком. Конструкция такой ячейки показана на рис. 6.27. Между двумя стеклянными пластинами (подложками) 1, разделенными диэлектрическими прокладками 3, находится слой жидкого кристалла 4 толщиной $5 \dots 30$ мкм. На внутренние поверхности подложек наносятся прозрачные управляющие электроды 2, например, из двуокиси олова SnO_2 . Ячейка может работать как на просвет, так и в отражающем режиме. В последнем случае один из электродов, например, 5 выполняют непрозрачным (отражающим).

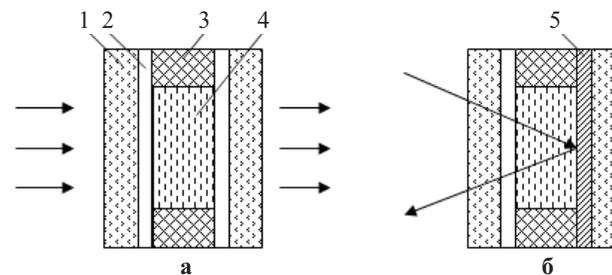


Рис. 6.27. Электрооптическая ячейка на жидких кристаллах:
 а – работа на просвет (гомогенная ориентация молекул);
 б – работа на отражение (гомеотропная ориентация молекул)

Для получения цветных изображений используется технология «гость – хозяин»: в жидкие кристаллы («хозяин») вводят молекулы красителя («гость»), которые также имеют удлиненную палочкообразную форму, и ориентируются параллельно молекулам мезофазы за счет упругого дисперсионного взаимодействия. Спектр поглощения таких молекул является функцией их ориентации относительно направления поляризации падающего света. Поглощение максимально, если длинные оси молекул параллельны колебаниям электрического

вектора световой волны. Внешнее поле изменяет статическую ориентацию молекул, соответственно изменяется спектр поглощения линейно поляризованного света и обусловленный им цветовой контраст электрооптической ячейки.

Жидкие кристаллы, используемые в индикаторных устройствах, обычно представляют собой смесь двух или нескольких соединений. В смешанных системах удается получить более широкий температурный интервал существования мезофазы.

Область применения нематических жидких кристаллов пока в основном ограничивается индикаторными устройствами. 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.

Отметим, что в жидких кристаллах для индикации используется окружающий свет, благодаря чему их потребляемая мощность значительно меньше, чем в других индикаторных устройствах, и составляет $10^{-4} \dots 10^{-6}$ Вт/см². Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и пленочных электролюминофорах, а также в газоразрядных индикаторах. Принципиальными недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие, а также подверженность процессам электро- и фотохимического старения.

Контрольные вопросы и задания

1. По каким признакам и на какие группы делят диэлектрики?
2. Что такое поляризация диэлектрического материала и какие существуют виды поляризации?
3. Что такое относительная диэлектрическая проницаемость и какую поляризацию она характеризует?
4. При какой поляризации учитывают тангенс угла диэлектрических потерь и как его рассчитывают?
5. Какими параметрами оценивают электропроводность диэлектриков?

6. Назовите основные виды органических и неорганических пассивных диэлектриков.

7. В чем сходство и различие термопластичных и терморезистивных полимеров?

8. Чем активные диэлектрики отличаются от пассивных?

9. В чем сходство и различие сегнето-, пиро- и пьезоэлектриков?

10. Какие три вида жидких кристаллов вы знаете? Какими свойствами они обладают и где их применяют?

6.7. Композиционные материалы

6.7.1. Строение и классификация композиционных материалов

Традиционно применяемые металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Развитие современной техники предъявляет к материалам противоречивые требования. Их можно удовлетворить при использовании композиционных материалов (КМ) или композитов.

Композитом называют объемную гетерогенную систему, состоящую из сильно различающихся по свойствам, взаимно нерастворимых компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества каждого из них.

Композиционные материалы обладают уникальными свойствами, их особенность в том, что свойства определяются входящими в них компонентами, но отличаются от свойств компонентов, взятых в отдельности. По свойствам КМ превосходит любой из своих компонентов или резко отличается от них.

Компонент, непрерывный во всем объеме КМ, называется матрицей; компонент прерывистый, разъединенный в композиции, – армирующим элементом или наполнителем (упрочнителем). Композиционный материал обладает свойствами, которые не имеет ни один из его компонентов в отдельности. По свойствам КМ превосходит любой из своих компонентов или резко отличается от них.

Принцип построения композитов заимствован у природы: стволы и стебли растений – волокна целлюлозы соединены пластичным лигнином, кости человека и животных состоят из тонких прочных нитей фосфатных солей, объединенных пластичным коллагеном.

Свойства композита зависят от свойств матрицы, наполнителя и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолит, придает ей форму, служит для передачи внешних нагрузок арматуре из наполнителей. Она в большей степени определяет технологические режимы получения материала и его эксплуатационные характеристики: рабочую температуру, плотность, удельную прочность, предел усталости.

По *типу материала матрицы* КМ могут быть:

1. Полимерные. Матрица может быть органическим полимером (термопласты, реактопласты, смеси) или неорганическим (стекло, цемент).

2. Металлические (в том числе материалы, получаемые методами порошковой металлургии, и сплавы, состоящие из макронеоднородных фаз);

3. Керамические (в том числе с углеродной матрицей, которую в настоящее время принято считать частным случаем керамической матрицы).

4. Гибридные или комбинированные (полиматричные).

Следовательно, различают металлические композиционные материалы, полимерные композиционные материалы, керамические композиционные материалы и гибридные композиционные материалы.

Причем комбинированные КМ (рис. 6.28) бывают: полиармированные (содержащие два и более различных по составу и природе армирующих элемента) и полиматричные (имеющие две или более матрицы).

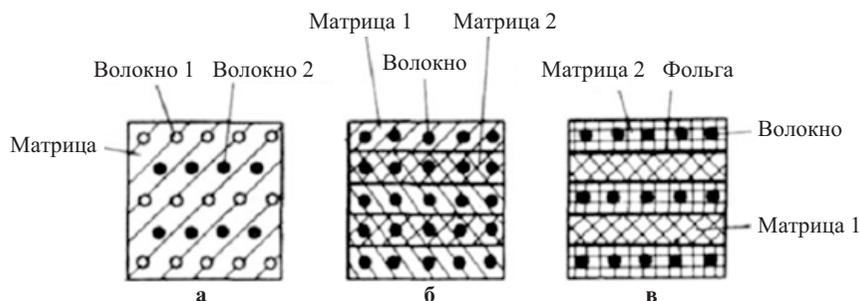


Рис. 6.28. Схема комбинированных композиционных материалов: а – полиармированные; б – полиматричные; в – гибридные

Классификация по наполнителю

Армирующие или упрочняющие элементы распределены в матрице равномерно. Они, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью, большим модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу. Армирующие элементы вводят в композиционный материал с целью изменения его свойств (увеличения прочности, жесткости и пластичности; изменения плотности, электрических, теплофизических и других характеристик в различных направлениях и отдельных местах изделия).

Армирующий или упрочняющий компонент часто называют «наполнителем». Во многих случаях наполнителями называют элементы, применение которых позволяет достичь не более чем 1,5...2-кратного повышения прочности матрицы. Армирующие элементы (арматура) – высокопрочные усы, волокна, ткани, которые при соответствующем содержании в композиции способствуют повышению прочности материала в 2...10 и более раз по сравнению с прочностью матрицы.

В композиционном материале могут находиться и наполнители, и армирующие элементы.

Существует множество классификаций наполнителей, мы остановимся на двух, наиболее полно раскрывающих свойства наполнителей и механизм упрочнения.

По наиболее широко используемой классификации наполнители делят на дисперсноупрочняющие, волокнистые и слоистые и композиты имеют такие же три типа: дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые.

В **дисперсноупрочненные КМ** (рис. 6.29а) искусственно вводят мелкие тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и других не бинарных соединений, не взаимодействующих с матрицей и не растворяющихся в ней вплоть до температуры плавления.

Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее композит. Основным несущим элементом является матрица, дисперсные частицы наполнителя упрочняют материал за счет сопротивления движению дислокаций, что затрудняет пластическую деформацию.

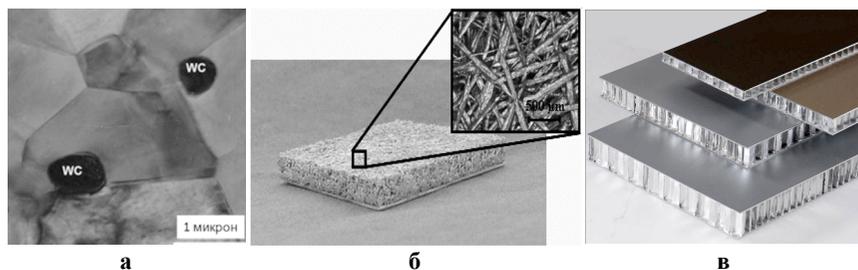


Рис. 6.29. Композиционные материалы:

а – дисперсноупрочненные; б – волокнистые; в – слоистые

В **волокнистых композитах** упрочнение происходит за счет нитевидных кристаллов или волокон разной формы-нити, ленты, жгуты разного плетения (рис. 6.29б). Прочность и жесткость таких материалов определяется свойствами армирующих волокон. Армирование дает больший прирост прочности, но дисперсионное упрочнение технологически легче осуществимо.

Слоистые КМ набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала. Слои наполнителя могут иметь различную ориентацию. Возможно поочередное использование слоев наполнителя из разных материалов с разными механическими свойствами.

Вторая классификация наполнителей предложена и используется профессором Г.М. Волковым (рис. 6.30).

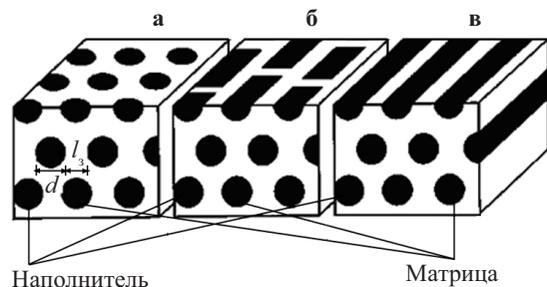


Рис. 6.30. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя:

а – с зернистым; б – с дискретным волокнистым; в – с непрерывным волокнистым; d – диаметр зерна; l_3 – межзеренное расстояние

Волков относит к дисперсноупрочненным только те композиты, у которых размер наполнителя не больше 0,1 мкм или 100 нм. Обратите внимание, что слоистых КМ в этой классификации нет (рис. 6.31).

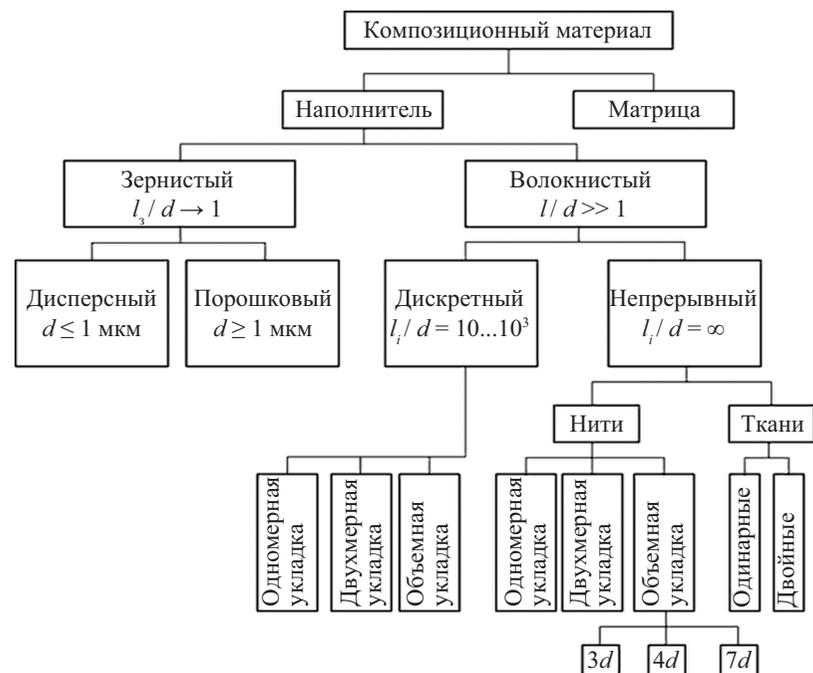


Рис. 6.31. Классификация композитов по Г.М. Волкову:

l_i – длина волокна; d – диаметр волокна

По **схеме расположения** волокнистых наполнителей выделяют три группы КМ (рис. 6.32).

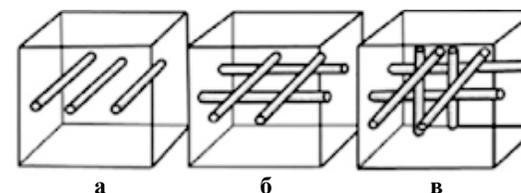


Рис. 6.32. Схема армирования композиционного материала:

а – одноосное; б – двухосное; в – трехосное

1. С одноосным (линейным) расположением наполнителя в виде волокон, нитей, нитевидных кристаллов в матрице параллельно друг другу (рис. 6.32а).

2. С двухосным (плоскостным) расположением армирующего наполнителя в виде волокон, матов из нитевидных кристаллов, фольги в матрице в параллельных плоскостях (рис. 6.32б).

3. С трехосным (объемным) расположением армирующего наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении (рис. 6.32в).

В зависимости от **геометрии армирующих элементов и их взаимного расположения** КМ бывают **изотропными** или **анизотропными**.

Изотропные КМ имеют одинаковые свойства во всех направлениях, эти свойства зависят от направления армирующих элементов. К макроскопически изотропным КМ относятся дисперсноупрочненные сплавы, псевдосплавы и хаотично армированные КМ.

У анизотропных КМ свойства материала отличаются в разных направлениях и зависят от ориентации волокон.

Хаотично армированные КМ упрочняются короткими (дискретными) частицами игольчатой формы (отрезками волокон или нитевидными кристаллами – так называемыми усами), ориентированными в пространстве случайным образом. При этом КМ получают квазиизотропными, т. е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в объеме всего изделия.

6.7.2. Механические свойства композиционных материалов

6.7.2.1. КМ с зернистым наполнителем

В КМ с зернистым наполнителем несущим элементом служит матрица. Роль наполнителя сводится к механическому препятствию на пути распространения трещин, возникающих в матрице в процессе ее деформации под действием приложенной нагрузки.

Способность зерен наполнителя препятствовать распространению трещины в матрице КМ пропорциональна их прочности.

Прочность зерна зависит от количества имеющихся в нем дефектов строения, по которым происходит его разрушение под действием нагрузки. При измельчении наполнителя дефекты строения зерен вскрываются, что приводит к упрочнению зерен. Поэтому в качестве наполнителя при изготовлении КМ предпочитают использовать мелкозернистый наполнитель, обладающий большей по сравнению с крупнозернистым наполнителем прочностью.

Однако практически достижимая путем механического измельчения дисперсность имеет определенный предел. Для получения более мелких зерен наполнителя с соответственно большей прочностью используют принцип фазовой перекристаллизации. Это позволяет получать зерна размером менее 0,1 мкм.

Композиционные материалы, матрица которых упрочнена наполнителем с зернами таких размеров, называют дисперсноупрочненными.

Степень упрочнения матрицы КМ при введении в ее состав более прочной фазы в виде зерен размером до 0,1 мкм пропорциональна сопротивлению, которое оказывают зерна движению дислокации (рис. 6.33, стадии а–г). Это та минимальная энергия, которая необходима для изгиба дислокации вокруг зерна.

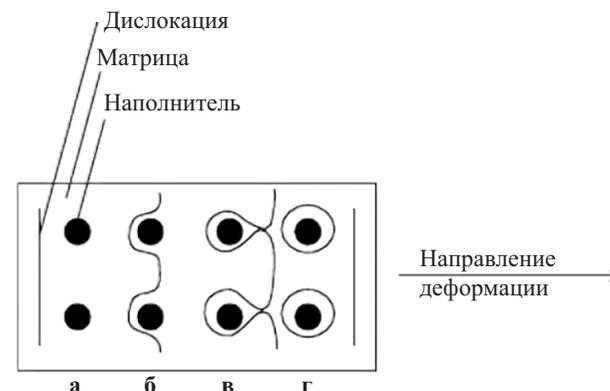


Рис. 6.33. Схема торможения пластической деформации зернами наполнителя:
а–г – последовательные стадии прохождения дислокации

Каждая следующая дислокация в процессе своего движения будет взаимодействовать не с зерном наполнителя, а с дислокационной петлей вокруг зерна (рис. 6.32, стадия г), что равнозначно уменьшению эффективного расстояния между зернами. Поэтому для прохождения каждой последующей дислокации необходимо приложение все большего напряжения, чем для предыдущей. Этот механизм объясняет деформационное упрочнение дисперсно-упрочненных КМ.

Для эффективного упрочнения матрицы композита по описанному дислокационному механизму необходимо, чтобы расстояния между зернами крупностью не более 0,1 мкм находились в интервале

0,01...0,3 мкм, что соответствует объемному содержанию наполнителя в КМ в пределах 1... 15 %.

Механизм упрочняющего действия зернистого наполнителя при введении в матрицу более крупных зерен отличается от рассмотренного.

В КМ с крупностью зерен более 1 мкм их упрочняющее действие на матрицу проявляется только при объемном содержании наполнителя более 25 %. Зерна наполнителя упрочняют матрицу путем механического стеснения ее деформирования, т.е. жесткая поверхность зерен наполнителя ограничивает деформацию более мягкой матрицы под действием нагрузки.

Когда касательные напряжения на контактной поверхности матрицы с зерном наполнителя достигнут предела прочности материала зерна, последнее начнет разрушаться с зарождением трещины, развитие которой приведет к разрушению КМ. Если уровень напряжения недостаточен для деформации зерен наполнителя, но напряжение втрое превышает предел текучести нестесненной матрицы, то трещина разрушения формируется в матрице.

6.7.2.2. КМ с волокнистым наполнителем

Волокно, находящееся в матрице, должно иметь более высокие значения модуля упругости, чем у матрицы ($E_v > E_m$), что является одним из условий получения композиции с высокими механическими свойствами.

Теория композиционных материалов предполагает равномерное распределение волокон по объему матрицы, их одинаковую направленность и отсутствие проскальзывания на поверхности раздела матрица – волокно вплоть до разрушения композиции. Нагрузка, таким образом, распределяется между волокнами и матрицей, а деформации композиций ξ_k , матрицы ξ_m и волокна ξ_v будут одинаковы ($\xi_k = \xi_m = \xi_v$). Прочность композиции σ_v в таком случае изменяется в зависимости от объемного содержания упрочняющих волокон V_v (рис. 6.34). Малое содержание объемной доли волокна в матрице ($V_v < V_{кр}$) снижает прочность композиции. Волокна, быстро нагружаясь до предельных напряжений, разрушаются, и нагрузку воспринимает только матрица, которая и определяет прочность композиции.

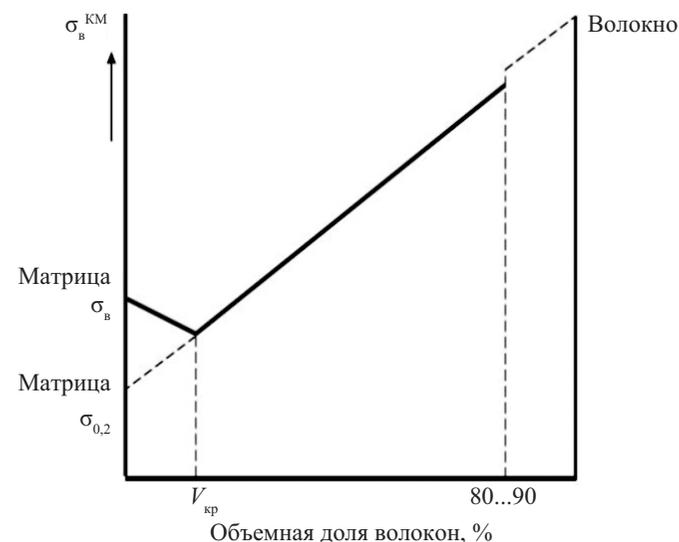


Рис. 6.34. Зависимость прочности волоконистого материала от содержания упрочнителя

Разупрочняющее действие волокон отмечается вплоть до $V_{кр}$, когда вначале происходит разрушение матрицы и дробление волокон. При увеличении объемного содержания доли волокон ($V_v > V_{кр}$) нагрузку воспринимают волокна, прочность которых определяет прочность всей композиции. Разрушение волокон под действием приложенной нагрузки приводит к быстрому разрушению матрицы.

Прочность композиции складывается из суммарной прочности волокон и матрицы (принцип аддитивности):

$$X_k V_k = X_n V_n + X_m V_m,$$

где X – характеристика свойства (например, прочность); V – объем, %; k, n, m – индексы, обозначающие соответственно композит, наполнитель и матрицу.

Прочность композита растет до значений объемной доли волокна $V_v \approx 0,8...0,9$, поскольку при больших значениях V_v сложно заполнить пространство между волокнами материалом матрицы, ухудшается сцепление волокна с матрицей и между ними возможно проскальзывание. Кроме того, в этом случае волокна близко расположены друг к другу, что не затрудняет распространение трещин от волокна к волокну.

Критический объем упрочняющих волокон в матрице определяют из уравнения:

$$V_{кр} = \frac{\sigma_B^M - \sigma_T^M}{\sigma_B^B - \sigma_T^M},$$

где σ_B и σ_T – пределы прочности и текучести матрицы (индекс «м») и волокон (индекс «в»).

Деформация композиционных материалов под нагрузкой, приложенной вдоль упрочняющих волокон, проходит в несколько стадий (рис. 6.35).

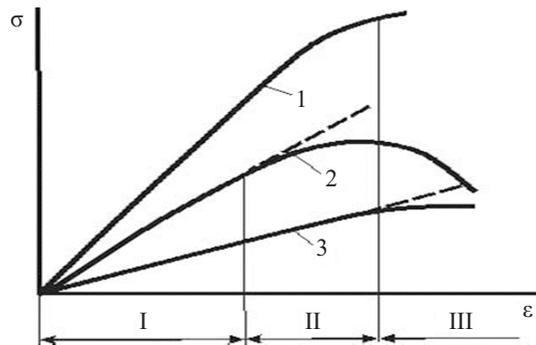


Рис. 6.35. Диаграмма растяжения волокон (1), матрицы (2) и КМ (3) с однонаправленными волокнами

На I стадии матрица и волокно деформируются упруго. На II стадии матрица переходит в упругопластичное состояние, а волокна деформируются упруго. На III стадии прочность композиции резко снижается в связи с разрушением хрупких волокон и матрицы.

Растягивающая нагрузка, приложенная к КМ, передается на волокно через матрицу, создавая касательные напряжения τ на поверхности раздела между волокном и матрицей (рис. 6.36). Величина их зависит от адгезионной прочности контакта волокна и матрицы.

Для КМ с дискретным волокнистым наполнителем важной характеристикой является **критическая длина волокон**. Она соответствует минимальной длине волокна, при которой максимальное значение его напряжения равно напряжению в непрерывном волокне (рис. 6.37). Точка приложения максимальной нагрузки расположена на половине длины дискретного волокна.

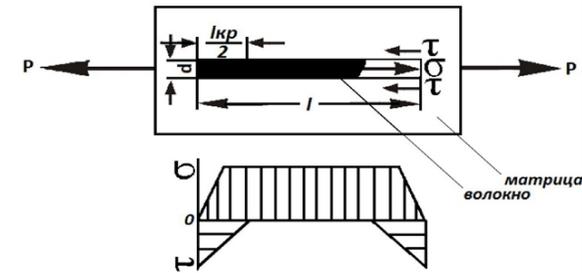


Рис. 6.36. Схема нагружения волокна в композиционном материале:

P – растягивающая нагрузка; $l_{кр}$ – критическая длина волокна; σ – растягивающее напряжение; τ – касательное напряжение

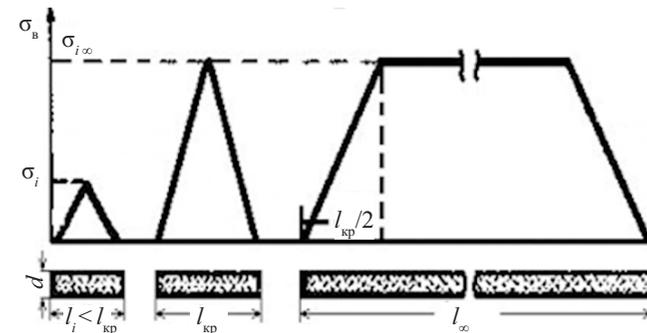


Рис. 6.37. Схема распределения напряжений по длине волокна в КМ:

$l_i, l_{кр}$ – длина дискретного волокна и критическая длина волокна; d – диаметр волокна; σ_B – прочность волокна

Критическая длина волокна $l_{кр}$ пропорциональна его диаметру и прочности, с увеличением прочности связи волокна и матрицы критическая длина волокон уменьшается:

$$l_{кр} = d\sigma_B / 2\tau,$$

где d – диаметр волокна; σ_B – прочность волокна; τ – касательное напряжение на поверхности раздела волокно–матрица.

При длине волокна $l_i < l_{кр}$ максимальное напряжение, передаваемое через матрицу на волокно, меньше предела прочности волокна, вследствие чего физико-механические свойства материала волокна реализуются в прочности КМ неполностью. Разрушение такого КМ происходит путем «вытягивания» волокна из матрицы по мере развития микротрещины разрушения.

При $l_i = l_{кр}$ максимальное напряжение в средней части дискретного волокна достигает предела прочности σ_b , реализуемого в бесконечно длинном волокне. Однако вследствие малой поверхности контакта с максимальной удельной нагрузкой реализация прочности волокна в композите хотя и выше, чем при условии $l_i < l_{кр}$, но также недостаточно полная. С увеличением отношения $l_i/l_{кр}$ при сохранении уровня максимальных удельных нагрузок поверхность их приложения увеличивается с соответствующим ростом воспринимаемого волокном усилия. По мере роста данного отношения уровни реализации прочности дискретных и непрерывных волокон в КМ сближаются.

При длине дискретного волокна $l_i < 5l_{кр}$ композиты на его основе имеет практически равную прочность с КМ на основе непрерывных волокон (рис. 6.38).

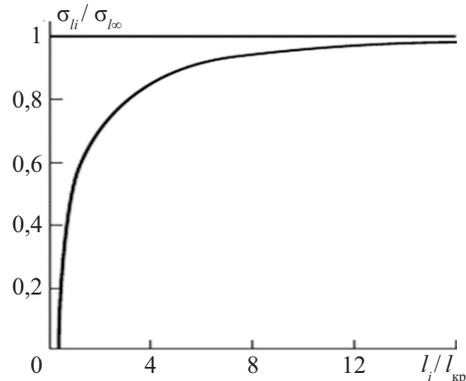


Рис. 6.38. Влияние длины волокна на прочность композиционного материала

Если дискретные волокна располагаются в матрице КМ хаотично, то в макрообъеме детали структура **изотропна**, хотя неизбежна анизотропия свойств в микрообъеме, соизмеримом с характерными размерами волокон, т.е. образуется квазиизотропная структура. В зависимости от технологии армирования материал с наполнителем из дискретных волокон может иметь изотропные свойства или в объеме всей детали, или только в одной пространственной плоскости. Использование специальных технологических приемов, например, наложение электростатического поля в момент формирования волокнистого каркаса, позволяет получать анизотропные материалы с дискретным волокнистым наполнителем.

Непрерывные волокна, используемые в качестве наполнителя, могут быть в виде нитей и тканей. При одномерной укладке нитей механические свойства КМ существенным образом зависят от их угла ориентации относительно действующей нагрузки (рис. 6.39). Устраняется этот недостаток только выбором материала для детали с пространственным армированием волокнами, сетками или конструированием детали из композиционного материала таким образом, чтобы нагрузки действовали вдоль упрочняющего волокна.

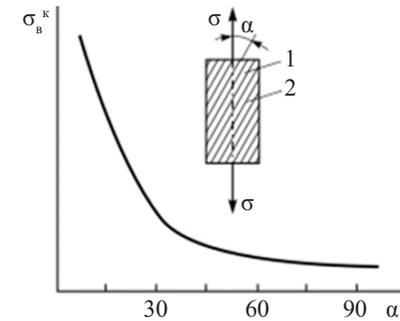


Рис. 6.39. Зависимость прочности однонаправленной композиции от угла ориентации волокон относительно действующей нагрузки.

Двухмерная укладка нитей (рис. 6.40б) технологически осуществляется путем последовательного наложения слоев однонаправленных волокон под углом θ к направлению волокон предыдущего слоя.

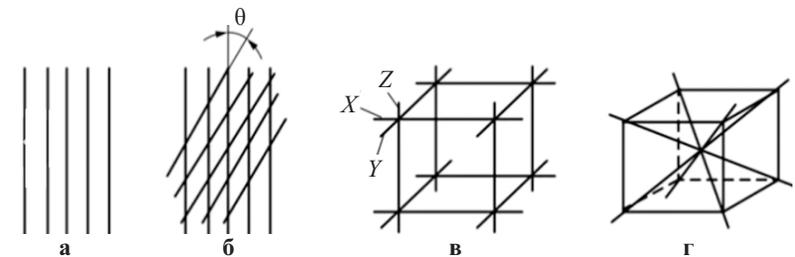


Рис. 6.40. Схемы армирования КМ с непрерывными волокнами: а — одномерная арматура; б — двумерная арматура; в, г — объемная арматура

Исследованиями в области механики анизотропных сред теоретически показано, что композиты с двухмерной укладкой однонаправленных слоев будут обладать изотропными свойствами в плоскости листа при $\theta = 72^\circ$ и числе слоев $n > 3$.

Основным недостатком композитов с одно- и двухмерным армированием является слабое сопротивление межслойному сдвигу и поперечному отрыву. Этому недостатку лишены композиты с объемным армированием (рис. 6.40в, г). Объемную укладку нитей используют для получения заданной степени объемной анизотропии свойств композита путем регулирования количественного соотношения волокон в направлении главных осей армирования. В условиях равного распределения волокон в этих направлениях получают квазиизотропные структуры, обеспечивающие объемную изотропность свойств материала.

Наиболее широко для объемной укладки нитей применяют схему $3d$, в которой оси армирования совпадают с направлением осей прямоугольной системы координат $X-Y-Z$ (рис. 6.40в).

При изготовлении деталей более ответственного назначения используют схемы армирования $4d$ и $7d$. По схеме $4d$ оси армирования ориентированы по диагоналям кубической ячейки объемной структуры КМ (рис. 6.40г). Теоретическое значение объемного содержания волокон в КМ при армировании по схеме $3d$ составляет 59 %, а по схеме $4d$ – 68 %.

6.7.3. Виды волокнистых наполнителей

В качестве наполнителей (упрочнителей) наиболее широко применяют:

- стеклянные волокна (стекловолокниты);
- углеродные (углеволокниты);
- борные (бороволокниты);
- органические полимерные волокна (органоволокниты);
- нитевидные кристаллы.

Стеклянные волокна

Имеют малую плотность, высокую прочность и теплостойкость, нейтральны к химическому и биологическому воздействию. Непрерывные волокна получают вытягиванием расплавленной стекломассы через фильеры диаметром 0,8...3 мм и дальнейшим быстрым вытягиванием их до диаметра 3...9 мкм. Поверхность стеклянных волокон покрывают замасливателем (например, парафиновая эмульсия) для

предотвращения истирания волокон при транспортировке и технологических операциях.

При изготовлении такого рода КМ волокна подвергают поверхностной обработке, улучшающей адгезию, и протягивают через ванну с полимерной смолой. Смола скрепляет волокна в ленты, которые собирают затем в слоистый (подобный фанере) листовый материал или же наматывают в более сложные формы. Собранный в листы или намотанный материал отверждается путем термообработки. Слои можно укладывать с чередованием направления волокон (формируя в клетчатую структуру КМ), что придает материалу жесткость.

Недостатком таких простых слоистых КМ является возможность их расслоения вследствие отсутствия поперечного армирования в каждом отдельном слое и между слоями, поскольку трещины, формирующиеся распространяются между слоями. Для устранения этих недостатков и изготавливают КМ с тканым армированием.

Стеклопластики нашли достаточно широкое применение из-за высокой прочности, в том числе при знакопеременных нагрузках, коррозионной стойкости. Они легко обрабатываются резанием. Их недостатком является снижение механических свойств в водной среде из-за ослабления связи «стекло-полимер». Стеклопластики были первыми конструкционными материалами, используемыми в силовых конструкциях. Из них изготавливают детали фюзеляжа и крыльев летательных аппаратов, баллоны высокого давления, корпуса автомобилей, приборы. В качестве армирующего компонента используют нити, жгуты, ткани. Слоистые композиты на основе тканей называются стеклотекстолитами.

Углеродные волокна

Сырьем для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон служат такие полимеры с высоким содержанием углерода, как полиакрилонитрил (ПАН) и реже – пек и вискоза.

Волокно типа ПАН выдавливают через фильеры малого диаметра и затем подвергают термическому разложению в контролируемых атмосферах без доступа кислорода (пиролизу).

Процесс сводится к последовательному проведению операций окисления, карбонизации и графитизации. Окисление ПАН-волокон

осуществляется при 200...300 °С, и на этой стадии переработки создаются условия для формирования оптимальной структуры углерода. Карбонизация проходит при температуре выше 900 °С в атмосфере водорода, и на этой стадии исходному волокну придается огнестойкость. При температуре обработки выше 2500 °С формируется структура углеродного волокна. Обработка проводится в вакууме или инертной среде – азоте, аргоне или гелии. Конечная температура обработки существенно влияет на свойства углеродных волокон. Изменяя температуру графитизации, можно управлять свойствами волокна.

Структура углеродного волокна состоит из системы лентообразных слоев конденсированного углерода с гексагональной решеткой, называемых микрофибриллами (рис. 6.41). Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют фибриллы. Размеры поперечного сечения фибрилл колеблются в широких пределах от сотен до тысяч ангстрем.

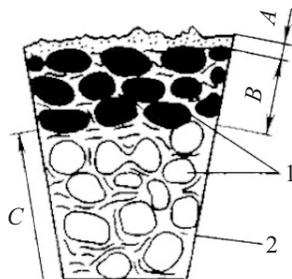


Рис. 6.41. Структура углеродного волокна:

A – поверхностный слой; *B* – высокоориентированная зона; *C* – низкоориентированная зона; 1 – микрофибриллы; 2 – аморфный углерод

Взаимное расположение фибрилл, степень их ориентации зависят от исходного сырья: степени вытяжки волокон, состава макромолекул, технологии получения волокон. В результате углеродные волокна, полученные из разных исходных материалов, обнаруживают разный характер соотношения между прочностью и жесткостью. Характерный элемент структуры – закрытые поры, которые могут занимать до 33 % объема волокна. Увеличение количества пор снижает прочность волокна при растяжении. Прочность углеродных волокон также зависит от наличия дефектов – пустот, трещин – и значительно снижается с увеличением размеров дефектов.

Углеродные волокна имеют отрицательное значение температурного коэффициента линейного расширения, благодаря чему появляется возможность при соответствующей укладке волокон получать близкие к нулю значения коэффициента расширения у такого КМ.

Промышленностью выпускаются углеродные волокна в виде крученого или некрученого жгута с диаметром волокон около 7 мкм и числом волокон в жгуте от 1000 до 160 000. Из углеродных волокон делают ленты различной ширины, ткани.

К недостаткам углеродных волокон следует отнести их склонность к окислению на воздухе, химическую инертность при взаимодействии, слабую адгезию с полимерными матрицами. Улучшения совместимости волокон с матрицами и повышением стойкости к окислению добиваются нанесением на углеродные волокна металлических и керамических покрытий

Борные волокна

Волокна на основе бора обычно получают его осаждением на нагретые тугоплавкие металлические нити (проволоки). Осаждение идет из газовой фазы при диссоциации галоидных соединений, например треххлористого бора BCl_3 , на основу из вольфрамовой нити толщиной 12 мкм, нагретой до 1100...1200 °С. В процессе осаждения (в течение 1...2 мин) бор диффундирует в вольфрамовую основу, образуя бориды вольфрама на волокне. Общий диаметр борного волокна достигает 100...150 мкм. Строение композиционного материала в виде ленты толщиной 0,5 мм, содержащей волокна бора в алюминиевой матрице, показано на рис. 6.42.

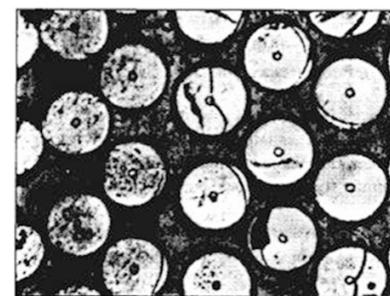


Рис. 6.42. Микрофотография КМ типа алюминий–бор

Борные волокна обладают по сравнению с другими армирующими компонентами большим модулем сдвига G. Бор является полупроводником, поэтому композиты с таким волокном имеют пониженные тепло- и электропроводность. Борное волокно интенсивно окисляется на воздухе при 400 °С, а при температурах выше 500 °С интенсивно взаимодействует с алюминиевой матрицей.

Повышают жаростойкость и предотвращают взаимодействие борного волокна с алюминиевой матрицей, нанося на их поверхность покрытия из карбида кремния толщиной 3...5 мкм. Волокна бора, покрытые карбидом кремния, получили название «борсик», а процесс выращивания монокристаллов карбида кремния на поверхности волокон – вискеризацией.

Полимерные волокна

Для получения армирующих волокон также используются высокопрочные высокомодульные полимеры. Для них характерны низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении и достаточная прочность при сжатии и изгибе, высокое сопротивление динамическим нагрузкам.

Полимеры, из которых получают такие волокна, делятся на жесткоцепные (полипарафенилентерфталамид (кевлар) и полибензоа-тиазол) и гибкоцепные (полиэтилен и поливиниловый спирт). Макромолекулы в волокнах, изготовленных из этих полимеров, в основном ориентированы в направлении оси волокна и свойства волокна (прочность, модуль упругости и др.) различны вдоль и поперек его. Чем выше степень ориентации макромолекул полимеров, тем выше прочность при растяжении вдоль волокон.

Макромолекулы в жесткоцепных полимерах при высокой температуре сами стремятся сориентироваться в одном направлении, поэтому при изготовлении волокон из этих материалов используют стадию термообработки. Основная проблема достижения высоких характеристик волокон из гибкоцепных полимеров – добиться высоких степеней ориентации в процессе вытяжки и избежать разрывов макромолекул. Полиэтиленовые волокна могут иметь очень высокие прочность и модуль упругости при самой низкой плотности. Однако они

имеют и недостатки – низкие рабочие температуры (до 100°С) и плохая адгезия к большинству полимерных матриц.

Предельно ориентированные арамидные волокна на основе ароматических полиамидов выпускаются в разных странах под различными названиями. В России – это СВМ и армос, в США – кевлар. Волокна в силу своего химического строения и надмолекулярной организации обладают высокими прочностью (до 5...5,5 ГПа) и модулем упругости (до 160...180 ГПа), они термо- и теплостойки, устойчивы к воздействию органических растворителей, нефтепродуктов и минеральных масел. Из таких волокон изготавливают комплексные нити, жгуты, ленты, ткани, нетканые материалы и другие армирующие наполнители.

Нитевидные кристаллы

В 1970-х появились первые материалы, армированные нитевидными монокристаллами («усами»). Нитевидные кристаллы получают, протягивая расплав через фильеры. Используются «усы» оксида алюминия, оксида бериллия, карбидов бора и кремния, нитридов алюминия и кремния и так далее длиной 0,3...15 мм и диаметром 1...30 мкм. Армирование «усами» (рис. 6.43) позволяет значительно увеличить прочность материала и повысить его жаростойкость. Например, предел текучести композита из серебра, содержащего 24 % «усов» оксида алюминия, в 30 раз превышает предел текучести серебра и в 2 раза – других композиционных материалов на основе серебра.

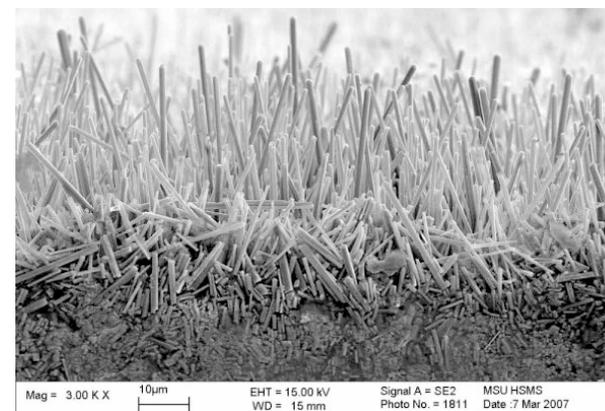


Рис. 6.43. Микрофотография нитевидных кристаллов

Форма поперечного сечения нитевидных кристаллов зависит от типа кристаллической ячейки данного соединения и может быть треугольной, квадратной, шестиугольной и др. Иногда нитевидные кристаллы имеют вид тонких трубок, лент, пластинок или спирально свернутого «рулета». Наиболее изучены нитевидные кристаллы кремния, углерода (графит), металлов, оксидов Al и Zr, карбидов Si, B.

Нитевидные кристаллы характеризуются высокой однородностью и совершенством структуры и поверхности. В очень тонких (диаметр <1 мкм) нитевидных кристаллах, как правило, нет дислокаций, у них высокосовершенная поверхность. С увеличением размеров кристаллов в процессе роста могут образовываться дислокации, на поверхности кристаллов часто наблюдаются ступени роста и другого рода дефекты.

Бездислокационные нитевидные кристаллы существенно отличаются по своим механическим и физическим свойствам от обычных монокристаллов и поликристаллических материалов. Так, максимальная прочность нитевидных кристаллов обычно составляет не менее 20...30 % от теоретической, модуль упругости достигает теоретических значений для монокристаллов с идеальной структурой. Кроме обычной статичной прочности нитевидные кристаллы (особенно очень тонкие) отличаются большой усталостной прочностью, способностью выдерживать упругие деформации до ~3 % и сохранять свою прочность при температурах, близких к температурам плавления.

Особые тепловые, электрические и магнитные свойства металлических нитевидных кристаллов также объясняются высоким совершенством их поверхности.

Основными способами выращивания нитевидных кристаллов есть осаждение из газовой фазы и кристаллизация из растворов и расплавов по методам выращивания монокристаллов.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите конструктивные особенности пластмасс.
2. Что такое «старение» пластмасс?
3. Назовите основные методы переработки пластмасс.
4. Какие химические элементы являются основой органических полимеров?

5. Какая химическая связь обеспечивает высокую теплостойкость кремнийорганических полимеров?

6. Приведите примеры природных и синтетических полимеров.

7. Охарактеризуйте отличия в строении и свойствах полимеров с линейной и линейно-разветвленной структурой.

8. Как формируются пространственные или сетчатые полимеры и какими свойствами они обладают?

9. Какие надмолекулярные структуры характерны для аморфных полимеров?

10. При каких условиях образуются кристаллические полимеры?

11. Опишите этапы процесса кристаллизации полимера.

12. Чем отличаются термопластичные полимеры от терморективных?

7.1. Понятия и термины

Наноматериалы и нанотехнологии определяют пути дальнейшего развития не только химии, физики, биологии, материаловедения, но и всей науки и техники на ближайшие десятилетия. Достижения нанотехнологий уже привели к практическим результатам принципиальной важности. Использование полупроводниковых гетероструктур позволило создать эффективные лазеры и светоизлучающие диоды, работающие при комнатной температуре. Гетероструктуры значительно улучшают характеристики транзисторов и интегральных схем на их основе по сравнению с традиционными кремниевыми схемами. Полупроводниковые светоизлучающие элементы и гетеротранзисторы составляют материальную основу современных информационных технологий. Лазеры, светодиоды, полупроводниковые гетеротранзисторы работают в огромном количестве устройств и систем – от проигрывателей компакт-дисков до интернет-сетей. Без них уже невозможно представить современную жизнь.

Один из недавних результатов внедрения нанотехнологий – создание устройств долговременного хранения информации («жестких дисков» или «винчестеров») на основе явления гигантского *магнитосопротивления*. Это достижение позволило на три и более порядков увеличить емкость компьютерной долговременной памяти при уменьшении габаритов и цены.

Одна большая интегральная схема процессора Intel Pentium может включать до десяти миллионов транзисторов. Дальнейший прогресс в этой области приведет к созданию технологий, обеспечивающих размещение в 1 см^3 микропроцессора до 10^{17} транзисторов, быстрое действие (свыше одного триллиона операций в секунду) и оперативную память более 100 гигабайт.

Однако этот прогресс не бесконечен и имеет фундаментальные физические ограничения. Закон Мура об удвоении каждый год числа транзисторов, размещаемых на кремниевой интегральной схеме, не

выполняется с 1970 г. Специалисты считают, что при минимальном размере компонент микропроцессора порядка $0,1 \text{ мкм}$ их плотное размещение неизбежно вызовет как перегревание, так и неконтролируемое туннелирование электронов, что приведет к нарушению выполнения функций микропроцессоров.

Химики достигли значительных успехов на пути создания молекулярных устройств, обладающих нужными свойствами. Важнейшим направлением работ является молекулярная электроника. Уже разработаны прототипы молекулярных систем хранения информации, плотность записи данных в которых на два порядка превышает емкость памяти на основе эффекта гигантского магнитосопротивления.

Более полувека назад Р. Фейнман отметил, что определенные молекулы могут выполнять функции переключателя и заменить собой транзисторы. Размеры молекулярных транзисторов на два порядка меньше самых миниатюрных кремниевых транзисторов. Если такой транзистор имеет размеры порядка одного нанометра, то на единице площади интегральной схемы разместится в миллион раз больше транзисторов.

Теоретически для хранения бита информации подходит двухуровневая система, которую относительно легко можно перевести из одного состояния в другое. *Молекулярный транзистор* – транзистор размером с одну молекулу, которая может существовать в двух устойчивых состояниях с разными физическими свойствами. Переводить молекулу из одного состояния в другое («переключать») можно с помощью различных полей – электромагнитного (светового и инфракрасного диапазонов), магнитного поля и т.д., формируя однобитную систему, воспроизводящую на молекулярном уровне функцию классического ключевого транзистора.

Веществ, молекулы которых, могут менять свою структуру при определенном физико-химическом воздействии, известно достаточно (рис. 7.1).

Например:

- *спиробензопирены* «переключаются» в другое состояние под действием ультрафиолета, а обратно – с помощью обычного света.

• *тионы* – органические вещества со свойствами полупроводников.

Bell Labs (2001 г.) получила органическую молекулярную структуру с двумя устойчивыми состояниями, «преобразующую» логический ноль в единицу и обратно. Размер канала этого органического транзистора равен длине одной молекулы (1...2 нм).

Создание молекулярного промышленного транзистора планируется на 2023–2027 гг.

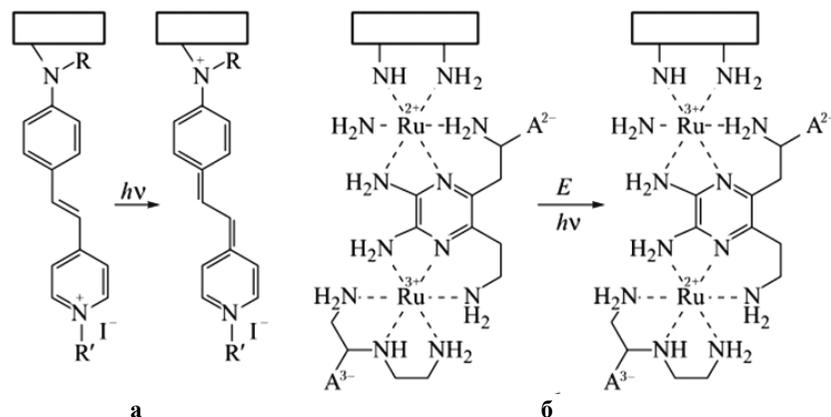


Рис. 7.1. Перестройка молекулярной структуры за счет механизмов фотопереноса (а) и электрического поля и светового излучения (б)

Сравнительные характеристики современных и молекулярных компьютеров представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Характеристики современных и молекулярных компьютеров

| Характеристики | Компьютеры | |
|--|--------------------|----------------------|
| | Современные | Молекулярные |
| Размер транзистора | До 0,1 мкм | 1...10 нм |
| Количество транзисторов на 1 см ² | До 10 ⁷ | ~10 ¹³ |
| Время отклика, с | <10 ⁻⁹ | До 10 ⁻¹⁵ |
| Эффективность, у.е. | 1 | 10 ¹¹ |

На основе наноструктурированных материалов получены разнообразные износостойкие покрытия, существенно продлевающие срок службы изделий. Созданы сверхпрочные износостойкие ткани, нано-

электромеханические сенсоры, способные регистрировать единичные молекулы отравляющих веществ, молекулярные фильтры, осуществляющие эффективную очистку и опреснение воды, эффективные катализаторы для нефтеперегонной промышленности, негорючие нанокompозиты на полимерной основе, нанодетекторы раковых клеток, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты, средства доставки лекарств к очагам заболеваний.

Приставка «нано» происходит от греческого nanos, что переводится как «карлик» и означает одну миллиардную часть чего-либо. В латинском языке эта приставка имеет значение «маленький», «крошечный». Поэтому даже из формальных соображений *нанообъектами* являются объекты, размеры которых, по крайней мере, вдоль одной пространственной координаты измеряются нанометрами (1 нм = 10⁻⁹ м = 10 Å = 10⁻³ микрон).

В этот диапазон размеров попадают ассоциаты атомов, кластеры, органические и биоорганические молекулы. Для ориентирования в характерных размерах отметим, что радиус иона кислорода – 0,132 нм, диаметр человеческого волоса – порядка 80000 нм. Этот интервал размеров представляет собой промежуточную область между размерами атомов, молекул и микроструктурами, получаемыми современными методами микроэлектроники. Особенность таких сверхмалых тел, состоит в том, что их размер соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия, то есть с расстоянием, на которое должны быть удалены атомы тела, чтобы их взаимодействие не сказывалось на его свойствах в заметной степени. Вследствие данной особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела.

Согласно ГОСТ ISO/TS 80004-1–2017 под *наноматериалом* понимают твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размеры которых хотя бы по одному измерению находятся в нанодиапазоне (в диапазоне линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм).

Нанотехнология – применение научных знаний для изучения, проектирования, производства и управления строением материальных

объектов преимущественно в нанодиапазоне с использованием зависящих от размера и структуры свойств этих объектов или присущих им явлений, которые могут отсутствовать у отдельных атомов и молекул или аналогичных макрообъектов.

Эта технология оперирует с отдельными атомами для того, чтобы получить структуры с атомарной точностью, т. е. она управляет объектами с разрешением на уровне отдельных атомов. Технология основывается на манипуляции атомов, молекул и наночастиц. В этом главное отличие нанотехнологий от современных промышленных технологий, которые управляют макрообъектами.

Система получает приставку «нано» не столько потому, что ее размер становится меньше 100 нм, а вследствие того, что ее свойства начинают зависеть от размера. Не менее важно для понимания специфических особенностей наночастиц и то обстоятельство, что по своим свойствам они отличаются как от объемной фазы вещества, так и от молекул или атомов, их составляющих.

В силу действия различных причин (как чисто геометрических, так и физических) вместе с уменьшением размеров падает и характерное время протекания разнообразных процессов в системе, т. е. возрастает ее потенциальное быстродействие, что очень важно для электроники и вычислительной техники. Реально уже сейчас достигнутое быстродействие (время, затрачиваемое на одну элементарную операцию) в серийно производимых компьютерах составляет около 1 нс (10^{-9} с). Существующие сейчас массовые технологии производства достигли своих теоретических пределов и нуждаются в кардинальном обновлении. Быстродействие может быть уменьшено еще на несколько порядков при использовании наноструктур.

Физика и химия твердого тела, статистическая физика описывают вещество, используя так называемый *термодинамический предел* – объем системы V и число частиц N стремятся к бесконечности, а плотность $n = N/V$ остается постоянной. Такой подход позволяет найти «объемные» характеристики системы. Система является макроскопической, если ее размер много больше некоторой *характерной корреляционной длины*, которая, как правило, имеет порядок $n^{1/3}$ (хотя в

некоторых случаях, например, в окрестности точки фазового перехода второго рода эта величина может стать большой).

В любом явлении переноса (электрический ток, теплопроводность, пластическая деформация и др.) носителям можно приписать некоторую эффективную длину свободного пробега R_c . При $R \gg R_c$ рассеивание носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_c$ ситуация координально меняется и перенос начинает сильно зависеть от размеров вещества. Рассмотрим, например, длину свободного пробега электронов в явлении электропроводности.

Неупорядоченное тепловое движение электронов совершается со значительно большими средними скоростями v_t , чем скорость направленного движения v_d – скорость дрейфа электронов под действием электрического поля E . В обычных образцах v_d определяется полем и средним временем свободного пробега t :

$$v_d = at; \quad qE = ma;$$

$$j = nqv_d = nqtmE/m = sE,$$

где m – масса электрона; a – ускорение электрона между соударениями; j – плотность электрического тока; m – подвижность электронов; q – заряд электрона.

Таким образом, в формуле закона Ома подвижность m и электропроводность s не зависят от размеров образца и поля E . А если размеры образца d малы по сравнению с длиной свободного пробега L , то $d < L = vt$.

В этом случае маловероятны соударения электронов и они будут ускоряться полем и за время пролета наберут скорость $v_d = (2qEd/m)^{1/2}$. Тогда $j = nq(2qEd/m)^{1/2}$. Получается, что плотность тока, а также подвижность носителей и электропроводность зависят от линейных размеров вещества и поля. Таким образом, при уменьшении размеров тел до значений, сопоставимых с длиной свободного пробега носителей заряда и меньших ее, свойства материала становятся зависимыми от размеров.

Рассматривая процессы переноса (протекание электрического тока, теплопроводность, пластическую деформацию и т.п.), считается,

что носители имеют определенную длину свободного пробега R_c . При $R \gg R_c$ рассеивание (или захват и гибель) носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_c$ ситуация существенно меняется и все характеристики переноса начинают сильно зависеть от размеров образцов.

Длина свободного пробега носителей, конечно, не является единственной физической величиной с размерностью длины, определяющая существование размерных эффектов. К таким величинам относятся длина экранирования, диффузионная длина и др. Все это – классические величины, и им соответствуют классические размерные эффекты. Но если эти длины R находятся в нанодиапазоне ($R_c < 100$ нм), то тогда им отвечают размерные нанозффекты.

Подавляющее большинство новых физических явлений на наномасштабах происходит из волновой природы частиц (электронов и т.д.), поведение которых подчиняется законам квантовой механики. Когда по одной или нескольким координатам размеры становятся порядка и меньше длины волны де Бройля носителей заряда, полупроводниковая структура становится резонатором, а спектр носителей заряда – дискретным. То же самое наблюдается с рентгеновскими зеркалами. Толщины слоев, способных отражать в фазе рентгеновское излучение, лежат в нанометровом диапазоне.

Поэтому наноматериал можно определить и по физической характеристике, т.е. как материал, размер структурных составляющих которого соизмерим с характерным корреляционным масштабом некоторого физического (химического) процесса и/или при котором происходит смена механизма данного процесса.

Важным является то, что в интервале нанорасстояний происходят электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и другие взаимодействия, ответственные за свойства наноматериалов. В нанодиапазоне находятся и многие характерные длины, связанные с химическими, биохимическими и биологическими процессами. Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются ее квантовые свойства. Однако сильные изменения свойств наночастиц по сравнению с макрочастицами того же

вещества наступают, как правило, задолго до проявления квантовых пределов (при размерах $R_c < 10 \dots 100$ нм). Для разных свойств (механических, электрических, магнитных, химических и др.) этот критический размер может быть разным даже для одного и того же вещества, как и характер их изменений при $R < R_c$.

Наноматериалы являются разновидностью вещества, строительные блоки которого – наноструктуры – имеют размер от 1 до 100 нм. Строительными блоками могут быть самоорганизующиеся молекулярные кластеры, нанотрубки, биологические молекулы (такие как ДНК), упорядоченные квантовые точки (нанокристаллы), нанопроволки и др. Обычно они состоят из $10 \dots 10^5$ атомов.

Наноструктура – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов. Под наноструктурами мы подразумеваем ансамбли наночастиц, структурные образования из атомов и молекул, кластеров и т.п. Наноструктура представляет собой упорядоченную совокупность наночастиц определенного размера, обладающих функциональными связями. Подобные системы имеют ограниченный объем; в процессе взаимодействия с другими химическими веществами их иногда рассматривают как своего рода нанореакторы. В табл. 7.2 приведены типичные наноструктуры и наноматериалы.

Конечно, в каждом конкретном веществе взаимодействия, формирующие уникальные, качественно отличные от объемных свойства, могут проявляться при разных размерах строительных блоков. В этом состоит некоторая условность указанного выше интервала размерностей. В связи с этим в понятие о наноматериале необходимо включать не только размер наноструктур – «строительных блоков», но и то скачкообразное изменение свойств вещества, которое происходит при достижении нанометрового размера составляющих его компонентов.

Таблица 7.2

Наноструктуры и материалы

| Наноструктура | Характерный размер | Материал |
|--|--|--|
| Кластеры, квантовые точки, нанокристаллы | Радиус, 1...10 нм | Изоляторы, полупроводники, металлы, магнитные материалы |
| Другие наночастицы | Радиус, 1...100 нм | Керамические оксиды, высокотемпературные сверхпроводники |
| Нанобиоматериалы, фотосинтетические реакционные центры | Радиус, 5...10 нм | Протеиновые мембраны, ирризирующие опалы |
| Наноусы | Диаметр, 1...100 нм | Металлы, полупроводники, оксиды, нитриды, алмазные усы |
| Нанотрубы | Диаметр, 1...100 нм | Углерод, слоевые оксиды и халькогениды, нитриды бора и галия |
| Нанобиостержни | Диаметр, 5 нм | ДНК, РНК |
| Двумерные наночастицы | Области, несколько нм ² ...мкм ² | Металлы, полупроводники, магнитные материалы |
| Поверхности и тонкие пленки | Толщина, 1...100 нм | Изоляторы, полупроводники, металлы, ДНК, мембраны |
| Трехмерные сверхрешетки наночастиц | Несколько нм в трех измерениях | Металлы, полупроводники, магнитные материалы |

Иногда понятия «наноматериал» и «наноструктура» используют как синонимы. Примером полупроводниковых наноматериалов (наноструктур) являются гетероструктуры, представляющие собой чередование нескольких слоев одного материала и нескольких слоев другого материала (рис. 7.2).

В подобных гетероструктурах важная роль принадлежит переходному слою, т.е. границе раздела двух материалов. Все атомы, входящие в состав материалов, из которых делают гетероструктуры, соответствуют элементам II–VI групп (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te). В электронике используются кремний, соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и твердые растворы на основе этих типов соединений. Из соединений типа $A^{III}B^V$ наиболее часто используется арсенид галлия GaAs, а из твердых растворов – $Ga_{1-x}Al_xAs$. Использование твердых растворов позволяет создавать гетероструктуры с непрерывным изменением свойств (рис. 7.2).

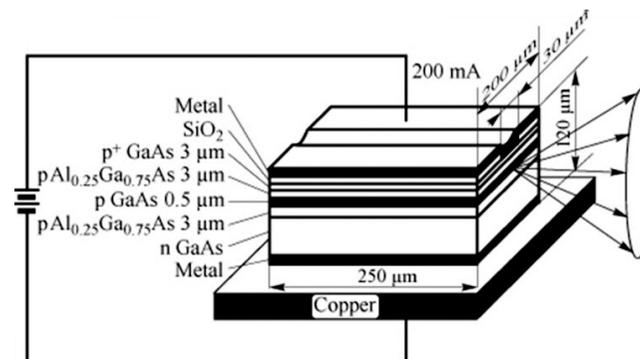


Рис. 7.2. Схематическое изображение первого в мире полупроводникового лазера (рисунок из Нобелевской лекции Алфэрова)

Наночастицы могут иметь самую разнообразную форму (сферы, хлопья, дендриты и др.). На рис. 7.3 показаны только три примера из огромного многообразия форм наночастиц.

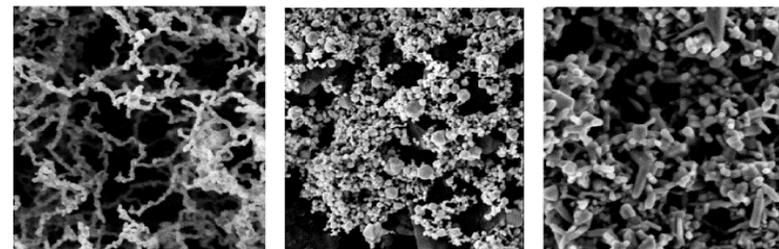


Рис. 7.3. Разнообразие морфологических форм наночастиц

Путем создания наноструктур можно изменять такие фундаментальные свойства материала как цвет, проводимость, температуру плавления, твердость, механическую и химическую стойкость. Свойства наноструктур зависят от упорядочения атомов на относительно большом масштабе. Поэтому в нанобласти скрыты огромные возможности по формированию широкого многообразия свойств материалов, состоящих из одних и тех же компонентов, но отличающихся характером упорядочения структурных единиц.

7.2. Проводниковые наноматериалы

В развитии проводниковых наноматериалов наблюдаются две основные тенденции: создание и отработка технологии получения

объемных нанопроводов и нанесение плоских слоев проводящих наноматериалов на гибкие диэлектрические подложки.

Объемные нанопровода могут быть полыми (нанотрубки) или сплошными (наностержни). Полые изготавливают из углерода. Нанотрубка представляет собой гигантскую молекулу с диаметром около нанометра и длиной несколько десятков микрон. В стенках трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Синтез нанотрубок, обладающих повышенной стабильностью и устойчивостью по сравнению с трубками других диаметров, был осуществлен в 1996 г. Диаметр таких трубок составил 1,36 нм, они обладают металлическим типом проводимости. Помимо однослойной производят также многослойные нанотрубки углерода, отличающиеся от однослойной разнообразием форм и конфигураций. У них среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0,34 нм.

Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок удалось непосредственно измерить только в 1996 г. Измерение проводили четырехконтактным способом: на полированную поверхность оксида кремния в вакууме наносили золотые полоски. В промежутке между ними напыляли нанотрубки длиной 2...3 мкм. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносили четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1 мкм. Результаты прямого измерения показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах – от $5,1 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-2}$ Ом/м. Минимальное значение на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 0,3 эВ.

В настоящее время разрабатывают технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим или сверхпроводящим материалом. Это дало бы возможность перейти к производству нанoeлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих.

Однако очищать, распутывать, выпрямлять, сортировать нанотрубки, собирать из них цепи сложно и дорого. Проще оказалось работать с нанопроводами. Для разных целей изготавливают кремниевые или металлические моно- или многослойные нанопровода из золота, меди или марганца. Нанопровода диаметром 12 нм можно использовать для оптических и электромагнитных систем, включая сенсоры и солнечные батареи.

Основными методами изготовления являются подвешивание или напыление. В первом методе тонкий обычный провод подвешивают в вакуумной камере и уменьшают его толщину либо травлением, либо обстреливая его высокоэнергетичными частицами, либо вытягивая его из расплава. Во втором методе напыленные нанопровода образуются на подложке, например, в виде ряда атомов металла на непроводящей поверхности. Затем производят лазерную абляцию атомов нанопроводов, т.е. унос вещества с поверхности твердого тела под воздействием излучения.

Нанесение проводниковых наноматериалов на подложки из тонких пластин или пленок диэлектриков, позволяет создать эластичные проводники. Например, созданные на полимерной подложке нанопроводники из серебра имеют более высокую проводимость, чем углеродные нанотрубки и биосовместимы, т.е. могут безопасно использоваться в гибких биомедицинских электронных устройствах. Их получают химическим синтезом в растворе, что способствует недорогому массовому производству. Могут найти применение и в электронике, например, для изготовления гибких дисплеев и смарт-ткани.

Последние 10 лет существует огромный интерес к использованию в электротехнике материалов на основе графена. *Графен* – аллотропная модификация углерода, существует в виде двумерного слоя атомов углерода, организованного в гексагональную решетку (рис. 7.4а). Графен проводит электроны быстрее, чем любой другой материал при комнатной температуре. Все по причине того, что графен имеет идеальную кристаллическую структуру. Ученые до сих пор ни разу не обнаружили, чтобы какой-либо атом в структуре был не на своем месте. Поскольку в кристаллической решетке нет изъянов, то электроны не замедляются.

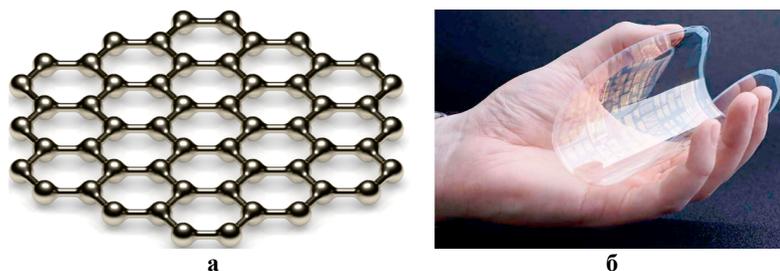


Рис. 7.4. Графен:

а – кристаллическая решетка; б – применение в покрытии для мониторов

Использование графена предполагается для изготовления прозрачного проводящего покрытия, которое необходимо для мониторов, солнечных панелей, фотоэлементов, рулонных экранов и сенсорных панелей, светодиодных ламп и более прочных и устойчивых к механическим нагрузкам ветряных двигателей (рис. 7.4б). Новый материал позволит сделать очень легкий и прочный пластик, контейнеры из которого позволят сохранять продукты свежими в течение нескольких недель.

Семейство материалов, связанных с графеном, называемых научным сообществом «графенами», состоит из структурных или химических производных графена. Наиболее важным химически производным графена является оксид графена (определяемый как однослойный оксид графита). Он может быть получен путем взаимодействия графита с сильными окислителями, например, смесью серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия.

Свойства графена в значительной степени зависят от метода изготовления. Например, восстановление оксида графена до графена приводит к образованию структуры графена, которая также имеет толщину в один атом, но содержит высокую концентрацию дефектов, таких как вакансии.

Были синтезированы серно–углеродные композиты с различной структурой, которые демонстрируют значительно улучшенные электрохимические характеристики по сравнению с чистой серой, что имеет решающее значение для конструкции высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов.

Одним из вариантов применения, проходящим в настоящее время стадию активных исследований, является создание на базе фраг-

ментов графеновых листов транзистора. На рис. 7.5 приведены изображения опытных образцов графеновых транзисторов.

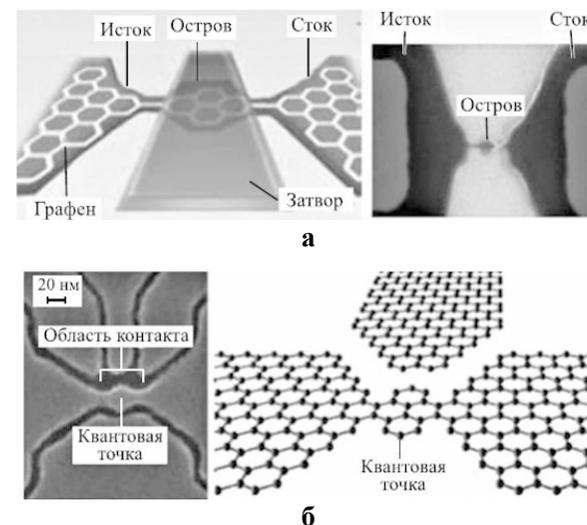


Рис. 7.5. Схемы (а) и микрофотографии (б) вариантов изготовления транзисторов на базе графена (пояснения в тексте)

Графеновый транзистор с верхним затвором (рис. 7.5а) имеет в своей структуре много общего с кремниевыми полевыми транзисторами. Слева на рисунке показана схема транзистора, состоящего из графеновых истока и стока, соединенных островком из проводящего материала. Ширина островка ~ 100 нм. Справа показана топология экспериментального транзистора. Масштаб увеличения изображения 40 000.

На рис. 7.5б слева представлена электронно-микроскопическая фотография топологии одноэлектронного транзистора, а справа – его схематическое изображение. Транзистор имеет центральный участок, представляющий собой квантовую точку. В этом локализованном пространстве электрический заряд становится квантованным. При этом наблюдается эффект кулоновской блокады (при переходе электрона появляется напряжение, препятствующее движению следующих частиц). Из-за блокады очередной электрон пройдет только тогда, когда предыдущий удалится от перехода. В результате по каналу транзистора, имеющего ширину всего несколько нанометров, может

проходить только один электрон. То есть появляется возможность управлять полупроводниковым прибором всего одним электроном.

Возможность управлять отдельно взятыми электронами открывает новые перспективы перед создателями электронных схем. В результате можно существенно понизить напряжение затвора. Устройства на базе одноэлектронных графеновых транзисторов будут отличаться высокой чувствительностью и отличными скоростными показателями. Конечно, на порядок уменьшатся габариты. В отличие от полупроводниковых одноэлектронных приборов, графеновые транзисторы не требуют глубокого охлаждения и хорошо работают при комнатных температурах.

7.3. Полупроводниковые наноматериалы

Графен способен заменить кремний в микроэлектронике, однако нанопроводники на основе кремния имеют широкое применение в солнечной энергетике. Они используют наночастицы кремния для поглощения большего диапазона длин волн из электромагнитного спектра. Это можно сделать, поместив на поверхность множество одинаковых и равномерно расположенных кремниевых стержней. Кроме того, высота и длина интервалов должны быть оптимизированы для достижения наилучших результатов. Такое расположение кремниевых частиц позволяет солнечной энергии поглощаться множеством различных частиц, возбуждая электроны и в результате превращая большую часть энергии в тепло. Затем тепло может быть преобразовано в электричество. Установлено, что такие наноразмерные полупроводники могут повысить эффективность как минимум на 40 % по сравнению с обычными солнечными элементами.

Как указывалось ранее, полупроводники в основном применяют для создания электронных приборов и устройств, в которых используется преобразование электромагнитной энергии, т.е. в электронике. В последние годы бурно развивается нанoeлектроника, принципиальным отличием которой является использование квантовых эффектов. Ее основные направления – уменьшение размеров изделий, увеличение их быстродействия и массовость производства.

В 2015 г. корпорация Intel начала выпускать чипы на основе 14-нанометрового производственного процесса, готовясь перейти на 10-нанометровый процесс в конце текущего или начале следующего года. Эти размеры имеет самый маленький элемент схемы, вытравливаемой на каждом чипе, а чем меньше размеры элементов, тем быстрее работает процессор и тем меньше он потребляет электроэнергии.

Гордон Мур, один из основателей Intel, в 1965 г. обнаружил закономерность: плотность размещения транзисторов удваивается примерно через каждые два года, что позволяет делать процессоры все более быстрыми и дешевыми. Но когда размеры транзисторов станут сравнимы с размерами атомов, задачи, связанные с утечками тока и управлением энергопотреблением, заметно усложнятся. Одним из физических ограничений на миниатюризацию электронных схем является принцип Ландауэра, согласно которому логические схемы, не являющиеся обратимыми, должны выделять теплоту в количестве, пропорциональном количеству стираемых (безвозвратно потерянных) данных. Возможности по отводу теплоты физически ограничены.

По прогнозам ряда ученых в ближайшие годы кремний будет применяться в сочетании с напряженным германием или с арсенидом индия и галлия. В конечном итоге элементы, находящиеся с третьего по пятый столбцы периодической таблицы химических элементов, должны заменить кремний, поскольку обладают более высокой проводимостью. На начальном же этапе они будут применяться совместно с ним. Intel уже сейчас использует в своих процессорах альтернативы кремнию, в частности гафний.

Создан одноэлектронный транзистор, проводящий канал которого (остров) имеет размеры 10 нм и отделен от стока истока туннельными барьерами из тонких слоев изолятора. Материалом для острова транзистора служит отдельный кластер аморфного кремния. Особенность этого транзистора – возможность функционировать при комнатной температуре, так как нагрев сведен к минимальному.

В настоящее время сверхвысокочастотными считаются транзисторы, рабочая частота которых превышает 300 МГц. Ученые из Университета штата Иллинойс (США) создали биполярный транзистор на

основе фосфида индия и арсенида галлия, способный работать с частотой 600 ГГц.

Разрабатывается несколько принципов сборки наноконструкций в систему. Германские исследователи предлагают проводить процесс сборки в жидкости, где плавают наноконструктивы. Определенным образом ориентируясь, они подплывают к наноподложке и встают в нужные ее места. Другой принцип формирования сборок – использование биоэлектроники на основе молекул ДНК, способных стать основой компьютеров будущего. ДНК-чипы, которые также называют биочипами, уже сейчас являются частью биологических технологий в генетических исследованиях. ДНК-чипы состоят из молекул ДНК, которые располагаются на жесткой подложке (например, из кремния, стекла, пластика) и генерируют контролируемые электрические поля в каждом пикселе. Молекулы ДНК сами по себе обладают программируемыми и самоорганизующимися свойствами, поэтому их можно настроить для выполнения функций молекулярной электроники и фотоники.

Идеи нанотехнологии применяются и в функциональной электронике, где задачи аппаратуры реализуются без применения основных стандартных элементов (диодов, резисторов, транзисторов, конденсаторов), базируясь непосредственно на физических явлениях в твердом теле. Например, создание схем одноэлектронной памяти, где два-три электрона хранят один бит информации (в современной микроэлектронной памяти для хранения одного бита информации задействовано около 10 000 электронов). Схема включает нескольких туннельных переходов, соединенных с конденсатором хранения информации. Активными элементами выступают органические молекулы, расположенные в перекрестиях двойной ортогональной сетки перекрещивающихся печатных проводников.

В полупроводниковых нанокластерах размер экситона может быть сравним или превосходить размер кластера. Энергетическая зависимость щели между валентной зоной и зоной проводимости от размера кластера приводит к голубому сдвигу в оптических спектрах поглощения и люминесценции для нанокластеров по сравнению с массивными телами. Кроме голубого сдвига в нанокластерных мате-

риалах наблюдается красный сдвиг, изменение ширины линий и времени испускания, увеличение интенсивности излучения и т.д. Поэтому данные материалы вызывают повышенный интерес.

Исследования и конструирование приборов на основе наноматериалов сталкиваются с технологическими трудностями получения материалов с достаточно малой дисперсией среднего размера. Полупроводниковые нанокластеры получают различными способами, в том числе, основанными на методах коллоидной химии (золь-гель методы); приготовления неорганического стекла, окрашенного кристаллами соединений A_nB_{VI} и A_nB_{VII} ; формирования полупроводниковых квантовых точек посредством фазового распада твердого раствора. Используют технологии создания тонких полупроводниковых пленок, такие как молекулярно-лучевая (молекулярно-пучковая), газофазная и жидкостная эпитаксия, химическое вакуумное осаждение, термическое испарение и импульсное лазерное напыление, метод ионного пучка, ионное напыление, ВЧ-распыление, ВЧ-магнетронное распыление.

Заслуживают внимания step-by-step метод с чередующимися процессами магнетронного и ионно-лучевого распыления, полимеризации, термического (резистивного, лазерного, электронно-лучевого) испарения в вакууме и атмосфере инертного газа, зондовые методы.

Способы получения нанокристаллов в большинстве случаев основаны либо на процессах распада пересыщенных растворов (коллоидных или твердых), либо на процессах перехода веществ в газообразную фазу и последующей конденсации, либо на окислительно-восстановительных реакциях, либо на чередовании перечисленных процессов.

7.4. Диэлектрические наноматериалы

Наиболее перспективными и широко используемыми являются нанокерамические материалы. Нанокерамика состоит из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм и получена, как правило, из наноразмерных порошков методами формования и спекания.

Элементы структуры с наноразмерами всегда имеются в любом традиционном керамическом материале, но в наноматериалах они определяют их важнейшее эксплуатационное свойство. Если материал

(1-, 2-, 3-мерный) не состоит только из однофазных элементов структуры размером менее 100 нм, но содержит керамические элементы структуры размером менее 100 нм, определяющие его важнейшее эксплуатационное свойство, то материал можно считать наноккомпозитом. Керамика, в которой размер частиц не превышает 100 нм, может показывать уникальные свойства, обусловленные их наноразмером – магнитные, электрические и др. В такой нанокерамике объем, занимаемый границами между наночастицами, соизмерим с объемом, занимаемым частицами.

Границы имеют разупорядоченную (в отличие от упорядоченной кристаллической) структуру и имеют меньшую плотность, поэтому плотность беспористой нанокерамики также оказывается ниже, чем у обычной керамики с кристаллами размером значительно больше 100 нм. Такая керамика должна обладать при нагревании высокой пластичностью (способностью к деформации) и даже сверхпластичностью (способностью к очень большой деформации). Это открывает перспективу к получению изделий из керамики методами, разработанными в металлургии – выдавливанием, протяжкой и т.д.

Известно, что чем меньше размер кристаллов в высокоплотной керамике, тем выше ее прочность. Керамика из нанокристаллов должны обладать повышенной прочностью. При полировании такой керамики можно получать исключительно высокую чистоту поверхности, поскольку дефекты (выколы) обычно соизмеримы с размером кристаллов. Однако при изготовлении такой керамики возникают большие трудности на всех переделах технологии, особенно при обжиге. Во время обжига керамика приобретает прочность за счет припекания частиц друг к другу и удаления пор. Этот процесс называют спеканием керамики. Он осуществляется путем переноса материала от частицы к частице (массоперенос) и взаимному перемещению частиц (пластической деформации). Размер частиц при этом обычно увеличивается, и исходные наночастицы могут легко превысить наноразмеры (100 нм).

Для сохранения наноразмеров кристаллов в керамике перспективны горячее прессование, горячее изостатическое прессование, сверхбыстрое спекание и их комбинация. При сверхбыстром спека-

нии небольшие заготовки можно вносить в разогретую печь и быстро извлекать из нее после окончания спекания, чтобы кристаллы не успели вырасти за пределы наноразмеров. Более перспективно использовать высокочастотный (микроволновой) нагрев, который позволяет быстро и равномерно нагреть заготовку.

Второй способ получения нанокерамических материалов заключается в непосредственном получении наночастиц на стадии термообработки керамики. На сегодня известны два метода его реализации. По первому методу уплотнение и спекание материала производят в специальной прессформе с применением интенсивного деформирования, например, дополнительного вращения формируемой массы. При этом можно добиться разрушения принятых сегодня в технологии керамики исходных кристаллов до наноразмера.

В результате получают заготовки из нанокерамики, которые после механической обработки превращают в изделия требуемой формы и размера. По второму методу используют неустойчивые твердофазные системы – неустойчивые твердые растворы, химические соединения и полиморфные фазы, которые при термообработке в твердом состоянии начинают распадаться с выделением наноразмерной фазы, определяющей эксплуатационные свойства материала. Возможность сохранения выделяющихся фаз в пределах наноразмеров облегчается относительно медленным протеканием процессов диффузионного массопереноса в твердой фазе. Это позволяет затормозить процесс после достижения требуемого наноразмера.

Из керамики на основе диоксида титана получают высокочастотные конденсаторы, работающие при частоте больше 1 МГц. Тонкопленочные конденсаторы из оксида титана рассматриваются в качестве альтернативного материала вместо SrTiO_3 в модулях памяти DRAM (динамическая память с произвольным доступом), которые широко используются в современных компьютерах в качестве оперативных запоминающих устройств и в качестве устройств постоянного хранения информации.

Диэлектрическая проницаемость циркониевой керамики на основе ZrO_2 при комнатной температуре составляет 15...20 (при частоте

100 кГц) и немного увеличивается с добавлением редкоземельных элементов, например для церий-допированного состава достигает 26. Наноразмерные пленки диоксида циркония, нанесенные при 275 °С, демонстрируют повышенную диэлектрическую проницаемость (~43), низкие токи $<10^{-8}$ А/см² трещин. Применяют для производства резистивной памяти с произвольным доступом, энергонезависимой динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) и энергонезависимой флеш-памяти.

Последние годы ZrO₂ исследуется в качестве диэлектрика затвора для устройств CMOS (комплемментарные металл-оксид-полупроводники). Двумя важными характеристиками CMOS-устройств являются высокая помехоустойчивость и низкое статическое энергопотребление.

В России два предприятия производят изделия из нанокерамики: ЗАО НЭВЗ-Керамикс и ООО «Вириал».

В электротехнической, атомной, медицинской и других отраслях промышленности, в реализации программ энергосбережения лидирующее место занимает алюмооксидная керамика. Для ее производства необходимо получение оксида алюминия чистотой более 99,997 %, наноматериал с меньшей чистотой изначально дефектен.

Керамика применяется в качестве изоляционного материала для вакуумных дугогасительных камер в вакуумных коммутационных аппаратах; приборов ночного видения, главным элементом которого является электронно-оптический преобразователь, усиливающий свет и превращающий инфракрасный свет в видимый. Керамика на основе Al₂O₃ применяется для изготовления подложек монолитных интегральных схем усилителей, плат полупроводниковых приборов большой мощности.

Подложка выполняет две основные функции: электрическая изоляция токоведущих шин топологического рисунка, расположенных на одной стороне, друг от друга, а также от токоведущих шин на другой стороне; передает тепло, выделяемое активными силовыми полупроводниковыми кристаллами (диодами, транзисторами, тиристорами), на теплоотводы и радиаторы.

Тенденция исследований и разработок последних лет – использовать квантовые эффекты, – это уже основа новой, так называемой наногетероструктурной технологии.

Контрольные вопросы и задания

1. Почему наноматериалы и нанотехнологии находят все большее применение в электротехнике?
2. Какие вещества называют наноматериалами?
3. В чем их особенность наноматериалов и нанотехнологий?
4. Какие электрические свойства материала зависят от размера его структурных элементов и почему?
5. Укажите достоинства и недостатки двух тенденций в развитии проводниковых наноматериалов.
6. Что такое графен и в каких областях электротехники возможно его применение?
7. Какие химические элементы перспективны для использования вместо кремния и почему?
8. Какими методами получают нанокерамические материалы?

Атом – частица вещества микроскопических размеров и массы, наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его химических свойств.

Адроны – составные частицы, сильно взаимодействующие друг с другом, состоят из кварков или антикварков и делятся на мезоны и барионы.

Валентная зона – разрешенная зона энергий, возникшая из тех уровней, на которых находятся валентные электроны в основном состоянии атомов.

Время релаксации – время, за которое поляризация уменьшается в e раз, т.е. приблизительно в 2,7 раза.

Диэлектрики – вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле.

Жидкие кристаллы – вещества, которые находятся в промежуточном (мезоморфном) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом.

Запрещенная зона – область значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном (бездефектном) кристалле.

Зона проводимости – доступный для электронов диапазон энергий, то есть энергетически разрешенная для электронов зоной.

Зонная теория – квантовомеханическая теория движения электронов в твердом теле. Позволяет объяснить, почему одни вещества проводят электрический ток, а другие – нет.

Квантовая точка – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты.

Кварк – элементарная частица и фундаментальная составляющая материи. Кварки объединяются в составные частицы, называемые адронами, наиболее стабильными из которых являются протоны и нейтроны.

Коллайдер – ускоритель частиц на встречных пучках, предназначенный для изучения продуктов их соударений.

Композиционные материалы – сложные материалы, в состав которых входят компоненты, сильно отличающиеся по свойствам, обычно не растворимые друг в друге. Эти компоненты разделены в материале ярко выраженной границей.

Компоненты – вещества, образующие систему.

Корпускулярно-волновой дуализм – концепция квантовой механики, согласно которой каждая частица или квантовая сущность может быть описана либо как частица, либо как волна.

Криопроводники – металлические проводники, удельное сопротивление которых при охлаждении снижается плавно без скачков и которые переходят в состояние, близкое к сверхпроводящему, при температурах, близких к температуре жидкого азота.

Кристаллическая решетка – воображаемая пространственная сетка, в узлах которой располагаются атомы (ионы), образующие твердое кристаллическое тело.

Магнитные материалы обладают способностью намагничиваться и нашли особенно широкое применение в технике благодаря их магнитным свойствам.

Материаловедение – наука, изучающая зависимости между составом, внутренним строением и свойствами материалов, а так же закономерности их изменения под воздействием внешних факторов.

Надмолекулярные структуры – структуры, возникающие в результате различной укладки макромолекул.

Нанокластеры – атомные ассоциаты, содержащие небольшое количество атомов.

Немагнитные материалы – материалы, не взаимодействующие с магнитным полем, т.е. не приобретающие магнитных свойств при воздействии на них магнитного поля.

Обменное взаимодействие – взаимодействие тождественных частиц в квантовой механике, приводящее к зависимости значения энергии системы частиц от ее полного спина.

Орбиталь – часть пространства вокруг ядра атома, в которой наиболее велика вероятность нахождения электрона.

Относительная диэлектрическая проницаемость – отноше-

ние емкости конденсатора с данным диэлектриком к емкости конденсатора тех же размеров с вакуумом между пластинами.

Планарная технология – набор технологических операций для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем за счет образования их структур с одной стороны монокристаллической подложки.

Пластификаторы – нелетучие органические жидкости с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания.

Пластмассы – многокомпонентные искусственные материалы, изготовленные на основе полимеров.

Пирозлектрики – диэлектрики, в которых происходит изменение спонтанной поляризации при изменении температуры.

Подвижностью называется скорость носителей тока при напряженности внешнего поля, равной 1 В/м.

Полимеры – высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных звеньев (мономеров) одинаковой структуры.

Поляризация – незначительное смещение или ориентация связанных зарядов в диэлектрике, приводящее к возникновению внутреннего электрического поля, направленного противоположно внешнему.

Прецизионные сплавы – группа сплавов с заданными физико-механическими свойствами. В эту группу, как правило, входят высоколегированные сплавы с точным химическим составом.

Припой – материалы, применяемый при пайке для соединения заготовок и имеющий температуру плавления ниже, чем соединяемые металлы.

Проводники – вещества, основными электрическими свойствами которых является высокая электропроводность.

Проводники первого рода – твердые материалы с электронной проводимостью.

Проводники второго рода или электролиты – это растворы кислот, щелочей и солей, электропроводность обусловлена ионным характером (движением анионов и катионов).

Полупроводники – материалы, основными электрическими свойствами которых является сильная зависимость электропроводности от воздействия внешних факторов (например, от температуры, давления или освещенности).

Работа выхода электрона из металла – это работа по преодолению потенциального барьера на границе металл–вакуум.

Сегнетоэлектрики – диэлектрики, обладающие самопроизвольной поляризацией в отсутствие внешнего электрического поля

Сверхпроводники – материал, электрическое сопротивление которого при понижении температуры до некоторой величины становится равным нулю.

Ситаллы (стеклокристаллические материалы) – это частично закристаллизованные стекла.

Температура плавления вещества – температура, при которой происходит его плавление.

Теплота плавления – количество энергии, поглощаемой твердым кристаллическим телом при переходе его из твердого состояния в жидкое.

Температурным коэффициентом удельного сопротивления – изменение удельного сопротивления проводника при изменении температуры на один градус, отнесенное к величине удельного сопротивления этого проводника при данной температуре.

Температурный коэффициент линейного расширения проводников показывает относительное изменение линейных размеров проводника (в частности его длины) в зависимости от температуры.

Теплоемкость – способность вещества поглощать теплоту при нагреве.

Теплопроводность – способность материалов проводить тепловую энергию от более нагретых частей тела к менее нагретым частям тела путем хаотического движения частиц тела.

Термопара – устройство для измерения температуры в промышленности и лабораторных условиях. Состоит из двух проволок, изготовленных из разных сплавов.

Термоэлектродвижущая сила – электродвижущая сила U , возникающая в электрической цепи, состоящей из нескольких разнород-

ных проводников, контакты между которыми имеют различные температуры (эффект Зеебека).

Трещиностойкость – способность противостоять распространению в материале трещин.

Углеродистые материалы – материалы на основе углерода (алмаз, стеклоуглерод, антрациты, нефтяной, литейный и неновый кокс, пироуглерод, сажа).

Удельная электрическая проводимость – способность тела (среды) проводить электрический ток.

Удельное электрическое сопротивление – физическая величина, характеризующая способность материала препятствовать прохождению электрического тока.

Уровень Ферми – наименьшая энергия, необходимая для возбуждения одной частицы и перехода ее в зону проводимости.

Фонон – квазичастица, квант энергии согласованного колебательного движения атомов твердого тела, образующих идеальную кристаллическую решетку.

Экситон – квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в диэлектрике, полупроводнике или металле, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы.

Электрет – называют диэлектрик, длительно сохраняющий поляризацию и создающий в окружающем его пространстве электрическое поле

Электропроводность – свойство вещества проводить под действием не изменяющегося во времени электрического поля не изменяющийся во времени электрический ток.

Электротехническими называют материалы (ЭТМ), используемые в технике с учетом свойств и характеристик в электромагнитном поле (как отдельно электрического или магнитного полей, так и их совокупности).

Электрическая прочность диэлектрика – значение напряженности поля, при котором происходит пробой диэлектрического материала.

Электронная эмиссия – явление испускания металлом электронов. Эпитаксией называется ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

Эпитаксия – ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

Эффект Мейснера – полное вытеснение магнитного поля из объема проводника при переходе в сверхпроводящее состояние.

Эффективная масса электрона – величина, имеющая размерность массы и применяемая для удобного описания движения частицы в периодическом потенциале кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепахин А.А., Балькова Т.И., Смолькин А.А. Электротехническое материаловедение. – Ростов на Дону: Феникс, 2017. – 350 с.
2. Журавлева Л.В. Электроматериаловедение. – М.: ПрофОбр-Издат, 2001. – 312 с.
3. Балькова Т.И., Давыденко Л.В., Прохорова А.И. Перспективные материалы и инновационные технологии. – М.: Московский политех, 2021. – 130 с.
4. Чеховой А.Н. Нанотехнология вокруг нас. Синергетика конструирования в промышленности и экологии: монография. – М.: Изд-во Российской инженерной академии, 2005. – 114 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
6. Коноплев В.Е., Тачаев М.В., Балькова Т.И. Элементоорганическая химия. – М., 2020. – 270 с.
7. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники. В 2 т. – М.: Академия, 2006. – 384 с.
8. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – СПб.: Лань, 2004. – 240 с.
9. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – СПб.: Лань, 2003. – 178 с.
10. Алиев И.И., Калганова С.Г. Электротехнические материалы и изделия: справочник. – М.: Энергоиздат, 2006. – 352 с.
11. Ржевская С.П. Электрические материалы. Диэлектрики: курс лекций. – Минск: БИТУ, 2009. – 142 с.

Учебное издание

БАЛЬКОВА Татьяна Ивановна
ГАЙДАР Сергей Михайлович
ПИКИНА Анна Михайловна

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
Учебник

Издается в авторской редакции
Техн. редактор Т.Б. Самсонова

Подписано в печать 01.08.2023. Формат 60×84/16.
Уч.-изд. л. 12,3. Печ. л. 15,75. Тираж 500 экз. Заказ № 576.

Отпечатано в АНО Редакция журнала «МЭСХ»
127412, Москва, ул. Б. Академическая, д. 44, корп. 2, e-mail: t_sams@mail.ru