

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра электротехники

С. Л. КУРИЛИН, И. Л. ГРОМЫКО

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию
в области транспорта и транспортной деятельности для обучающихся
по специальности 6-05-0715-09 «Системы обеспечения движения поездов»
в качестве пособия по дисциплине
«Электротехнические материалы и технология электромонтажных
работ»*

Гомель 2024

УДК 621.3 (075.8)
ББК 31.2
К93

Р е ц е н з е н т ы: заведующий кафедрой автоматики, телемеханики и связи
канд. техн. наук, доцент *В. О. Матусевич* (БелГУТ);
доцент кафедры физики и электротехники канд. техн.
наук, доцент *Д. В. Комнатный* (ГГТУ им. П. О. Сухого)

Курилин, С. Л.

К93 Электрические и магнитные материалы : пособие / С. Л. Курилин, И.
Л. Громыко; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус.
гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2024. – 114 с.
ISBN 978-985-891-091-4

Приведены общие сведения о строении и физических свойствах электрических и магнитных материалов; описаны проводниковые, полупроводниковые и электроизоляционные материалы, активные диэлектрики и магнитные материалы, их применение в электротехнике и электронике.

Предназначено для студентов электротехнического факультета специальности 6-05-0715-09 «Системы обеспечения движения поездов».

УДК 621.3 (075.8)
ББК 31.2

ISBN 978-985-891-091-4

© Курилин С. Л., Громыко И. Л., 2024
© Оформление. БелГУТ, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	6
1.1 Заселение электронами оболочек атомов и свойства химических элементов	7
1.2 Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами	9
1.3 Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов	10
1.4 Влияние структуры материала на его свойства	11
2 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	13
2.1 Влияние температуры металла на его электропроводность	14
2.2 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов	15
2.3 Металлы высокой электропроводности широкого применения	16
2.4 Различные металлы и их применение	21
2.5 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин- эффект)	26
2.6 Применение тонких металлических плёнок	28
2.7 Электропроводность металлических сплавов	29
2.8 Сплавы высокого сопротивления	31
2.9 Контактная разность потенциалов и термоЭДС	33
2.10 Сплавы различного назначения	33
2.11 Сверхпроводниковые материалы	35
2.12 Неметаллические токопроводящие материалы	37
3 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	40
3.1 Свойства и применение собственных полупроводников	41
3.2 Примесные полупроводники и применение p - n -перехода	44
3.3 Получение и применение германия	47
3.4 Получение и применение кремния	48
3.5 Получение и применение графенов	49
3.6 Получение и применение карбида кремния	50
3.7 Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C	51
3.8 Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$	52
3.9 Применение халькогенидов и оксидов	54
3.10 Органические полупроводники	55
3.11 Магнитные полупроводниковые материалы	56
4 ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	58
4.1 Сопротивление изоляции и электропроводность диэлектриков	58
4.2 Поляризация диэлектриков и диэлектрические потери	61
4.3 Диэлектрическая проницаемость материала и угол потерь	62

4.4 Показатели качества изоляции.....	64
4.5 Пробой изоляции и электрическая прочность диэлектрика	65
4.6 Электрический пробой газа в однородном поле	66
4.7 Особенности пробы газа в неоднородном поле	68
4.8 Изоляционные газы и жидкости	69
4.9 Особенности пробы твёрдой изоляции.....	71
4.10 Получение и применение полимеров	72
4.11 Неполярные полимеры	74
4.12 Полярные полимеры.....	75
4.13 Волокнистые изоляционные материалы.....	77
4.14 Электроизоляционные лаки и компаунды.....	77
4.15 Композиционные пластмассы и слоистые пластики	78
4.16 Эластомеры	79
4.17 Стёкла	80
4.18 Керамика.....	81
4.19 Слюда и слюдяные материалы	83
4.20 Асбест и асбестовые материалы.....	83
4.21 Неорганические диэлектрические плёнки	84
4.22 Нагревостойкость электроизоляционных материалов	84
5 АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ	86
5.1 Сегнетоэлектрики	86
5.2 Применение сегнетоэлектриков	87
5.3 Электрооптические кристаллы	88
5.4 Пьезоэлектрики	88
5.5 Пирозэлектрики	89
5.6 Электреты.....	90
5.7 Материалы для твёрдотельных лазеров	90
5.8 Жидкие кристаллы.....	91
6 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	93
6.1 Классификация веществ по магнитным свойствам	93
6.2 Доменная структура и намагничивание ферромагнетиков	94
6.3 Петли гистерезиса и магнитные характеристики материала	97
6.4 Особенности магнитных свойств ферромагнетиков	100
6.5 Материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей	101
6.6 Высокочастотные магнитомягкие материалы	105
6.7 Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса и магнитострикционные	107
6.8 Материалы для постоянных магнитов	109
6.9 Магнитные плёнки для записи информации	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие по материалам для электротехники и электроники написано в поддержку лекционного курса «Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ», который является первой специальной дисциплиной для студентов электротехнической специальности 6-05-0715-09 «Системы обеспечения движения поездов». За более 200 лет развития электротехники и более 100 лет электроники мы научились использовать движение электричества для передачи и преобразования энергии, передачи и обработки информации, а также для изменения свойств вещества с помощью электротехнологических процессов. Постоянно появляются новые электрические и электронные устройства, характеристики существующих непрерывно улучшаются; применение новых материалов является одним из основных способов повышения производительности, надёжности и эффективности электрооборудования и электронной аппаратуры.

Инженер-электрик в области разработки и эксплуатации телекоммуникационных систем должен знать важнейшие свойства проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов, используемых как при изготовлении отдельных элементов и деталей, так и при соединении их между собой.

Пособие не претендует на роль справочника по электротехническим материалам, главная его цель – адаптировать специальные знания в области материаловедения к уровню школьной подготовки студентов I курса, т. е. пересказать их в простой и доступной форме.

1 КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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

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

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

Диэлектрическими называют материалы с $\rho_v > 10^8$ Ом·м, которые практически не проводят электрический ток. Под действием электрического поля в них происходит *поляризация* – смещение связанных электрических зарядов. Способность вещества к поляризации характеризуется значением относительной диэлектрической проницаемости ϵ , которая показывает, во сколько раз вещество, поляризуясь, ослабляет внешнее электрическое поле по сравнению с вакуумом; во столько же раз возрастает ёмкость конденсатора, если пространство между его обкладками заполнить веществом.

Диэлектрики, применяемые для целей электрической изоляции материалов, называют *пассивными*. Качество изоляции характеризуется пробивным напряжением, а также электрической прочностью, которая представляет собой отношение пробивного напряжения к толщине материала. Потери при

работе изоляции в переменных полях характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, который показывает, какая часть от энергии, запасаемой при поляризации диэлектрика, выделяется в виде тепла. *Активными* называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять, и таким образом использовать их для электрических, электромеханических, электрооптических и других преобразований энергии, а также для запоминания и визуального представления информации.

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

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

Металлические магнитные материалы проводят электрический ток. В переменных полях в них возникают вихревые токи, которые усиливаются с повышением частоты, поэтому частотный диапазон их использования ограничен устройствами постоянного тока, а также тока промышленной и звуковой частоты. Для использования в высокочастотных и сверхвысокочастотных (СВЧ) устройствах обработки и передачи информации применяют полупроводниковые и диэлектрические магнитные материалы, которые отличаются малой электропроводностью и малыми потерями энергии на перемагничивание и переполяризацию.

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

1.1 Заселение электронами оболочек атомов и свойства химических элементов

Периодическая система химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева является иллюстрацией процесса заселения электронных оболочек по мере увеличения заряда ядра и количества электронов. Современный вариант таблицы представлен на форзаце 1.

Способом заливки фона различными цветами обозначены слева направо: щелочные металлы (фиолетовый); щелочноземельные металлы (синий); переходные металлы (голубой); постпереходные металлы (зелёный);

полуметаллы или металлоиды (жёлто-зелёный); другие неметаллы (жёлтый); галогены (оранжевый); благородные газы (красный). Внизу показаны лантаниды (светло-бирюзовый) и актиниды (бирюзовый). Для обозначения радиоактивности использован серый цвет букв и символов. Такая раскраска позволяет глубже понять связь химических свойств элементов с их положением в Периодической системе и строением электронных оболочек.

Информация по каждому элементу: атомная масса; электроотрицательность по Полингу; номер, символ, характерные и возможные степени окисления, русское название. Степени окисления приведены в соответствии с англоязычной Википедией в порядке убывания, за исключением некоторых случаев, когда требовалось подчеркнуть характерные отрицательные; например хлор: -17536...0. Здесь большие жирные цифры показывают характерные, а остальные – возможные степени окисления.

По мере продвижения слева направо происходит заполнение электронных оболочек, металлические свойства уменьшаются, неметаллические возрастают и так до конца периода – до инертного газа.

Периодическая система химических элементов с физическими свойствами представлена на форзаце 2. Здесь применены различные цвета и различные способы раскраски.

Цвета заливки фона: светло-коричневый – ферромагнетики; бледно-зелёный – полупроводники; светло-жёлтый – благородные (драгоценные) металлы; сиреневый – сверхпроводники. бледно-голубой – жидкости и элементы с температурой плавления ниже 100 °С; светло-бирюзовый – газы.

Цветные буквы и рамки: синие буквы – температура плавления ниже 1000 °С; синие буквы совместно с синей рамкой – легкоплавкие элементы (температура плавления ниже 300 °С); красные буквы – тугоплавкие (температура плавления выше 1524 °С – плавление железа); красные буквы совместно с красной рамкой – температура плавления выше 3000 °С. Элементы с температурой плавления от 1000 °С до 1524 °С оставлены чёрными.

Серые буквы (на тёмном фоне белые) – радиоактивность (для элементов с периодом полураспада более суток – в названии элемента, менее суток – в обозначении латинского символа).

Цветная раскраска применена своя для каждого химического элемента периодической системы в зависимости от его физических свойств. При сочетании свойств цвета также сочетаются. Условная граница между металлами и неметаллами проведена чёрной штриховой линией.

В заполненной электронной оболочке магнитные поля отдельных электронов компенсируют друг друга, поэтому большинство элементов немагнитны. У ферромагнетиков внутренние оболочки не заполнены, магнитные поля отдельных электронов складываются, превращая их атомы в элементарные магниты.

1.2 Зависимость электропроводности вещества от вида химических связей между его атомами

Рассмотрим, как влияет вид химической связи между атомами вещества на его электропроводность. У атомов *металлов* один или несколько внешних электронов не могут образовать оболочку. Они стремятся избавиться от этих электронов, отдавая их в «коллективное пользование», и превращаясь в идеальные положительно заряженные шарики – ионы. Металлический предмет можно представить как совокупность положительно заряженных шариков-ионов, в промежутках между которыми находятся отрицательно заряженные электроны, скрепляя их кулоновскими силами электростатического притяжения. Такую связь называют *металлической*; при ней каждый из внешних валентных электронов в равной мере принадлежит окружающим его ионам и, под действием малейшего электрического напряжения, легко «протекает» между ними, обеспечивая перенос электрического заряда и энергии. Эта простая модель наглядно объясняет хорошую электропроводность, теплопроводность и ковкость металлов. Подчёркивая свободу перемещения электронов по металлу, используют термин «электронный газ».

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

Ковалентная связь соединяет между собой атомы органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у неорганических веществ, если их кристаллические решётки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния и другие полупроводниковые кристаллы, твёрдость и высокая температура плавления которых являются примерами прочности ковалентной связи. Если ковалентная связь соединяет одинаковые атомы, то центр отрицательного электрического заряда объединённой электронной оболочки находится точно посередине между ядрами и совпадает с центром их положительного заряда. Такую связь называют *ковалентной неполярной*. Если



Рисунок 1.1 – Запретная зона на энергетической диаграмме полупроводников и диэлектриков

ковалентная связь соединяет разные атомы, то электронная оболочка оказывается стянутой в сторону одного из них, здесь образуется отрицательный полюс; второе ядро частично оголяется, здесь образуется положительный полюс. Молекулы такого вещества представляют собой электрические диполи, а связь называют *ковалентной полярной*.

При соединении атомов *металлов* с атомами *неметаллов* предоставляет прекрасная возможность одновременного превращения в шарики как тех, так и других, путём перехода электронов от металлов к неметаллам. При этом атомы металла превращаются в положительные ионы, а атомы неметалла – в отрицательные. Разноименно заряженные частицы притягиваются, образуя ионные кристаллы; такая связь называется *ионной* и является предельным случаем ковалентной полярной связи. Заполняя электронную оболочку неметалла, валентный электрон, ранее принадлежавший металлу, резко уменьшает свою энергию; верхняя граница валентной зоны резко опускается, на энергетической диаграмме вещества появляется широкая запрещенная зона, поэтому ионные кристаллы – диэлектрики.

1.3 Конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов

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

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

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

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

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

1.4 Влияние структуры материала на его свойства

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

Кристаллы характеризуются строгим повторением одинаковых пространственных ячеек и периодичностью электростатического поля. Кристаллы – это пример чистоты и порядка в мире атомов, они различаются формой пространственных решёток и обладают различными видами симметрии. Кристаллическая структура возможна при любом виде химической связи – ковалентной, ионной, металлической. Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных *монокристаллов* или состоять из совокупности большого числа мелких зёрен – *кристаллитов*. Монокристаллы обладают анизотропией; их реакции на электрические, магнитные, световые, механические и другие воздействия зависят от направления этих воздействий относительно кристаллографических плоскостей и осей кристалла.

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

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

Классическим примером полиморфизма является превращение на морозе белого олова (β -Sn) в серое (α -Sn), известное в технике как «оловянная чума». Особый интерес представляет полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита. Кроме этого, атомы углерода могут образовывать нити – карбины, плоские плёнки – графены, шаровые структуры – фуллерены, а также углеродные нанотрубки.

Твёрдые тела, которые характеризуются случайным, хаотичным расположением частиц, называют *аморфными*. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определённой температуры плавления и при нагреве постепенно размягчаются, теряя прочность.

Композиционные материалы объединяют компоненты различной структуры, используя их достоинства и компенсируя недостатки. В них сочетаются механическая прочность, эластичность, тепловая или химическая стойкость одних составляющих с высокими электрическими и/или магнитными характеристиками других. Примером удачной композиции является конденсаторная керамика, представляющая собой смесь мелких кристаллов, соединённых аморфным стекловидным связующим. Ещё пример – пропитанная волокнистая изоляция, которая сочетает прочность волокон и высокие диэлектрические характеристики пропитки. В медно-графитных щётках сочетаются нагревостойкость и неприхватываемость графита с электропроводностью меди. В магнитодиэлектриках сочетаются магнитные свойства металлических порошков и изоляционные свойства связующей смолы. Создание композиций является наиболее интересным и перспективным направлением материаловедения. Сведения о структуре электротехнического материала не менее важны, чем знание его химического состава.

Контрольные вопросы

- 1 По каким признакам и как классифицируют электроматериалы?
- 2 Как зависят от строения электронных оболочек атомов физико-химические, электрические и магнитные свойства элементов?
- 3 Объясните механизмы основных видов химической связи атомов:
а) металлической; б) ковалентной; в) ионной.
- 4 Что называют валентной зоной и зоной проводимости?
- 5 Чем различаются запретные зоны полупроводника и диэлектрика?
- 6 Назовите основные конструкционные и эксплуатационные свойства электротехнических материалов.
- 7 В чём различия между кристаллическими и аморфными материалами?
- 8 Что такое текстура? В чём польза текстурирования?
- 9 Что такое полиморфизм? Приведите примеры полиморфных веществ.
- 10 В чём особенности и достоинства композиционных материалов?

2 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

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

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

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

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

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

- 1 Металлы высокой электропроводности.
- 2 Различные металлы.
- 3 Сплавы высокого сопротивления.
- 4 Сплавы различного назначения.
- 5 Сверхпроводниковые материалы.
- 6 Неметаллические электропроводящие материалы.

2.1 Влияние температуры металла на его электропроводность

При снижении температуры утихают колебания кристаллической решётки, это облегчает прохождение электронов и электропроводность металлических проводников возрастает, а сопротивление уменьшается. Рассмотрим график типичной зависимости удельного электрического сопротивления проводника от температуры на примере меди (рисунок 2.1).

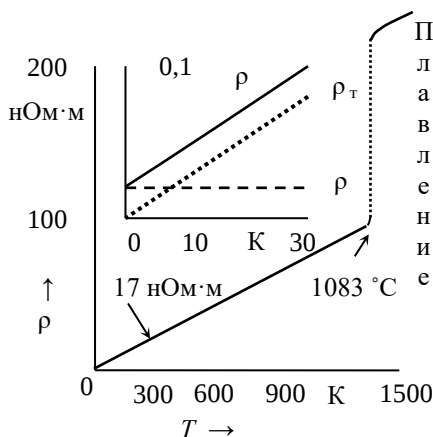


Рисунок 2.1 – Зависимость удельного электрического сопротивления меди от температуры

В широком диапазоне температур увеличение сопротивления пропорционально увеличению температуры, на графике это выглядит как прямолинейный наклонный участок.

Рост сопротивления представляет собой повышение рассеяния электронов из-за усиления тепловых колебаний ионов и связанной с ними флуктуации электростатического поля кристаллической решётки. Относительное изменение удельного электрического сопротивления при изменении температуры на один градус Кельвина называют *температурным коэффициентом* удельного электрического сопротивления; обозначают как α_p , у меди $\alpha_p =$

$4,33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Для большинства металлов α_p составляет несколько тысячных долей на кельвин; от $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у ртути, до $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у никеля.

В пределах прямолинейного участка температурной характеристики справедливо соотношение

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

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

α_p – температурный коэффициент удельного электрического сопротивления.

В особо чистых металлах при сверхнизких температурах наблюдается *криопроводимость*, при этом сопротивление стремится к значению ρ_0 , называемому остаточным сопротивлением (этот участок показан на рисунке 2.1 в увеличенном виде). Остаточное сопротивление, обусловленное примесями и дефектами структуры, в тысячи раз ниже, чем сопротивление при

комнатной температуре. Правило Матиссена позволяет представить удельное электрическое сопротивление проводника ρ как сумму тепловой составляющей ρ_T и остаточного сопротивления ρ_0 ,

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

где ρ_T – тепловая составляющая удельного электрического сопротивления;
 ρ_0 – остаточное удельное электрическое сопротивление.

Тепловая составляющая сопротивления ρ_T растёт пропорционально значению температуры, на рисунке 2.1 она показана прямой наклонной линией. Остаточное сопротивление практически не зависит от температуры (на рисунке ρ_0 – горизонтальная линия). У некоторых металлов в области сверхнизких температур, ниже 10 К, возможна скачкообразная потеря сопротивления – сверхпроводимость. Металлическую медь в сверхпроводящее состояние перевести не смогли, однако оксид меди является основой купратных сверхпроводников.

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

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

2.2 Влияние примесей и других структурных дефектов на электропроводность металлов

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

Примеси других элементов влияют на электропроводность меди гораздо заметнее. Для снижения электропроводности меди вдвое достаточно присутствия любой из перечисленных добавок: 1,2 % никеля; 1,1 % олова; 0,8 % алюминия; 0,4 % бериллия; 0,2 % железа или кремния; 0,1 % фосфора. Экспериментально установлено, что при малом содержании примесей удельное сопротивление металла возрастает пропорционально увеличению

количества атомов каждой из примесей, таким образом, эффекты от влияния нескольких различных примесей складываются.

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

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

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

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

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

2.3 Металлы высокой электропроводности широкого применения

У металлов высокой электропроводности удельное электрическое сопротивление в нормальных условиях не превышает 100 нОм·м. Наиболее распространёнными среди них являются медь, алюминий и железо. Высокой электропроводностью обладают также многие тугоплавкие металлы, большинство драгоценных и ряд других металлов, а также некоторые сплавы, в частности сплавы меди – бронзы и латуни. Температура плавления

t , °С, плотность Мг/м^3 и удельное электрическое сопротивление ρ , $\text{нОм}\cdot\text{м}$ основных металлов электротехники приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Температура плавления, плотность и удельное электрическое сопротивление основных металлов электротехники

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

Медь

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

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

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

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

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

Специальные *электровакуумные* сорта меди не содержат кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в вакууме или в

защитной атмосфере восстановительного газа СО. Значительное ухудшение механических свойств меди вызывает водород. При взаимодействии водорода с кислородом, присутствующим в технической меди в виде закиси Cu_2O , образуется вода, разрушительно действующая на медь. После водородного отжига прочность меди может уменьшиться в несколько раз.

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

Применение меди. Медь применяют в силовой электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов гальванических ванн; медные проволоки и ленты используют в качестве экранов кабелей. Твёрдую медь употребляют в тех случаях, когда нужна особенно высокая механическая прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления контактных проводов, коллекторных пластин. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а прочность не имеет особого значения, то предпочтительнее мягкая медь, например, для гибких шнуров и монтажных проводов.

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

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

В наименовании бронзы присутствует название того металла, добавка которого в основном определяет её свойства. *Фосфористую бронзу* применяют как припой для пайки меди; *бериллиевую бронзу* особой прочности (до 1350 МПа) применяют для изготовления пружин и пружинящих контактов.

Из *кадмиевой* бронзы, электропроводность некоторых марок которой достигает до 95 % от электропроводности меди, изготавливают коллекторные пластины электродвигателей и генераторов, контактные провода электро-транспорта и детали других скользящих контактов.

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

Алюминий

Алюминий является вторым по значению проводниковым материалом электротехники, важнейшим из лёгких металлов (его плотность $2,7 \cdot 10^3$ кг/м³). Удельное сопротивление электротехнического алюминия 28 нОм·м, что в 1,63 раза больше, чем у меди. Однако, если сделать из 1 кг алюминия и из 1 кг меди провода одинаковой длины, площадь сечения алюминиевого провода будет в 3,3 раза больше, а сопротивление в 2 раза меньше, чем у медного. Это позволяет считать, что электропроводность у килограмма алюминия в 2 раза выше, чем у меди. Стоит алюминий гораздо дешевле меди, это делает его самым выгодным проводниковым материалом и стимулирует замену меди алюминием, несмотря на его недостатки – малую прочность (предел прочности мягкого алюминия достигает 80, а твёрдого – до 160 МПа), а также ломкость и химическую активность.

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

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

Важнейшее значение имеет контакт алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает гальваническая

пара с довольно высоким значением ЭДС, вследствие чего алюминиевый проводник разрушается, превращаясь в белый порошок оксида. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают изоляцией и пропитывают лаком, и т. п.).

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

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

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

Железо и проводниковый биметалл

Удельное сопротивление технически чистого железа 98 нОм·м, а у сталей и чугунов (сплавов железа с углеродом) ещё выше. Приблизительно считают, что электропроводность стальных проводов в 7 раз меньше, чем медных и в 4 раза меньше, чем алюминиевых при той же площади сечения. Однако механическая прочность железа высока (более 700 МПа) и оно дешёво. Железо используют в виде стальных проводов воздушных линий электропередачи малой мощности, элементов заземления и заземляющих проводников, а также железнодорожных и трамвайных рельсов. В ряде случаев удобно применять проводниковый *биметалл*, который представляет собой стальную сердцевину, покрытую слоем меди или алюминия. Его применяют для проводов линий связи, шин распределительных устройств, ножей рубильников и в других местах, где требуется сочетание высокой электропроводности и прочности. В биметалле медь или алюминий защищают железо от окисления; в других случаях, с целью защиты от коррозии, железо покрывают цинком или другими металлами. Цинк не только не допускает кислород к железу, но и осуществляет электрохимическую

защиту. Даже если на цинковом покрытии есть царапины, железо не будет окисляться до тех пор, пока не окислится весь цинк.

2.4 Различные металлы и их применение

Тугоплавкие металлы

К *тугоплавким* относятся металлы с температурой плавления выше, чем у железа (1524 °С). Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных; эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена только в атмосфере инертных газов или в вакууме.

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

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

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

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

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

Молибден используется также в качестве нагревательных элементов для электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут

устойчиво работать при температурах 1700 °С, при которых процессы рекристаллизации ещё слабо выражены.

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

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкоплёночные конденсаторы с изоляцией из оксида тантала Ta_2O_5 . Благодаря большому значению диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 25$) такие конденсаторы обладают большой удельной ёмкостью.

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

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

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

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

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

Рений (3180 °С) – один из редких и очень тяжелых металлов. Он отличается удачным сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники; в атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие плёнки рения используют для создания

прецизионных резисторов в интегральных схемах. Их получают в высоком вакууме путём испарения электронным лучом и осаждения на подложку.

Драгоценные металлы

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

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

Серебро – белый, блестящий металл, с наименьшим удельным электрическим сопротивлением (16 нОм·м). Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоёмкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек.

Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики в качестве электродов при производстве керамических и слюдяных конденсаторов; для этого применяют методы испарения электронным лучом и осаждения в вакууме либо вжигания. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости, с этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек индуктивности.

Платина – белый металл с наибольшей химической стойкостью, прекрасно поддаётся механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых плёнок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Вследствие малой твёрдости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для контактных сплавов. Наибольшее применение нашли сплавы платины с иридием. Они не окисляются, имеют высокую твёрдость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надёжность контактов при малых напряжениях и слабых токах.

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

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

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

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

До 1960 г. международным эталоном метра служил изготовленный из платиноиридиевого сплава брус, находящийся в Международном бюро мер и весов в Севре. На одной из плоскостей этого бруса нанесены два штриха, на расстоянии 1 м друг от друга.

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

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

Остальные металлы по порядку таблицы Менделеева

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

Бериллий используют для повышения прочности и упругости меди (бериллиевая бронза). Бериллий слабо поглощает рентгеновское излучение, поэтому из него изготавливают окошки рентгеновских трубок (через которые

излучение выходит наружу). Бериллий обладает самой высокой электропроводностью из всех металлов при температуре жидкого азота (77,4 К), однако дорог, дефицитен и сложен в обращении (жесткий и ядовитый).

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

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

Калий применяют для электродов химических источников тока.

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

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

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

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

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

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

Галлий входит в состав полупроводников и легкоплавких припоев.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таллий – компонент полупроводников.

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

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

Торий покрывают вольфрамовые электроды для аргоно-дуговой сварки.

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

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

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

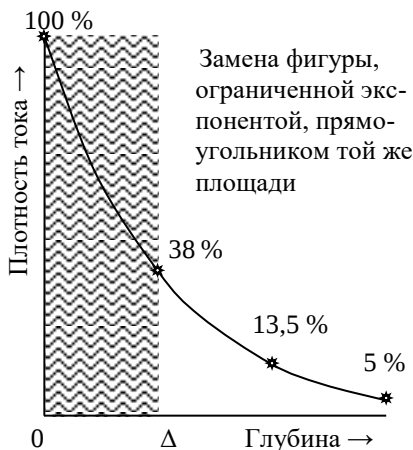


Рисунок 2.2 – Проникновение переменного тока в металл

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

Глубина Δ проникновения переменного тока в металл

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

где f – частота переменного тока, Гц;

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

μ – относительная магнитная проницаемость;

γ – удельная электропроводность, См/м.

Таблица 2.2 – Глубина проникновения переменных токов в металлы

В миллиметрах

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

Наиболее сильно поверхностный эффект наблюдается в железе (стали), т. к. это магнитный материал. При высоких частотах плотность тока во всех

частях сечения, за исключением тонкого поверхностного слоя, практически равна нулю. В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику – сопротивление квадрата поверхности $r_{\square}$, определяемое в омах.

2.6 Применение тонких металлических плёнок

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

В зависимости от условий конденсации металла структура образующихся плёнок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные плёнки). Структура плёнок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. Тонкие плёнки на ранних стадиях конденсации имеют островковую структуру, т. е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зёрен – островков.

Электропроводность плёнки возникает ещё до образования соединительных мостиков между этими островками. Под действием электрического поля некоторые быстрые электроны, благодаря волновым свойствам, могут «туннелировать» – проникать через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем и сплошного однородного слоя. Но и в сплошной плёнке удельное сопротивление материала больше, чем удельное сопротивление исходного металла, что является следствием высокой концентрации дефектов – вакансий, дислокаций, границ зёрен – образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства плёнок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов.

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

Для сравнительной оценки проводящих свойств тонких плёнок пользуются параметром **сопротивление квадрата $r_{\square}$** (единица измерения – Ом).

Оно численно равно сопротивлению участка плёнки, длина которого равна его ширине, при прохождении тока через две его противоположные стороны параллельно поверхности подложки. В тонкоплёночных резисторах обычно применяют плёнки с поверхностным сопротивлением от 500 до 1000 Ом. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Плёночные резисторы из чистых металлов отличаются повышенной стабильностью параметров.

2.7 Электропроводность металлических сплавов

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

Твёрдые растворы образуют металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры и способные легко смешиваться друг с другом. При образовании твёрдого раствора сохраняется кристаллическая решётка металла-растворителя, изменяется лишь её период. Особенность электрических характеристик твёрдых растворов состоит в том, что остаточное сопротивление может во много раз превышать тепловую составляющую ($\rho_0 \gg \rho_T$), в результате чего сопротивление сплавов многократно возрастает, по сравнению с сопротивлением компонентов. Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его температурный коэффициент α_r . У твёрдых растворов температурный коэффициент сопротивления снижается в сотни и тысячи раз и даже может стать отрицательным, т. е. с увеличением температуры сопротивление некоторых сплавов может снижаться.

Как правило, остаточное сопротивление ρ_0 достигает своего максимального значения при равном содержании каждого из компонентов; для многих двухкомпонентных сплавов изменение удельного электрического сопротивления ρ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью, получившей название закон Нордгейма (парабола на рисунке 2.3).

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать упорядоченные структуры, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе и режим остывания, при котором обеспечивается правильное чередование атомов в кристаллической решетке. Эти сплавы называют *интерметаллидами*; их состав записывают химической формулой. Причина правильного чередования атомов в кристалле интерметаллида заключается в более сильной химической связи между разнородными атомами, чем между однородными. Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры, называемой критической (или температурой Курнакова). Например, сплав, из 50 % атомов Cu и 50 % атомов Zn (β-латунь), обладает объёмноцентрированной кубической структурой.

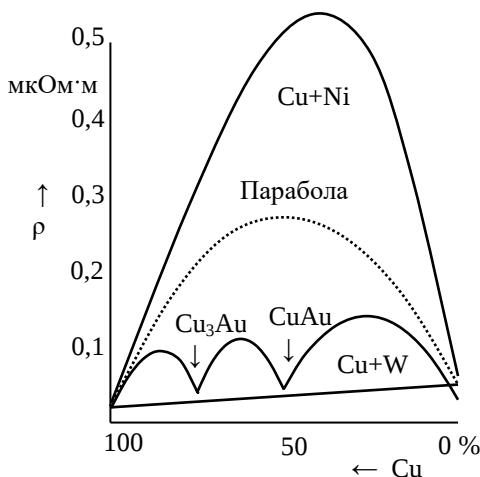


Рисунок 2.3 – Закон Нордгейма и варианты его проявления

При $t > 360^\circ\text{C}$ атомы меди и цинка распределены по узлам решётки случайным образом. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается в виде кристалла, атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка – в центре кубических ячеек. Образование упорядоченных структур сопровождается существенным снижением удельного сопротивления твёрдого раствора. Подобные факты являются убедительным подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твёрдых тел является не столкновение свобод-

ных электронов с атомами решётки, а рассеяние их на дефектах структуры, ответственных за нарушение симметрии. При упорядочении твёрдого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решётки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает добавочное сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

Интерметаллидами являются сплавы CuAu и Cu₃Au (см. рисунок 2.3), температурная характеристика удельного сопротивления сплава меди с золотом состоит из трёх парабол с провалами между ними, глубина провалов близка к сопротивлению исходных составляющих – меди и золота.

Существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворяются друг в друге. Они при застывании образуют *смесь кристаллов* каждого из компонентов. Удельное сопротивление таких сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т. е. возрастает пропорционально содержанию металла, имеющего большее значение ρ . Примером такой композиции является соединение меди с вольфрамом (см. линию Cu+W на рисунке 2.3), здесь парабола отсутствует, она превратилась в прямую линию.

В сплавах, содержащих переходные, а особенно ферромагнитные металлы наблюдается существенное искажение параболы, при этом её вершина смещается в сторону большего количественного состава магнитных

атомов, что видно на примере медно-никелевых сплавов (см. линию Cu+Ni на рисунке 2.3).

2.8 Сплавы высокого сопротивления

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

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

Манганины названы по латинскому наименованию марганца (лат. *mar-ganum* – желтоватый). Используют две группы манганинов, различающихся количеством марганца. В первой группе манганинов марганца немного, а основным металлом является медь, например, сплавы состава 85 % Cu, 12 % Mn и 3 % Ni имеют удельное электрическое сопротивление $\rho = 0,42 \dots 0,48$ мкОм·м, температурный коэффициент сопротивления $\alpha_p = (5-30)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, термоЭДС в контакте с медью 1–2 мкВ/К. Во второй группе, так называемых радиоманганинов, марганец – основной металл, его количество может превышать 60 %, например, сплав 60 % Mn, 30 % Ni и 10 % Cu имеет удельное электрическое сопротивление $\rho = 2,05$ мкОм·м и отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления, $\alpha_p = -10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Есть манганины с $\alpha_p = 0$. Манганины применяют для шунтов и добавочных сопротивлений электроизмерительных приборов, а также образцовых резисторов. Манганины легко вытягиваются в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм, из них прокатывают ленты толщиной 0,01–1 мм и шириной 10–300 мм.

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

Константаны (лат. *constantis* – постоянный) содержат 39–41 % никеля (с кобальтом) и 1–2 % марганца, остальное медь. Значение α_p константанов близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак. Константаны хорошо поддаются обработке, их можно вытягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганинов. Константаны применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях,

когда рабочая температура не превышает 400–450 °С. При нагреве константана на его поверхности образуется плёнка оксида, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, если только напряжение между соседними витками не превышает одного вольта. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для получения гибкой и прочной оксидной плёнки требуется быстрый (не более 3 с) нагрев константановой проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

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

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

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

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

2.9 Контактная разность потенциалов и термоЭДС

При контакте проводников электроны переходят к тому, в котором они могут находиться с наименьшим уровнем энергии. В результате такого перехода один проводник заряжается положительно, а другой – отрицательно; контактная разность потенциалов между двумя проводниками может достигать нескольких вольт. Контактная разность потенциалов может явиться причиной электрохимической коррозии (разрушение алюминия в контакте с медью). Значение контактной разности потенциалов максимально при низкой температуре и уменьшается с ростом теплового движения электронов; зависимость контактной ЭДС от температуры используют в **термопарах**.

Термопару спаивают или сваривают из двух различных проводников в двух местах, при этом образуется замкнутая электрическая цепь. Если температура спаев разная, то значения контактной ЭДС тоже разные. Эта разница вызывает ток, называемый термоэлектрическим; если цепь разорвать, то в любом месте мы обнаружим разность потенциалов, которую называют *термоэлектродвижущей силой*. Термопары широко применяют для измерения температуры. При точных измерениях используют специальные сплавы, а температуру одного из спаев стабилизируют, помещая в тающий лёд или термостат, как показано на рисунке 2.4. С помощью термопары железо-константан можно измерить температуру до 600 °С; хромель-алюмель – до 1000 °С; платинородий – до 1700 °С; вольфрамрений – до 2200 °С.

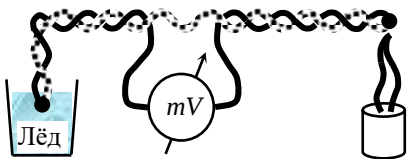


Рисунок 2.4 – Измерение температуры с помощью термопары

Большие значения удельной термоЭДС можно получить при использовании сплавов, имеющих сложную зонную структуру и обладающих свойствами полупроводников. Эти сплавы используют в *термоэлементах* для непосредственного преобразования тепловой энергии в электрическую (см. подразд. 3.1).

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

2.10 Сплавы различного назначения

Сплавы тугоплавких металлов применяют из-за улучшенных механических свойств и увеличенного электрического сопротивления. Используют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамовые сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например,

при сплавлении молибдена и вольфрама, образующих непрерывный ряд твёрдых растворов, тугоплавкость несколько снижается, зато удельное сопротивление увеличивается при сохранении твёрдости. Сплав вольфрама с добавками рения характеризуется значительным повышением температуры рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

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

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

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

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

Припой – специальные сплавы для соединения металлов пайкой с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке место соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твёрдым. С помощью флюса припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом основной металл частично растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припой принято делить на две группы – мягкие и твёрдые. К мягким относят оловянно-свинцовые припои (ПОС) с добавками кадмия, висмута, сурьмы; температура их плавления не превышает 300 °С, предел прочности при растяжении составляет 16–100 МПа. Твёрдые припои для пайки меди – медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр); для пайки алюминия – цинк-оловянно-медный (марки А), цинк-оловянный (ЦО-12) и цинк-алюминиевый (ЦА-15); температура плавления твёрдых припоев превышает 400 °С, а механическая прочность находится в пределах от 100 до 500 МПа.

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

Наибольшая электропроводность у серебряных припоев.

2.11 Сверхпроводниковые материалы

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

При охлаждении до определённой температуры, называемой температурой сверхпроводящего перехода T_c , некоторые вещества скачкообразно теряют электрическое сопротивление. Удельное электрическое сопротивление материалов в сверхпроводящем состоянии составляет около 10^{-26} Ом·м, что в 10^{17} раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре. Исследуя поведение сверхпроводников в магнитном поле, обнаружили, что внешнее магнитное поле не проникает в толщу образца, затухая в его тончайшем слое; глубину проникновения оценивают в пределах от 10^{-7} до 10^{-8} м (скин-эффект, см. подразд. 2.5 и рисунок 2.2). Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если индукция магнитного поля превысит некоторое критическое значение B_c . По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной проводимости под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода (рисунок 2.5).

Сверхпроводники I рода теряют сверхпроводимость скачкообразно, как только индукция магнитного поля достигнет критического значения; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния тантала Та показана на рисунке 2.5 сплошной линией.

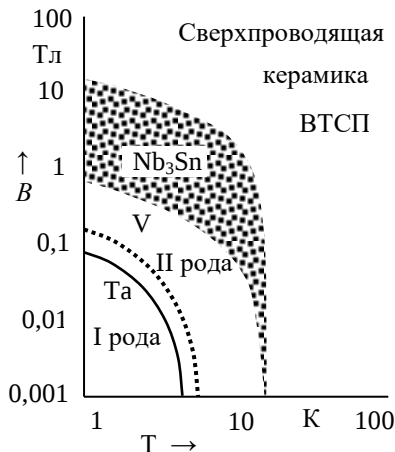


Рисунок 2.5 – Диаграммы состояний сверхпроводников

Сверхпроводники II рода переходят из одного состояния в другое постепенно; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния ванадия V показана на рисунке 2.5 пунктирной линией. Для сверхпроводников II рода различают нижнюю и верхнюю границы значений критической индукции; в интервале между ними материал находится в промежуточном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы; такой интервал для станнида ниобия Nb_3Sn показан на рисунке 2.5 в виде заштрихованной зоны. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода, однако, материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхнего значения критической индукции. Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решётки, границами зёрен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое.

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если его сила превышает некоторое критическое значение I_c , а также при совместном действии этих факторов. Это ограничивает пропускную способность сверхпроводников в силовой электротехнике, но даёт возможность управления протеканием тока с помощью магнитного поля в микроэлектронных устройствах.

Техническое применение нашли **интерметаллические сплавы ниобия** (электропроводность интерметаллидов, см. подразд. 2.7 и рисунок 2.3), а также *сверхпроводящая керамика*.

Из сплавов ниобия следует отметить станнид Nb_3Sn (критические параметры 18,3 К и 24,5 Тл), галлид Nb_3Ga (20,3 К и 34 Тл), а также германид Nb_3Ge (21–24,3 К и 37 Тл).

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

Высокотемпературная сверхпроводящая керамика (ВТСП). В конце 1986 г. Карл Мюллер и Йоханес Беднорц, работая в исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе, обнаружили, что керамический проводник, построенный из атомов лантана, бария, меди и кислорода, имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 35 К, причём лёгкое перемещение электронов ограничено проводящими слоями CuO_2 ; в направлении, перпендикулярном этим слоям, электропроводность очень низкая. Вскоре исследовательские группы в разных странах мира изготовили керамические материалы с температурой перехода от 90 до 100 К, например иттрий-бариевый купрат $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, которые способны оставаться

сверхпроводниками II рода в магнитных полях до 20 Тл. Эти материалы получили название высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), т. е. их можно изучать и использовать при охлаждении сравнительно недорогим жидким азотом (77,4 К). Купратные высокотемпературные сверхпроводники представляют собой многочисленный класс и наиболее изучены; рекордные цифры 135 К для содержащих ртуть.

Применение сверхпроводниковых материалов. Сверхпроводящие элементы и устройства находят всё более широкое применение для получения сверхсильных магнитных полей, регистрации инфракрасного излучения, измерения слабых магнитных потоков и сверхмалых напряжений и токов, а также в процессорах и памяти компьютеров в виде тонкоплёночных *джозефсоновских контактов*, имеющих очень малые времена переключения, ничтожные потери мощности и большие объёмные плотности монтажа.

Провода из высокотемпературной сверхпроводниковой керамики изготавливаются по технологии «порошок в трубе» в оболочке из нержавеющей стали.

2.12 Неметаллические токопроводящие материалы

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

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

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

Пиролитический углерод получают путём нагрева паров углеводородов в вакууме или инертном газе, при их разложении углерод плотной плёнкой оседает на подложку. По такой технологии изготавливают постоянные и переменные угольные резисторы.

Фуллерены (получены в 1990 г., Нобелевская премия 1996 г.) представляют собой сферические и эллипсоидные структуры с толщиной стенки в один атом углерода. Наиболее изучен фуллерен C_{60} , представляющий собой полый шар, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (см. футбольный мяч). Углеродные *нанотрубки* также имеют стенки толщиной в один слой атомов углерода, у них могут быть открытые и закрытые концы, они могут ветвиться, а также образовывать кольца. Углеродная плёнка графен (получен в 2004 г., Нобелевская премия 2010 г.) толщиной в один атом также является проводником.

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

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

Керметами называют металлокерамические композиции, в которых мелкие кристаллики керамики связаны между собой металлом; примером такой композиции может служить уже рассмотренный сплав альдрей (см. подразд. 2.4). При изготовлении силовых контактов широкое применение нашла композиция $Ag+CdO$ с содержанием оксида кадмия 12–20 % по массе. Керметы применяют для изготовления тонкоплёночных резисторов. Удельное сопротивление плёнок зависит от процентного содержания проводящих компонентов, а также от режима спекания.

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

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

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

Электропроводящие оксиды можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет диоксид олова SnO_2 , в радиоэлектронике он используется преимущественно в виде тонких плёнок. Тонкие плёнки диоксида олова SnO_2 обладают ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра. Повышенная электрическая проводимость позволяет применять их в качестве прозрачных электропроводящих слоёв электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, а также в качестве электропроводящих покрытий внутренних стенок стеклянных баллонов некоторых электровакуумных приборов – кинескопов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др. Плёнки оксида индия In_2O_3 находят аналогичное применение, однако только в устройствах, работающих в видимой части спектра.

Контрольные вопросы

- 1 Как можно классифицировать проводниковые материалы?
- 2 Как электропроводность металла зависит от температуры?
- 3 Как влияют на электропроводность металла примеси и дефекты?
- 4 Какие свойства меди обеспечили её широкое применение в электротехнике и электронике?
- 5 Какие преимущества и недостатки у алюминия по сравнению с медью?
- 6 В чём достоинства и недостатки железа? Что такое проводниковый биметалл?
- 7 Какие тугоплавкие металлы и для каких целей применяют в электрических и электронных устройствах.
- 8 Где и с какой целью применяют драгоценные металлы?
- 9 От чего и как зависит глубина проникновения переменного тока в металлический проводник?
- 10 Для чего и как применяют тонкие металлические плёнки?
- 11 Назовите примерный состав приборных и нагревательных сплавов.
- 12 От чего и как зависят контактная разность потенциалов и термоЭДС?
- 13 Состав и область применения сплавов различного назначения.
- 14 Состав и особенности применения мягких и твёрдых припоев.
- 15 Как влияет магнитное поле на состояние сверхпроводимости? Чем различаются сверхпроводники I и II рода?
- 16 В чём особенности высокотемпературной сверхпроводимости?
- 17 В чём достоинства углеродных проводников? Как их используют?
- 18 Назовите состав и опишите область применения керметов, контактов и проводящих оксидов.

3 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних факторов (температуры, освещения, воздействия электрического и магнитного полей и т. д.). К полупроводникам относится большое количество веществ, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. В отличие от металлов полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления в широком интервале температур. Долгое время полупроводники считали непригодными для целей электротехники, т. к. это «плохие проводники и плохая изоляция». Первые направления их применения – люминофоры газосветных ламп и катодно-лучевых трубок, селеновые фотоэлементы, купроновые (купроксные) и селеновые выпрямители, термоэлектрические генераторы, а также материалы на основе карбида кремния (силит, вилит, тирит). Однако подлинным началом полупроводниковой революции в электронике следует считать середину 20 века. В 1947 г. группе учёных *Bell Telephone Laboratories* под руководством Уильяма Шокли удалось получить первую модель *транзистора* с точечными контактами – полупроводниковый усилитель (англ. *transfer resistance*).

В 1951 г. Шокли представил первый трехслойный германиевый транзистор, выполнявший те же функции, что и электронная лампа, но имевший гораздо меньшие размеры, более надёжный и экономичный. В 1954 г. удалось изготовить транзисторы из дешевого кремния, что снизило их себестоимость и положило начало процессу микроминиатюризации полупроводниковой электроники – применению *интегральных микросхем*. Дальнейшее развитие *микроэлектроники* шло в направлении совершенствования технологий выращивания кристаллов и монокристаллических плёнок кремния. Следующий качественный скачок в разработке полупроводниковых материалов был вызван развитием *оптоэлектроники*. Здесь ключевым моментом следует считать создание в 1962 г. инжекционного арсенид-галлиевого лазера. Потребности оптоэлектроники явились мощным стимулом для разработки новых светочувствительных и светоизлучающих полупроводниковых соединений, в том числе и органических.

Развитие *магнитоэлектроники* – использования магнитных явлений в электронных и оптоэлектронных устройствах – стимулировало разработку *магнитных полупроводников*. Открытие в 1988 г. эффекта гигантского магнетосопротивления GMR (Нобелевская премия 2007 г.), а также увеличение быстродействия электронных устройств за счёт применения полупроводниковых соединений привели к их дальнейшей миниатюризации и переходу

от микро- к *нанoeлектронике*. Самыми перспективными полупроводниковыми материалами нанoeлектроники считаются открытые в 2004 г. графены – сверхтонкие углеродные плёнки. Магнитоэлектроника в условиях перехода к нанотехнологиям совершила качественный скачок и получила новое название – *спинтроника*. Основными параметрами, характеризующими возможность использования полупроводниковых материалов, являются: ширина зоны запрещённых энергетических состояний (запретной зоны); подвижность носителей зарядов (электронов и дырок); концентрация примесей и значение энергии их активации.

Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов (таблица 3.1), находящихся в правой части Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Таблица 3.1 – Ширина запретной зоны у элементарных полупроводников
В электрон-вольтах

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

Число полупроводниковых соединений очень велико и непрерывно возрастает. По химическому составу среди них различают неорганические и органические (отметим, что и те и другие могут быть магнитными), а по структуре – моно- и поликристаллические, аморфные (в том числе и стекло-видные), а также полимерные и композиционные.

3.1 Свойства и применение собственных полупроводников

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, присутствующих в кристалле, а также дефектов кристаллической структуры. *Собственным* называют настолько чистый и правильный по структуре полупроводник, что влиянием примесей и дефектов можно пренебречь. Рассмотрим процессы, происходящие в собственном полупроводнике на примере кремния. Являясь элементом 14-й группы системы Менделеева, кремний кристаллизуется в структуре алмаза, при этом каждый атом находится в центре тетраэдра в окружении четырёх ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей.

Все валентные электроны кремния задействованы в ковалентных связях, и свободные носители электрических зарядов отсутствуют. Однако при получении кванта энергии валентный электрон может перейти в зону проводимости, каждый такой переход приводит к образованию дырки в валентной зоне. Электрон и оставленная им дырка остаются связанными силами электростатического притяжения, такую связку называют *экситоном*. Расстояние между электроном и дыркой в экситоне может достигать десятков

межатомных расстояний. Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома к другому, т. к. он представляет собой в целом нейтральное сочетание электрона с дыркой, то движение экситонов по кристаллической решётке не создаёт электрического тока.

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

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

Особо высокой светочувствительностью отличается селен Se, электропроводность которого при освещении возрастает примерно в 1000 раз. Селен является характерным примером собственного полупроводника. Селеновые фотоэлементы превращают энергию света в электрическую и могут применяться без дополнительных источников питания, например в фотоэкспонетрах. Их используют как датчики светового потока в системах автоматического включения уличного освещения, при воспроизведении звука со звуковой дорожки кинофильма, при восприятии изображения в телевизионных камерах, в фототелеграфе. Амфотерный селен входит в состав светочувствительных слоёв аппаратов для ксерокопирования. Контакт селена с металлом используется в селеновых выпрямителях.

Люминесценцией называют свечение без нагрева, т. е. холодное свечение. Если такое свечение длится недолго, его называют *флуоресценцией*, длительное свечение называют *фосфоресценцией*. Вещества, способные

люминесцировать, называются люминофорами – это полупроводники с широкой запретной зоной. В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

В газосветных лампах ультрафиолетовое излучение электрического разряда, происходящего в ионизированных парах ртути, с помощью люминофора преобразуется в видимый свет (фотолюминесценция). Спектральный состав света лампы можно изменять подбором люминофора, покрывающего изнутри её стенки. В электронно-лучевых трубках осциллографов, телевизионных кинескопах и электронных микроскопах используется свечение люминофоров при бомбардировке их потоком электронов (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление свечения под действием электрического напряжения (электролюминесценция), что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники. Различают два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную. *Инжекционная* электролюминесценция была открыта О.В. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния. Она наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении и лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров.

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

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

Туннельный эффект используют в разрядниках для защиты от перенапряжений, а также для создания полупроводниковых элементов с ярко выраженной нелинейной зависимостью тока от напряжения – варисторов и туннельных диодов.

К эффектам сильного поля относится также *эффект Ганна*, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряжённости (рисунок 3.1). За счёт неравно-

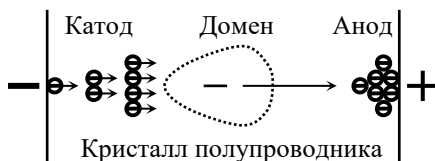


Рисунок 3.1 – Эффект Ганна

мерности структуры полупроводника вблизи катода создаются условия для ударной ионизации и зарождается область повышенной концентрации электронов, называемая электрическим доменом, которая затем прорастает к аноду. При этом вблизи катода напря-

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

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

Примесный – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Примеси вводят в строго дозированных количествах; они создают дополнительные уровни в запрещённой зоне. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом, вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т. е. не расщепляются в зону.

Акцепторные свойства в четырёхвалентных кремнии и германии проявляют трёхвалентные элементы – алюминий, бор, галлий, индий. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами у трёхвалентного атома акцептора не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается невыполненной. Минимальную энергию,

которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора или энергией активации акцепторной примеси. Она составляет сотые доли электрон-вольта.

Если акцептор имеет достаточно энергии, он может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния и превратиться в отрицательно заряженный ион. В том месте, откуда ушёл электрон, остаётся избыточный положительный заряд, называемый дыркой. Если к полупроводнику приложить напряжение, то дырка оторвётся от иона и будет постепенно перемещаться к отрицательному электроду, обеспечивая дырочную электропроводность. Условно считают, что в полупроводнике *p*-типа заряд переносят положительные дырки (лат. *positivus* – положительный).

В примесном полупроводнике *n*-типа примесь создаёт разрешённые уровни вблизи нижнего края зоны проводимости, такие примеси называют донорами. Типичными донорами в кремнии и германии являются мышьяк, фосфор и сурьма. Они имеют пять электронов на внешнем уровне. Встраиваясь в узел решётки, атом донора использует четыре электрона для образования связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т. е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической проницаемости среды (для германия $\epsilon = 16$, кремния $\epsilon = 12$) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено (соответственно в 256 и 144 раз). Под действием приложенного напряжения легко отрывается и перемещается к положительному электроду, обеспечивая электронную электропроводность полупроводника *n*-типа (лат. *negativus* – отрицательный).

Электропроводность примесного полупроводника определяется концентрацией и подвижностью носителей зарядов и сложным образом зависит от температуры. Рассмотрим график этой зависимости, изображённый на рисунке 3.2 в несколько необычной системе координат: по вертикали в логарифмическом масштабе отложена удельная объёмная проводимость, а по горизонтали – величина, обратная температуре; нагреву соответствует движение справа налево. Наклонные участки с

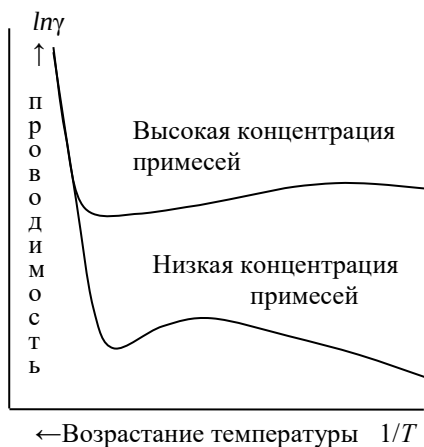


Рисунок 3.2 – Зависимость электропроводности примесного полупроводника от температуры

правой стороны графиков соответствуют процессу активации примесей, по мере увеличения температуры растёт число носителей заряда, вовлечённых в процесс электропроводности, а значит и проводимость. Однако, когда все примеси ионизируются, этот рост заканчивается и, при дальнейшем увеличении температуры, наблюдается спад электропроводности, вызванный уменьшением подвижности носителей зарядов. Этот спад обусловлен усилением тепловых колебаний атомов кристаллической решётки полупроводника и торможения движущихся электронов этими атомами. При дальнейшем нагреве в левой части графиков начинается ионизация собственных атомов полупроводника, и электропроводность резко возрастает.

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

Рассмотрим процессы, происходящие на границе двух участков полупроводника с различным типом электропроводности, называемой ***p-n-переходом***. Здесь пятые электроны доноров покидают их оболочки и дополняют оболочки близко расположенных трёхвалентных акцепторов, комплектуя четвёртую ковалентную связь. При этом доноры превращаются в положительные, а акцепторы – в отрицательные ионы; возникает область объёмного заряда ООЗ. Толщина ООЗ может быть от единиц до десятков межатомных расстояний, чем больше легирующих примесей, тем она тоньше.

Внутри ООЗ находятся положительные ионы доноров и отрицательные ионы акцепторов, а подвижных носителей зарядов нет; её можно рассматривать как заряженный конденсатор. Если *p-n*-переход осветить, возникнет движение электронов, при котором световая энергия квантов преобразуется в электрическую, это используют в элементах солнечных батарей.

При подаче на *p-n*-переход внешнего напряжения прямой полярности область объёмного заряда становится тоньше, а затем исчезает, и *p-n*-переход проводит электрический ток. Суммарное напряжение на открытом *p-n*-переходе в основном определяется шириной запретной зоны полупроводника и слабо зависит от тока.

У широкозонных полупроводников при «падении» электрона из зоны проводимости в валентную излучается квант света, величина которого соответствует ширине запретной зоны: это используют в светодиодах и полупроводниковых лазерах. От ширины запретной зоны зависит цвет свечения.

При подаче на *p-n*-переход внешнего напряжения обратной полярности область объёмного заряда разрастается, и её границы раздвигаются.

Изоляционные свойства закрытого p - n -перехода сохраняются до пробоя, который может быть туннельным, лавинным и тепловым. При лавинном пробое напряжение на p - n -переходе почти не зависит от тока; это используют в стабилитронах, используемых в параметрических стабилизаторах напряжения. При тепловом пробое полупроводник выходит из строя.

3.3 Получение и применение германия

Германий относится к числу очень рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцовых руд. Из исходного сырья получают тетрахлорид германия, который переводят в диоксид, а затем восстанавливают в водородной печи при температуре 650–700 °С до состояния металлического порошка и сплавляют в слитки. Возможно получение порошка германия и путём непосредственного разложения тетрахлорида.

С целью получения германия, пригодного для полупроводникового приборостроения, его очищают от загрязнений методом *зонной плавки*.

Наиболее совершенные монокристаллы германия вытягивают из расплава по *методу Чохральского*.

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

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

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

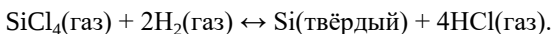
3.4 Получение и применение кремния

Кремний является одним из самых распространённых элементов, в земной коре его содержится 29,5 % (по массе). Наиболее распространённым соединением этого элемента является диоксид кремния SiO_2 в виде минерала кварца и кварцевого песка. Впервые кремний был получен ещё в 1811 г., однако как материал полупроводниковой электроники стал широко применяться после разработки эффективных методов его очистки. По сравнению с германием у кремния меньше размеры атомов и период кристаллической решётки, что обуславливает более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, большие ширину запретной зоны, удельное электрическое сопротивление и допустимую рабочую температуру.

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

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

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



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

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

Кремниевые выпрямительные диоды и тиристоры могут выдерживать обратные напряжения до нескольких киловольт и пропускать ток в прямом направлении до нескольких килоампер. Кремниевые стабилитроны, в зависимости от степени легирования материала, имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

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

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

Аморфный кремний выступил в качестве более дешёвой альтернативы монокристаллическому, например, при изготовлении на его основе солнечных элементов. Аморфные пленки Si по своим свойствам не представляют практического интереса, однако при добавке водорода получают гидрированный кремний Si:H. Его можно легировать традиционными донорными (фосфор P, мышьяк As) и акцепторными (бор B) примесями, придавая ему электронный или дырочный тип проводимости, создавать в нем *p-n*-переходы. Гидрированный кремний является прекрасным материалом для создания светочувствительных элементов в ксерографии, датчиков первичного изображения (сенсоров), мишеней видеоканалов для передающих телевизионных трубок. Оптические датчики из гидрированного аморфного кремния используются для записи в памяти видеoinформации, для целей дефектоскопии в металлургической и текстильной промышленности, в устройствах автоматической экспозиции и регулирования яркости.

Температурный диапазон кремниевых приборов – до 180 °С.

3.5 Получение и применение графенов

В 2004 г. Константин Новосёлов и Андре Гейм представили своё совместное изобретение – графены, которые сразу же стали самым перспективным материалом нанoeлектроники (Нобелевская премия 2010 г.). Графены

представляют собой плоские кристаллические плёнки углерода толщиной от одного до нескольких атомов и признаны самым прочным материалом на Земле. Для получения графеновых плёнок применяют два основных способа:

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

2 Графит пропитывают веществом, которое способно резко увеличивать свой объём, как бы «взрываться» при ударе, нагреве либо под действием ультразвука. При «взрыве» кусок графита как бы «распушается», превращаясь в легчайший чёрный пух, при этом образуются однослойные плёнки, которые, однако, способны сворачиваться в нанотрубки; свободные радикалы соединяются с кислородом, образуя оксид графена. Раствор оксида графена пропускают через целлюлозную мембрану до достижения нужной толщины слоя, затем прижимают мембрану к какой-либо основе и растворяют целлюлозу ацетоном. Восстанавливают графен парами гидразина с последующим отжигом в инертной атмосфере при 200 °С.

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

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

3.6 Получение и применение карбида кремния

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

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

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

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

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

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

Кремний и германий являются химическими аналогами. Оба этих элемента кристаллизуются в алмазоподобную структуру; постоянная решетки Si равна 5,44 Å, Ge – 5,66 Å. Высокое сходство этих элементов позволяет им образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов, ширина запретной зоны которых плавно и линейно меняется при изменении процентного соотношения составляющих от 1,12 эВ для чистого кремния до 0,665 эВ для чистого германия. Исключением является сплав $\text{Si}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$, для которого характерно образование островков с параметрами, резко отличающимися от параметров остального объёма материала. Производство $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавов и структур возможно различными методами, такими как кристаллизация из расплавов, бестигельная зонная плавка, жидкофазная эпитаксия и др. Для получения гетеропереходов применяют технологию плазмохимического осаждения $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремниевую подложку путём разложения смеси силана SiH_4 и германа GeH_4 , взятых в соответствующей пропорции, причём изменяя пропорции можно регулировать распределение германия по толщине получаемой плёнки.

Стоимость Si+Ge приборов немногим выше, чем классических приборов на основе кремния, а все производственные процессы, наработанные для Si, применимы и для Si+Ge. Преимуществами кремниево-германиевых приборов являются уменьшение шумов, потеря энергии и увеличение рабочей

частоты. К тому же применение гетеропереходов позволяет организовать обработку сигналов с несколькими различными уровнями, т. е. использовать не двоичную, а троичную, четверичную и т. д. систему. В настоящее время кремний-германиевые приборы вытесняют более дорогие и менее технологичные приборы из арсенида галлия и других соединений $A^{III}B^V$ из СВЧ-электроники (сотни ГГц) и оптоэлектроники.

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

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

Соединения типа $A^{III}B^V$ образуют трёхвалентные элементы – бор, алюминий, галлий, индий с пентавалентными азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Для них характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной; при этом одна из четырёх связей, которыми каждый атом встроен в решётку, обеспечивается неподеленной парой валентных электронов атома неметалла. Эту группу материалов принято классифицировать по неметаллическому элементу; соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. Возможности применения полупроводников характеризуются шириной запрещенной зоны и подвижностью электронов, для соединений типа $A^{III}B^V$ эти параметры приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$

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

Технология получения монокристаллов и монокристаллических плёнок этих соединений во многом использует приёмы, разработанные для германия, кремния и карбида кремния – зонную плавку, возгонку с последующей кристаллизацией, вытягивание монокристалла из расплава, эпитаксиальное осаждение плёнки, однако с учётом специфики новых материалов и составляющих. В частности, для получения фосфидов и арсенидов расплавы металлов сначала под давлением насыщают парами фосфора или мышьяка, а затем вызывают направленную кристаллизацию. Монокристаллы вытягивают

из расплавов под слоем флюса, причём в среде чистого аргона. Наилучшими свойствами отличаются приборы, изготовленные методами эпитаксиального осаждения плёнок.

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

Арсенид галлия является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Фотокатоды из арсенида галлия p -типа, активированного плёнкой Cs_2O для снижения работы выхода электронов, обладают высочайшей чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. Благодаря высокой подвижности носителей зарядов арсенид галлия и антимонид индия применяют для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми, туннельные диоды из GaAs характеризуются более высокой рабочей температурой, а из InSb – лучшими частотными свойствами. На основе узкозонных антимонида InSb и арсенида InAs индия, обладающих очень высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла.

Для создания генераторов Ганна, работающих на частотах до 10 ГГц, применяют арсенид галлия, а также фосфид InP и арсенид InAs индия. Прогресс в технологии арсенида галлия открыл широкие перспективы применения этого материала для создания полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем.

Нитрид галлия имеет широкую запрещённую зону 3,4 эВ, что позволяет создавать устройства, работающие на более высоких частотах, до 100 ГГц, с более высокой мощностью и более высокой стойкостью к радиации. Это делает его идеальным материалом для использования в космической и ядерной технике. Нитрид-галлиевые светодиоды имеют высокую энергоэффективность, которая достигает более 60%, отличаются высокой яркостью, что позволяет использовать их в качестве основного источника света. Также они обладают высокой долговечностью, которая может достигать более 50 000 часов работы.

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

3.9 Применение халькогенидов и оксидов

Халькогены (от греч. *halkos* – медь, *genes* – рождающий, т. е. порождающие медные руды) – это общее название серы S, селена Se и теллура Te. Наибольшее применение в электротехнике и электронике нашли халькогениды цинка, кадмия, ртути и свинца, ширина запретной зоны и подвижность электронов в которых приведены в таблице 3.2. Широкое применение имеют также оксиды меди и цинка, халькогенидные и оксидные полупроводниковые стёкла.

Таблица 3.2 – Характеристики халькогенидов

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

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

Узкозонные твёрдые растворы теллуридов кадмия и ртути состава $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ используют в приёмниках далёкого инфракрасного излучения.

Их спектр чувствительности перекрывает «окно прозрачности» атмосферы 8–14 мкм.

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

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

В твёрдых растворах теллуридов свинца PbTe и олова SnTe при определённом соотношении компонентов ширина запрещённой зоны может быть равна нулю. Эти полупроводниковые соединения можно использовать в спектральном диапазоне до 30 мкм, что соответствует максимальной длине волны излучения полупроводниковых лазеров.

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

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

Халькогенидные стёкла получают путем сплавления халькогенов (S , Se , Te) с элементами 13, 14, 15 групп Периодической системы элементов Менделеева. Халькогенидные стеклообразные полупроводники получают в основном либо охлаждением расплава, либо испарением в вакууме. Типичные представители – сульфид и селенид мышьяка. К ним относятся также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов, например, $\text{Ge}+\text{S}$, $\text{Ge}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{S}$, $\text{As}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{S}+\text{P}$, $\text{Ge}+\text{As}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{As}+\text{Ge}+\text{S}+\text{Te}$, $\text{As}+\text{Sb}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{S}+\text{Se}$, $\text{Ge}+\text{Pb}+\text{S}$. Оксидные кислородсодержащие стёкла получают сплавлением оксидов металлов, имеющих переменную валентность, например, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZnO}$.

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

3.10 Органические полупроводники

Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и плёнок. Они содержат в своей структуре ароматические углеродные кольца с двойными связями. Именно здесь образуются носители заряда – свободные электроны и дырки.

Процесс проводимости органических полупроводников определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле.

Органические полупроводники находят применение в качестве светочувствительных материалов для записи информации, а также при изготовлении различного рода датчиков. Однако наибольшее применение они нашли при изготовлении органических светоизлучающих диодов *OLED* (англ. *Organic Light-Emitting Diode*). При производстве *OLED*-дисплеев используют полимеры, которые испускают яркий свет с КПД 25–30 %.

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

3.11 Магнитные полупроводниковые материалы

В магнитных полупроводниках процессы генерации носителей зарядов и прохождения электрического тока зависят от направления и значения индукции магнитного поля. В магнитоэлектронных приборах используют проявления магниторезистивного эффекта и эффекта Холла (см. подразд. 3.1) в собственном магнитном поле полупроводника. В магнитооптоэлектронике используют зависимость процесса возбуждения валентных электронов от направления спинов поглощаемых фотонов, что проявляется в виде зависимости ширины запретной зоны полупроводника от направления поляризации света. Если направление спинового момента фотона совпадает с направлением намагниченности полупроводника, то поглотивший его валентный электрон легче переходит в свободную зону, т. е. ширина запретной зоны становится меньше. Наоборот, если спин фотона направлен навстречу магнитному полю полупроводника, то для ионизации валентных электронов требуется большее значение энергии фотона, т. е. ширина запретной зоны становится больше. Среди магнитных полупроводников можно выделить три группы.

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

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

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

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

Контрольные вопросы

- 1 Какие из химических элементов, обладающих свойствами полупроводников, имеют наибольшее значение для электротехники и электроники?
- 2 Что такое собственные полупроводники? Для чего их применяют?
- 3 Что такое фоторезистивный эффект? Эффект Холла? Эффект Ганна?
- 4 Какие примеси являются донорами, а какие акцепторами?
- 5 Как проводимость примесного полупроводника зависит от температуры?
- 6 Какие процессы происходят на контакте p - и n -полупроводников?
- 7 Какие технологические операции используют для очистки германия?
- 8 Какие технологические операции используют для очистки кремния?
- 9 Какие преимущества кремния обусловили его широкое применение?
- 10 Что такое эпитаксия? В чем особенности и преимущества эпитаксиальных технологий?
- 11 Для чего применяют поликристаллический и аморфный кремний?
- 12 Что такое графены и для чего их применяют?
- 13 В чём особенности карбида кремния? Как его используют?
- 14 Как получают и для чего используют сплавы Si+Ge и Si+Ge+C ?
- 15 Для чего применяют полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$? В чём особенности их получения и применения?
- 16 Для чего и как используют халькогениды и оксиды?
- 17 Для чего и как используют органические полупроводники?
- 18 В чём заключаются особенности магнитных полупроводников?

4 ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

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

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

4.1 Сопротивление изоляции и электропроводность диэлектриков

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

Сопротивление изоляции R_{ISO} определяется законом Ома:

$$R_{ISO} = U_{изм} / I_{СКВ}$$

где R_{ISO} – сопротивление изоляции, Ом;

$U_{изм}$ – постоянное напряжение измерения, В;

$I_{СКВ}$ – сквозной ток утечки, А.

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

Электропроводность диэлектриков возрастает при нагреве и повышении влажности. У твёрдых материалов различают объёмную и поверхностную электропроводность. Для численной оценки качества изоляционных материалов можно использовать значения его удельной электрической проводимости – объёмной γ_v , См/м (сименс, делённый на метр), и поверх-

ностной γ_s , См. На практике чаще используют обратные величины – удельные объёмное ρ_V и поверхностное ρ_s электрические сопротивления.

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

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

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

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

Электропроводность жидких диэлектриков тесно связана со строением молекул жидкости. В *неполярных* жидкостях электропроводность определяется наличием диссоциированных примесей, в том числе влаги (от лат. *dissociatio* – разъединение). Очистка неполярных жидких диэлектриков от примесей заметно повышает их сопротивление. В *полярных* жидкостях электропроводность зависит не только от примесей; иногда она вызывается диссоциацией молекул самой жидкости. С увеличением температуры возрастает степень диссоциации и подвижность ионов, а следовательно, и электропроводность. Полярные жидкости по сравнению с неполярными всегда имеют повышенную проводимость, чем больше диэлектрическая проницаемость, тем выше проводимость. *Сильнополярные* жидкости отличаются настолько высокой проводимостью, что рассматриваются уже не как диэлектрики, а как проводники с ионной электропроводностью.

Электропроводность твёрдых диэлектриков обусловлена как передвижением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей, а в сильных полях – также движением электронов. Собственная электропроводность твёрдых тел, её зависимость от температуры определяются структурой вещества и его составом. Кристаллы с одновалентными ионами обладают большей удельной проводимостью, чем кристаллы с многова-

лентными ионами. В анизотропных кристаллах удельная проводимость неодинакова по разным осям. Например, в кварце удельная проводимость в направлении, параллельном главной оси, примерно, в 1000 раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси. В кристаллических телах с молекулярной решёткой (сера, алмаз) проводимость мала и определяется примесями. Проводимость твёрдых *пористых* диэлектриков значительно увеличивается при наличии в них влаги. Высушивание материалов повышает их электрическое сопротивление, но под воздействием влажной среды сопротивление вновь уменьшается. Для уменьшения гигроскопичности (поглощения влаги) и влагопроницаемости пористые изоляционные материалы подвергают пропитке.

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

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

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

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

4.2 Поляризация диэлектриков и диэлектрические потери

Поляризацией вещества называют смещение связанных зарядов.

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

Различают несколько механизмов поляризации, для их моделей применяют резисторы и конденсаторы как показано на рисунке 4.1, а.

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

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

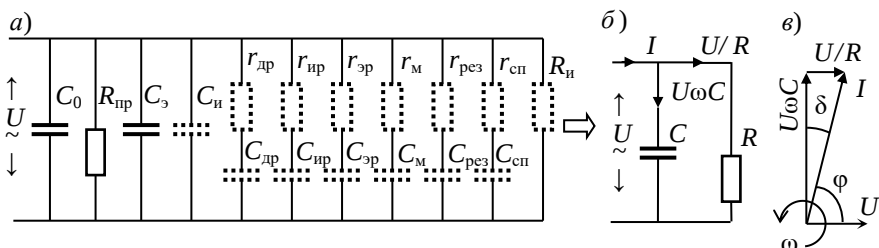


Рисунок 4.1 – Поляризация диэлектрика: а – моделирование механизмов поляризации и потерь; б – схема замещения; в – векторная диаграмма

Электронная поляризация (C_3) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Происходит мгновенно (за время около 10^{-15} с) и без потери энергии. Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков. Значение диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией, численно равно квадрату показателя преломления света.

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

Дипольно-релаксационная поляризация ($C_{др}, r_{др}$) свойственна полярным жидкостям и представляет собой замедленный поворот дипольных молекул в направлении электрического поля, что требует преодоления некоторого противодействия. Поэтому дипольно-релаксационная поляризация связана с потерями энергии и нагревом диэлектрика, это отражено на рисунке 4.1, а в виде последовательно включённого с конденсатором $C_{др}$ активного сопротивления $r_{др}$.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{\text{ир}}, r_{\text{ир}}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стёклах, и связана с необратимой потерей энергии.

Электронно-релаксационная поляризация ($C_{\text{эр}}, r_{\text{эр}}$) характерна для диэлектриков, приближающихся по свойствам к полупроводникам

Миграционная поляризация ($C_{\text{м}}, r_{\text{м}}$) является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твёрдых телах неоднородной структуры при наличии в них проводящих и полупроводящих вкраплений.

Резонансная поляризация ($C_{\text{рез}}, r_{\text{рез}}$) наблюдается в диэлектриках при световых частотах. Резонансные потери наблюдаются в газах и твёрдых телах, если частота электрического поля совпадает с частотой собственных колебаний частиц. Они выражаются в интенсивном поглощении энергии электромагнитного поля и используются для накачки лазеров.

Самопроизвольная (спонтанная) поляризация ($C_{\text{сп}}, r_{\text{сп}}$) существует у группы твёрдых диэлектриков, обладающих такими же особенностями поляризации, как и сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а потому получивших название *сегнетоэлектриков*. У сегнетоэлектриков наблюдается доменная структура, а зависимость заряда от напряжения (кулонвольтная характеристика) имеет форму петли гистерезиса (подробнее см. разд. 5).

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

4.3 Диэлектрическая проницаемость материала и угол потерь

Эквивалентная схема замещения диэлектрика, в котором существуют различные механизмы поляризации, представлена на рисунке 4.1, б в виде соединённых параллельно конденсатора C и резистора R .

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

$$\epsilon = C / C_0,$$

где C – ёмкость конденсатора, заполненного диэлектриком;

C_0 – ёмкость конденсатора того же размера в вакууме.

Диэлектрическая проницаемость материала ϵ формируется за счёт различных механизмов поляризации и зависит от температуры и частоты.

Диэлектрическими потерями называют энергию электрического поля, затрачиваемую на нагрев диэлектрика. При переменном напряжении потери энергии в диэлектрике намного больше, чем при постоянном, здесь основной причиной нагрева является периодическое изменение поляризации диэлектрика. Если напряжения и токи синусоидальны, то их можно

представить в виде проекций на вертикальную ось векторов, вращающихся против часовой стрелки с угловой частотой ω (радиан в секунду, с^{-1})

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

где f – частота колебания, Гц.

Рисунок 4.1, *в* является векторной диаграммой. Протекание синусоидального тока через конденсатор сопровождается его периодической перезарядкой. В идеальном конденсаторе C напряжение отстаёт от тока на четверть периода, т. е. на 90° (электрических). На векторной диаграмме рисунка вектор ёмкостного тока, равного $U\omega C$, повернут относительно напряжения U на 90° против часовой стрелки, т. е. в сторону опережения. В реальном диэлектрике угол ϕ сдвига фаз между током и напряжением немного меньше, т. к. присутствует ток утечки через сопротивление R изоляции, равный U/R и совпадающий по фазе с напряжением U . Углом потерь энергии в материале диэлектрика называют угол δ , дополняющий угол сдвига фаз ϕ между напряжением и током до 90° . Для оценки качества изоляционного материала используют *тангенс угла диэлектрических потерь* $\text{tg} \delta$. Значение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ показывает, какая часть от энергии, запасаемой в изоляционном материале в процессе поляризации, теряется, т. е. расходуется на его нагрев. Чем меньше угол δ и его тангенс, тем меньше энергии теряется за 1 цикл переполаризации, следовательно, такой материал можно применять при более высокой частоте.

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

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

где ω – угловая частота, с^{-1} ;

C – эквивалентная ёмкость изоляции, Ф;

U – действующее значение напряжения, В;

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

R – эквивалентное сопротивление изоляции, Ом.

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

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

В газах наблюдаются ионизационные потери при высоких напряжениях и, чаще всего, в неоднородном поле, когда напряжённость в отдельных местах превосходит некоторое критическое значение в газе

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

В *полярных жидкостях* потери в основном поляризационные, ввиду чего полярные жидкости используют только на промышленной частоте.

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

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

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

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

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

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

4.4 Показатели качества изоляции.

Коэффициент абсорбции DAR (Dielectric Absorption Ratio) — это коэффициент диэлектрического поглощения, отражающий степень увлажнённости диэлектрика изоляции. Коэффициент используется для принятия решения о необходимости просушки гигроскопической изоляции электрических машин и трансформаторов. Метод измерения основан на сравнении величин сопротивления изоляции, измеренных через 15 и 60 секунд после начала испытаний:

$$DAR = R_{60} / R_{15}$$

В соответствии с действующими в РБ Правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей (ТКП 181-2009) коэффициент абсорбции необходимо измерять на обмотках двигателей и обмотках трансформаторов после капитального и текущего ремонта. По нормативам коэффициент абсорбции должен составлять не меньше 1,3. Если изоляция сухая, то этот показатель обычно превышает 1,4. Коэффициент абсорбции влажной изоляции близок к 1, и такую изоляцию необходимо просушить.

Индекс поляризации PI (Polarization Index) показывает способность заряженных частиц перемещаться в диэлектрике под воздействием электрического поля, что определяет степень старения изоляции. Метод измерения основан на сравнении величин сопротивления изоляции через 60 и 600 секунд после начала испытаний:

$$PI = R_{600} / R_{60}$$

Значение коэффициента показывает остаточный ресурс изоляции. Значение индекса поляризации 2-4 говорит, что качество изоляции хорошее, > 4 – отличное.

Коэффициент диэлектрического разряда DD (Dielectric Discharge) используется при проверке неоднородной или многослойной изоляции, позволяя обнаружить дефектный слой среди исправных слоёв с высоким сопротивлением. Сначала исследуемая изоляция заряжается напряжением в течение определенного времени и измеряется её ёмкость. Затем объект измерения разряжается и через изоляцию начинает течь суммарный ток диэлектрического разряда. Через 1 минуту после короткого замыкания измерительной цепи, измеряется остаточный протекающий ток. Значение DD рассчитывается по следующей формуле:

$$DD = I_{1\text{мин}} / U_{\text{изм}} C$$

где $I_{1\text{мин}}$ – ток, измеренный через 1 минуту после короткого замыкания, нА;

$U_{\text{изм}}$ – напряжение при измерении, В;

C – ёмкость, мкФ.

Если коэффициент диэлектрического разряда < 2, то качество хорошее.

4.5 Пробой изоляции и электрическая прочность диэлектрика

Находясь в электрическом поле, диэлектрик может потерять свойства изоляционного материала, если напряжённость поля превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала под действием электрического поля называют *пробоем*. Если произошёл пробой газовой изоляции, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливается. Жидкий диэлектрик

также может восстановить свои изоляционные свойства, но частично, так как загрязняется из-за распада части молекул. Пробой твёрдых диэлектриков приводит к необратимому разрушению изоляции.

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

$$E_{пр} = U_{пр}/h,$$

где $U_{пр}$ – пробивное напряжение, В;

h – расстояние между электродами, м.

На практике используют единицу измерения кВ/мм = МВ/м.

В зависимости от механизма протекания, пробой диэлектриков может быть исключительно электрическим, электротепловым и электрохимическим. *При электрическом пробое* канал высокой проводимости возникает за счет резкого увеличения количества заряженных частиц – это могут быть свободные электроны примеси или электроны, вырывающиеся электрическим полем с поверхности металлических электродов. *Электротепловой пробой* происходит за счет разогрева диэлектрика от приложенного напряжения, вследствие диэлектрических потерь. Причем с увеличением температуры электрическое сопротивление изоляции уменьшается, т.е. растет сквозной ток и это в свою очередь приводит к разогреву диэлектрика вплоть до изменения его механических свойств: он растрескивается, оплавляется.

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

4.6 Электрический пробой газа в однородном поле

Пробой газа в однородном поле происходит в результате развития стримера путём ударной и фотонной ионизации (рисунок 4.2.)

Небольшое количество свободных электронов образуется в газе под действием солнечных и космических излучений либо радиоактивного излучения Земли. Содержащиеся в газе электроны находятся в беспорядочном тепловом движении. При воздействии напряжённости электрического поля электрон начинает двигаться с ускорением, приобретая дополнительную энергию.

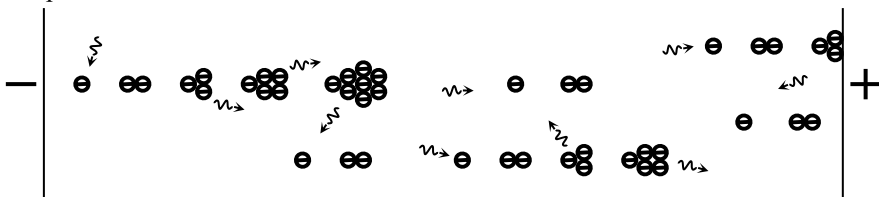


Рисунок 4.2 – Фотонно-ударный механизм развития стримера при лавинном пробое газа в однородном электрическом поле

Дополнительная энергия электрона сообщается атомам или молекулам газа, с которыми он сталкивается. Если энергия достаточно велика, при столкновении электрона с атомом происходит его ионизация, т. е. расщепление на электрон и положительный ион. Значения энергии ионизации различных газов лежат в пределах от 4 до 25 эВ. В результате ударной ионизации число свободных электронов и ионов лавинообразно нарастает.

Если в процессе ускорения электрон не смог набрать энергию, достаточную для ионизации атома, он переводит атом в возбужденное состояние, изменяя структуру его электронной оболочки. В следующий момент этот «возбужденный» атом возвращается в спокойное состояние, отдавая свою избыточную энергию в форме излучения – испускает фотон. Заметим, что направление движения испускаемых фотонов не зависит от электрического поля, а скорость близка к скорости света. При поглощении фотона другим атомом возможна его ионизация. Внутренняя фотонная ионизация газа, благодаря большой скорости распространения излучения, приводит к особо быстрому развитию стримеров – каналов с повышенной проводимостью газа. Схема, представленная на рисунке 4.2, поясняет, почему рост электропроводящего канала (стримера) происходит быстрее, чем продвижение электронной лавины. Волнистыми линиями изображены пути фотонов. Фотоны обгоняют лавину и ионизируют частицы газа. Зарождается новая лавина. Нагоняя друг друга, отдельные лавины сливаются в сплошной канал ионизированного газа.

Электрическая прочность газа зависит от его химического состава. Особо высокая электрическая прочность у тяжёлых газов, содержащих фтор и хлор. Во внешней электронной оболочке галогенов не хватает всего одного электрона, и они легко захватывают свободный электрон, выключая его из процесса ионизации. Инертные газы обладают пониженной электрической

прочностью, что используется при образовании плазмы в газоразрядных приборах. Ещё меньше электрическая прочность паров металлов, из которых наибольшее техническое применение нашли пары ртути и натрия.

4.7 Особенности пробоя газа в неоднородном поле

Пробой газа в неоднородном поле происходит при меньшем напряжении, чем в однородном. Для исследования этого процесса используют поле между остриём и плоскостью. Зависимость пробивного напряжения от расстояния при различной полярности электродов показана на рисунке 4.6. Вблизи острия напряжённость поля выше, чем на удалении, и если она достигает критических значений, на острие возникает *частичный разряд (ЧР)*, сопровождаемый свечением и негромким звуком.

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

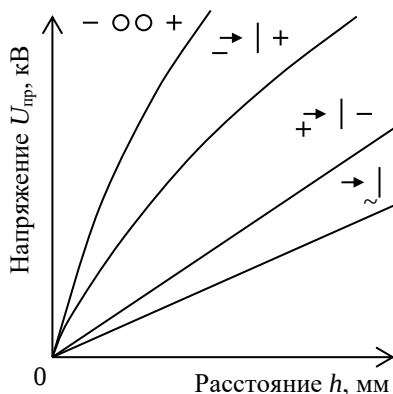


Рисунок 4.3 – Пробой газа в неоднородном поле

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

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

О вреде частичных разрядов:

- 1 Уменьшают напряжение пробоя изоляционного промежутка;
- 2 При ЧР образуются активные газы, разрушающие изоляцию.

Под действием этих газов, особенно озона, в присутствии воды в твёрдой изоляции развиваются *водяные дендриты (водные триинги)*, прораста-

ющие вглубь материала подобно корням деревьев, что со временем приводит к пробоям изоляции.

3 Электрическая энергия ЧР переходит в тепловую и световую.

4 Частичные разряды являются источником радиопомех.

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

Поверхностный пробой (перекрытие изоляции) можно наблюдать при испытании и эксплуатации твёрдых диэлектриков с высокой электрической прочностью. В случае поверхностного пробоя структура твёрдого диэлектрика не нарушается, однако пробивное напряжение вдоль поверхности твёрдого диэлектрика значительно меньше, чем в воздухе при той же длине разрядного промежутка, особенно при повышенной влажности и загрязнении этой поверхности. Для предотвращения поверхностного пробоя необходимо по возможности увеличивать длину разрядного пути вдоль поверхности твёрдого диэлектрика. Этому способствует создание ребристой поверхности изоляторов.

4.8 Изоляционные газы и жидкости

Для высоковольтной изоляции наиболее широкое применение находит **элегаз** (электрический газ, гексафторид серы SF_6). Он инертен по отношению к меди и алюминию, химически стоек до 800°C . Электрическая прочность элегаза в 2,5 раза больше, чем у воздуха, что позволяет значительно уменьшить объём и массу газонаполненного электрооборудования, по сравнению с воздушным. Элегаз применяется в герметизированных распределительных устройствах, конденсаторах, трансформаторах, выключателях и высоковольтных кабелях. Газонаполненные (элегазовые) кабели просты по своей конструкции, имеют малые емкостные (зарядные) токи. Трансформаторы с элегазовым заполнением взрывобезопасны. В высоковольтных выключателях элегаз применяется благодаря его высоким дугогасящим свойствам. Основные недостатки: опасны разряды в элегазе в присутствии органической изоляции, так как образуются химически очень активные и ядовитые вещества; сравнительно высокая стоимость. В целях удешевления газовой изоляции часто применяют элегаз в смеси с более дешёвым азотом.

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

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

Наибольшее распространение получило *трансформаторное масло* – жидкость от почти бесцветного до тёмно-жёлтого цвета, представляющая собой смесь различных углеводородов. Получается из нефти посредством её

ступенчатой перегонки с последующей тщательной очисткой от химических примесей. Заполняя поры волокнистой изоляции, масло существенно повышает её электрическую прочность, улучшает отвод тепла от обмоток и сердечников, а в масляных выключателях способствует гашению электрической дуги, возникающей между расходящимися контактами.

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

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

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

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

Недостатком трансформаторного масла является его горючесть.

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

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

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

Кремнийорганические жидкости нетоксичны, не гигроскопичны, негровостойки. Применяются для пропитки конденсаторов, заливки маломощных трансформаторов и других устройств. Основу любого кремнийорганическо-

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

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

4.9 Особенности пробоя твёрдой изоляции

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

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов в твёрдом теле создается электронная лавина. Развитие лавин сопровождается фотоионизацией (как в газах), которая ускоряет образование проводящего канала. Ускоренные полем электроны при столкновениях передают свою энергию узлам решётки и разогревают её вплоть до плавления.

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

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

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

Электрохимический пробой электротехнических материалов наблюдается при повышенных температурах и высокой влажности. Электрохимический пробой развивается во многих органических диэлектриках, особенно под действием частичных разрядов (см. выше). Разрушение изоляции происходит в виде специфических дефектов, которые раньше называли водяными дендритами (гр. *dendron* – дерево), а теперь используют термин водные триинги (англ. *tree* – дерево). Дендрит прорастает в изоляционный слой подобно корням дерева, при этом постепенно увеличивается мощность разряда, а эффективная толщина изоляции уменьшается, что, в конце концов, приводит к пробую. Процессы прорастания дендритов длятся годами и десятилетиями, современный уровень развития техники позволяет их контролировать, прогнозируя момент выхода электрооборудования из строя и оценивая остаточный ресурс службы.

4.10 Получение и применение полимеров

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

Рассмотрим в качестве примера процесс полимеризации этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ с молекулярной массой 28, который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Структурную формулу *полиэтилена* можно записать в виде $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$, где n – степень полимеризации, т. е. число молекул мономера, объединяющихся в молекулу полимера. По мере увеличения n полиэтилен становится все более вязкой жидкостью, а при $n = 1250$ и молекулярной массе 35000 представляет собой твёрдый диэлектрик. В реальных условиях полимерные материалы – это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. К числу веществ, получаемых путём полимеризации, относятся полистирол, поливинилхлорид, полиизобутилен, полиметилметакрилат и др.

Высокомолекулярные соединения могут быть получены также путём реакции поликонденсации, связанной с взаимодействием функциональных групп мономеров с одновременным выделением воды или других низкомолекулярных веществ. Полимерные материалы, полученные путём поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по реакции полимеризации. Основной причиной этого является наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые, распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала. Кроме того, молекулы конденсационных полимеров содержат

полярные группы, что повышает их угол диэлектрических потерь и гигроскопичность.

Линейные и пространственные полимеры. В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на три основных типа – линейные, разветвлённые и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к её поперечным размерам может достигать 1000. В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку. Типичными пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, а также сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, пространственные полимеры наоборот обладают большой жёсткостью. В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют термопластичными материалами, а пространственные – терморезистивными. Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные плёнки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима.

Состав полимерных цепей. По химическому составу полимеры можно разделить на органические и элементоорганические. К органическим полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой и фосфором. Элементоорганическими называют такие полимеры, главная цепь которых не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами. Наиболее распространёнными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (силиконы).

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

Нагревостойкость. Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100 °С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала. Поэтому основной проблемой химии высокомолекулярных соединений всегда

было создание более нагревостойких материалов при сохранении у них гибкости, эластичности и других свойств, характерных для органических веществ. В настоящее время промышленностью производятся и весьма нагревостойкие высокомолекулярные материалы, например, фторсодержащие полимеры, кремнийорганические соединения, полиимиды.

4.11 Неполарные полимеры

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4.1 – Основные свойства неполярных полимеров

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

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

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

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

4.12 Полярные полимеры

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

Изоляционные свойства полярных линейных полимеров можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

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

– электрическая прочность – от 15 до 50 МВ/м.

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

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

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

Этот полярный диэлектрик применяют в виде волокон и плёнок.

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

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

Полиимиды (каптон) используются для гибких печатных плат, а также изоляции электропроводки.

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

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка большими потерями и проводимостью. Поэтому они используются как изоляционные и конструкционные материалы в основном на промышленной частоте. На повышенных и высоких частотах (например, в технике связи) их применение ограничено из-за повышенного затухания электрических сигналов.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов и силовых кабелей благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Плёнки из лавсана используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты и дискет для магнитной записи, а также для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов и дросселей, рассчитанных на рабочую температуру до 150 °С. Органическое стекло в основном применяется как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в производстве различных конструкционных деталей радиоаппаратуры. На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, образующие прочные эластичные диэлектрические покрытия на металлических проводах.

4.13 Волокнистые изоляционные материалы

Большинство применяемых в электротехнике волокнистых материалов состоят из органического полимера – целлюлозы. Это дерево, бумага, картон и хлопчатобумажные ткани. Диэлектрическая проницаемость целлюлозы $\varepsilon \approx 6,6$; $\operatorname{tg} \delta \approx 0,02$. Кроме целлюлозы в изоляционных целях используются материалы из шёлковых, искусственных, синтетических, стеклянных и асбестовых волокон. Благодаря упорядоченному строению волокно обладает особой прочностью и гибкостью. Общим недостатком волокнистых материалов является большая гигроскопичность. Поэтому в большинстве случаев волокнистая изоляция пропитана жидкими диэлектриками либо совместно с полимерами образует композиционные материалы.

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

Для изготовления электротехнических *бумаг* и *картонов* используют щелочную целлюлозу желтоватого цвета, имеющую большую прочность, чем белая кислотная. Выпускают следующие разновидности бумаг: кабельную – для изоляции жил силовых кабелей, телефонную – для кабелей связи, пропиточную – для изготовления гетинакса, конденсаторную, микалентную – для подложки микаленты. Картоны отличаются от бумаг большей толщиной. *Фибру* изготавливают из слоёв бумаги, пропитанной раствором хлористого цинка. Применяют в качестве конструкционного дугогасящего материала.

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

4.14 Электроизоляционные лаки и компаунды

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

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

Покровные лаки образуют механически прочную, гладкую, влагостойкую изоляционную плёнку на поверхности диэлектрика или металла. В полупроводящие лаки, применяемые для выравнивания электрического поля, добавляют сажу.

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

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

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

Различают термопластичные и термореактивные компаунды.

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

Термореактивные компаунды необратимо отверждаются в результате химических реакций. Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными компаундами, так как при нагревании уже не размягчаются. Однако заливка термореактивным компаундом практически исключает возможность ремонта детали или прибора в случае их повреждения. К числу термореактивных относятся компаунды на основе полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Эпоксидные компаунды обладают малой усадкой при затвердевании, исключительной прочностью и весьма высокими влагозащитными свойствами. После добавления в эпоксидную смолу полиэтиленполиамина в соотношении 1:10 и перемешивания она застывает с небольшим нагревом.

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, благодаря чему находят применение в качестве корпусов светодиодов.

4.15 Композиционные пластмассы и слоистые пластики

Композиционные пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества – полимера и наполнителей (древесная мука, очёсы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно

и т. д.), а также красителей и пластификаторов. В качестве связующего вещества используют соединения фенола, крезола, анилина, карбамида и меламина с формальдегидом, а также кремнийорганические и другие смолы.

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

На основе различных смол с разными наполнителями выпускают десятки марок порошков для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры. Наполнитель удешевляет пластмассу, и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполнителя (например, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков.

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

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

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

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

4.16 Эластомеры

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

мягкую резину, если 30 % и более – эбонит. Резины применяют для изоляции гибких проводов, шнуров и кабелей, а также для защитных перчаток, галош, ковриков.

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

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

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

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

4.17 Стёкла

Стёкла – это неорганические квазиаморфные системы оксидов.

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

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

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

2 *Щелочные стёкла с высоким содержанием тяжёлых оксидов* сочетают лёгкую обрабатываемость с хорошими электрическими свойствами.

Кварцевое стекло получают из чистого диоксида кремния при температурах выше 1700°C . Такая стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700°C характеризуется высокой вязкостью. Поэтому из неё удастся получить изделия только простейшей конфигурации. Нагретое докрасна кварцевое стекло можно

погружать в холодную воду, не вызывая его разрушения. Оно отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к очень хорошим высокочастотным диэлектрикам ($\epsilon = 3,8$; $\rho > 10^{16}$ Ом·м; $\operatorname{tg} \delta = 0,0002$).

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

Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твёрдых *лазерах*. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределённые в диэлектрической прозрачной «матрице». В практике наиболее часто применяют баритовый крон ($\text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), активированный ионами неодима Nd^{3+} . Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкое *стекловолокно*, обладающее хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью.

Тонкие стеклянные волокна используют как *световоды* для передачи света между источником и приёмником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты). Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной составной частью оптоэлектроники. Специальные технологические приёмы (осаждение плёнок на подложку, ионное легирование) позволяют изготовить плоские световоды для оптических интегральных схем.

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

4.18 Керамика

Керамическим диэлектрикам присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надёжность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Керамический материал состоит из двух фаз – кристаллической и стекловидной. Кристаллическую фазу образуют различные химические соединения или твёрдые растворы этих соединений. Основные свойства керамики – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения – во многом зависят от особенностей кристаллической фазы.

По техническому назначению керамические диэлектрические материалы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочную керамику применяют для изготовления разного рода 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 и др.

Из керамики изготавливают свыше 50 % всех конденсаторов.

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

Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространён *изоляционный фарфор*. Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает *радиофарфор*. Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является *ультрафарфор*, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозёма (более 80 % Al_2O_3). Корундовая керамика с содержанием глинозёма 95–99 % получила название *алюминоксида*. Керамика из алюминоксида используется в качестве изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и подложек интегральных микросхем. Разновидностью алюминоксида является *поликор*, который прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных источников света.

Керамика *брокерит* на основе оксида бериллия BeO применяется для подложек интегральных микросхем и в особо мощных приборах СВЧ.

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

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

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

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

4.19 Слюда и слюдяные материалы

Слюда обладает исключительно ценными качествами: высокой электрической прочностью, нагревостойкостью, гибкостью, теплопроводностью. Встречается в природе в виде кристаллов, легко расщепляющихся на пластинки. Водные алюмосиликаты – мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ и флогопит $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Наилучшие электрические свойства – перпендикулярно слоям. Применяется для изоляции мощных высоковольтных электрических машин и высоковольтных высокочастотных конденсаторов. При нагреве до нескольких сотен градусов из слюды выходит кристаллическая вода, она вспучивается и теряет прозрачность, электрические и механические свойства ухудшаются.

Миканиты – листовые материалы, склеенные из отдельных лепестков слюды с помощью клеящего лака или сухой смолы. При изготовлении *микаленты* на подложку из стеклоткани или особо прочной бумаги с двух сторон приклеивают пластинки слюды с перекрытием. Из отходов слюды с использованием различных связующих изготавливают *слюдинитовые* и *слюдопластовые* бумаги. *Микалекс* это пластмасса, в которой наполнитель – отходы слюды, а связующее – легкоплавкое стекло. Синтетическая слюда *фторфлогопит* применяется для изготовления штампованных деталей, способных работать при температуре от минус 200 до плюс 800 °С. В её структуре атомы кислорода частично заменены на атомы фтора.

4.20 Асбест и асбестовые материалы

Асбест – название группы минералов, обладающих волокнистым строением. Хризотилвый $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Залегают в каменных породах в виде жил, состоящих из параллельных друг другу волокон (горный лён). Длина волокон асбеста достигает нескольких сантиметров. Нагревостойкость асбеста превышает 400 °С.

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

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

4.21 Неорганические диэлектрические плёнки

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

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

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

4.22 Нагревостойкость электроизоляционных материалов

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

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

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

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

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

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

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

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

Контрольные вопросы

- 1 В каких единицах измеряется электропроводность и сопротивление диэлектрика?
- 2 Назовите и охарактеризуйте механизмы поляризации диэлектриков.
- 3 Как зависит ёмкость конденсатора от диэлектрической проницаемости изоляции?
- 4 Какие потери происходят в изоляции? Как их оценивают?
- 5 Назовите основные параметры качества изоляции.
- 6 Назовите причины пробоя изоляции. Что такое электрическая прочность?
- 7 Как происходит пробой газа в однородном поле?
- 8 В чём особенности пробоя газа в неоднородном поле?
- 9 Назовите и охарактеризуйте изоляционные газы и жидкости.
- 10 В чём особенности пробоя твёрдой изоляции?
- 11 Чем различаются реакции полимеризации и поликонденсации?
- 12 В чём различие свойств линейных и пространственных полимеров?
- 13 Какие полимеры используют в высокочастотной изоляции и почему?
- 14 Какую роль играют волокна в электрической изоляции?
- 15 Какие вещества используют для пропитки волокнистой изоляции?
- 16 Назовите основные преимущества эпоксидных компаундов. Каков механизм их отверждения?
- 17 Как и для каких целей используются изделия из композиционных пластмасс и слоистые пластики?
- 18 Что такое эластомеры? Для чего их применяют?
- 19 Какие виды стёкол нашли наиболее широкое применение в электронной технике и для каких целей?
- 20 В чём сходство и различие между ситаллом и стеклом?
- 21 В чём преимущества керамической изоляции?
- 22 Приведите примеры установочных керамических диэлектриков. Назовите области их применения.
- 23 Чем различаются высокочастотная и низкочастотная конденсаторная керамика?
- 24 Для каких целей используются в электротехнике слюда и асбест?
- 25 Какие неорганические плёнки используют для изоляции?
- 26 Назовите и охарактеризуйте классы нагревостойкости изоляции.

5 АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

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

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

К числу активных диэлектриков относят: сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрики; электреты; материалы лазерной электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и другие материалы. Свойствами активных диэлектриков могут обладать не только твёрдые, но также жидкие и даже газообразные вещества (например, активная среда газовых лазеров). По химическому составу это могут быть органические и неорганические материалы, кристаллические и аморфные, полярные и неполярные.

5.1 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. Это значит, что отдельные участки их структуры имеют собственные электрические моменты, вызванные смещением ионов или полярных групп атомов. При этом моменты соседних участков взаимно ориентируются в одном направлении в пределах макроскопической области, называемой **доменом**. Направления электрических моментов у разных доменов различны, поэтому суммарная поляризованность образца в целом может быть равна нулю. Внешнее электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создаёт эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч). Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряжённости электрического поля, а также петля электрического гистерезиса на кулон-вольтной характеристике.

В настоящее время известно несколько сотен химических соединений, в том числе и твёрдых растворов, обладающих свойствами сегнетоэлектриков. Температура перехода в спонтанно поляризованное состояние при остывании (точка Кюри) у различных сегнетоэлектриков составляет от нескольких кельвинов (например, у ниобата свинца $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ $T_K = 15 \text{ K}$) до

полутора тысяч кельвинов (например, у ниобата лития LiNbO_3 $T_K = 1483$ К), а спонтанная поляризованность находится в пределах от 10^{-5} до 3 Кл/м^2).

По типу химической связи и строению все сегнетоэлектрики подразделяют на ионные и дипольные. У ионных сегнетоэлектриков характерным структурным элементом кристаллической решётки является кислородный октаэдр, внутри которого компактный атом титана или иного элемента может занимать несколько устойчивых положений. У кристаллов дипольных сегнетоэлектриков имеются готовые полярные группы атомов, способные занимать различные положения равновесия.

5.2 Применение сегнетоэлектриков

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

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

Конденсаторная сегнетокерамика, как и любой диэлектрик, для производства обычных конденсаторов должна иметь большую величину диэлектрической проницаемости с малой зависимостью от температуры, незначительные потери, небольшую зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ от напряжённости электрического поля (малую нелинейность), высокие значения удельного сопротивления и электрической прочности. Вблизи точки Кюри диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика максимальна, но нестабильна. Одним из важнейших методов получения оптимальных свойств в заданном температурном интервале является использование твёрдых растворов и смесей различных кристаллов. В твёрдых растворах, по сравнению с простыми веществами, можно получить более сглаженные температурные зависимости ϵ , что имеет важное значение для производства конденсаторов.

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

В отсутствие внешнего поля сегнетоэлектрик с ППГ имеет два устойчивых состояния, соответствующих различным направлениям остаточной электрической индукции. Одно из этих состояний в запоминающей ячейке

означает хранение единицы, а другое – хранение нуля. Подавая внешнее напряжение различной полярности, сегнетоэлектрик можно переводить из одного состояния в другое. На этом основаны запись, считывание и стирание информации. Считывание информации можно осуществить без её разрушения, например, оптическим методом или измерением сопротивления тонкой полупроводниковой плёнки, нанесенной на поверхности сегнетоэлектрика.

5.3 Электрооптические кристаллы

Кристаллы ряда сегнетоэлектриков обладают ярко выраженным электрооптическим эффектом, под которым понимают изменение показателя преломления среды, вызванное внешним статическим электрическим полем. Если изменение показателя преломления пропорционально первой степени напряжённости, то электрооптический эффект называют линейным (или эффектом Поккельса). Если же это изменение пропорционально квадрату напряжённости поля, то электрооптический эффект называют квадратичным (или эффектом Керра). Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов используются для модуляции лазерного излучения

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

5.4 Пьезоэлектрики

К пьезоэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженными пьезоэлектрическими эффектами. *Прямой* пьезоэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений. При *обратном* пьезоэлектрическом эффекте происходит изменение размеров диэлектрика под действием электрического поля. Пьезоэлектричество было открыто братьями Кюри в 1880 г.

Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным сопротивлением. В достаточно проводящих средах пьезоэлектрическая поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Поскольку любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, все применения пьезоэффекта связаны с переменными быстропротекающими процессами.

Важнейшим пьезоэлектриком является монокристаллический кварц, крупные прозрачные кристаллы которого называют «горный хрусталь».

Плоскопараллельная полированная кварцевая пластинка с электродами и держателем представляет собой пьезоэлектрический резонатор, т. е. является колебательным контуром. Резонансная частота колебаний зависит от толщины пластины и направления кристаллографического среза. Преимуществами кварцевых резонаторов являются малый $\text{tg}\delta$ и высокая механическая добротность (т. е. очень малые механические потери). В лучших кристаллах кварца механическая добротность может составлять 10^6 – 10^7 . Это обеспечивает высокую частотную избирательность кварцевых резонаторов.

Помимо кварца в различных пьезопреобразователях применяют кристаллы сульфата лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония, а также ниобат и танталат лития, которые превосходят кварц по добротности в диапазоне высоких частот и СВЧ.

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

Пьезотрансформаторы предназначены для получения высокого напряжения. Их обычно выполняют в виде пластины или бруска, одна половина которого (возбудитель колебаний) поляризуется по толщине, а другая половина (генератор) – по длине бруска (рисунки 5.1). Переменное электрическое поле, подводимое к зажимам возбудителя, вызывает резонансные механические колебания по толщине, а другая половина (генератор) – по длине бруска (рисунки 5.1). Переменное электрическое поле, подводимое к зажимам возбудителя, вызывает резонансные механические колебания по толщине, а другая половина (генератор) – по длине бруска (рисунки 5.1). В свою очередь, механические колебания, возникающие в генераторной части, приводят к появлению выходного электрического напряжения. Трансформаторы могут быть изготовлены для работы на частоте 10–500 кГц.

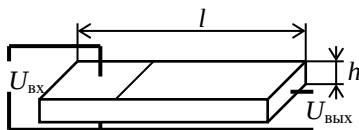


Рисунок 5.1 – Схема высоковольтного пьезоэлектрического трансформатора

5.5 Пирозлектрики

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

Каждый участок пирозлектрика можно представить как конденсатор ёмкостью C (пропорциональной диэлектрической проницаемости ϵ), в котором при напряжении U запасена энергия $W_c = CU^2/2$. При нагреве ϵ и

ёмкость C резко уменьшаются, а энергия не может измениться мгновенно, поэтому создаётся импульс напряжения.

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

5.6 Электреты

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, т. е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита, способным создавать электрическое поле в окружающем пространстве в течение многих месяцев и даже лет. Большой интерес представляют *фотоэлектреты* из материалов, у которых под воздействием света появляется электропроводность (сера, сульфид кадмия и др.). Фотоэлектреты могут длительно сохранять заряды в темноте и быстро разряжаются при освещении.

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

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

5.7 Материалы для твёрдотельных лазеров

Лазер представляет собой источник оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии. Рабочее тело лазера изготавливают, как правило, в виде цилиндрического стержня, торцевые поверхности которого обрабатываются с высокой степенью точности. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона; при этом матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера. Оптический резонатор выполняют в

виде двух плоскопараллельных зеркал. Одно из них полупрозрачно для вывода излучения из активного элемента. Для возбуждения активных ионов используется оптическая накачка с помощью мощных газоразрядных ламп.

Одним из наиболее освоенных материалов лазерной техники является рубин. Именно на рубине в 1960 г. был создан первый твердотельный лазер. Рубинами называют кристаллы α -корунда (Al_2O_3), в которых часть ионов алюминия замещена ионами хрома. Важнейшим материалом лазерной техники является иттрий-алюминиевый гранат, в кристаллической решётке которого часть ионов иттрия замещена ионами неодима (сокращенная форма записи YAG: Nd^{3+}). Низкая пороговая энергия возбуждения при комнатной температуре, высокая механическая прочность и хорошая теплопроводность дают возможность применять этот материал в лазерах, работающих в непрерывном и высокочастотном режимах.

Поскольку в спектре YAG: Nd^{3+} отсутствуют широкие полосы поглощения, то для увеличения эффективности оптической накачки обычно используют эффект *сенсibilизации*. В качестве сенсibilизатора вводят ионы Cr^{3+} .

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

В настоящее время для твердотельных лазеров широко используют гадолиний-галлиевые гранаты (GGG), а также гадолиний-скандий-галлиевые (GSGG) и иттрий-скандий-галлиевые (YSGG). Активирование осуществляют неодимом ($\lambda = 1,06$ мкм) или европием ($\lambda = 2,79$ мкм).

5.8 Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами (ЖК) называют вещества, молекулы которых обладают подвижностью при сохранении упорядоченной структуры. Для них характерна зависимость оптических свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические. Из-за высокой вязкости, смектические ЖК не нашли широкого применения.

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

потребляемая мощность; совместимость с интегральными схемами по рабочим параметрам и конструктивному исполнению; сравнительная простота изготовления и низкая стоимость.

Холестерическая фаза на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся её структура дополнительно закручена вокруг оси винта, перпендикулярной молекулярным осям. При увеличении температуры спираль развивается, увеличивается расстояние между молекулярными слоями и, соответственно длина волны отражаемого света, который смещается в красную область. Изменение цвета жидкого кристалла при изменении температуры называют *термохромным* эффектом. В результате получается цветовой термометр, который нашёл различные применения. С помощью жидкокристаллических индикаторов можно зарегистрировать изменения температуры в тысячные доли градуса. Цветовые термоиндикаторы с успехом применяются для целей технической и медицинской диагностики. Они позволяют очень просто получить цветовую картину теплового поля. Этот же принцип используется для визуализации инфракрасного излучения.

Следует отметить, 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} – 10^{-6} Вт/см². Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и плёночных электролюминофорах, а также в газоразрядных индикаторах. Недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие, а также подверженность процессам электро- и фотохимического старения.

Контрольные вопросы

- 1 Какие диэлектрики называют активными? В чём их отличие от пассивных?
- 2 В чём особенности структуры сегнетоэлектриков?
- 3 Как объяснить диэлектрический гистерезис и нелинейность сегнетоэлектриков?
- 4 Что называют сегнетоэлектрической точкой Кюри?
- 5 Назовите наиболее важные применения сегнетоэлектриков.
- 6 Что такое прямой и обратный пьезоэффект? Где и как можно применить эти явления?
- 7 Что такое пьезоэлектрический эффект? Где и как его применяют?
- 8 Что такое электреты и фотоэлектреты? Где их применяют?
- 9 Какие материалы используют в твёрдотельных лазерах?
- 10 Какие элементы используют в качестве активаторов и сенсibilизаторов лазерных материалов?
- 11 В чем различие между «жидким» и твёрдым кристаллом?
- 12 Как классифицируют и для чего применяют жидкие кристаллы?

6 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

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

$$J_m = \pm k_m H,$$

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

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

$$B = \mu_0 H + \mu_0 J_m = \mu_0 H \pm k_m \mu_0 H = \mu_0 (1 \pm k_m) H = \mu_0 \mu H,$$

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

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

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

6.1 Классификация веществ по магнитным свойствам

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

К *диамагнетикам* относят вещества, ослабляющие магнитное поле, у которых магнитная восприимчивость отрицательна, а магнитная проницаемость μ меньше 1. Диамагнетиками являются инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и нефтепродукты), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения 13 и 15, 12 и 16 подгрупп таблицы Менделеева) и органических соединений, щелочно-галогидные кристаллы, неорганические стёкла, а также ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.). Ослабляя магнитное поле, диамагнетики выталкиваются из него.

К *парамагнетикам* относят вещества с малой положительной магнитной восприимчивостью $k_M = 10^{-3} - 10^{-6}$, слегка усиливающие магнитное поле (μ немного больше 1). Парамагнетиками являются кислород, оксид азота, щелочные и щелочноземельные металлы, некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

Усиливая магнитное поле, парамагнетики втягиваются в него.

К *ферромагнетикам* относят вещества с очень большой положительной магнитной восприимчивостью. Значение магнитной проницаемости μ некоторых ферромагнетиков может превышать миллион и сильно зависит от напряжённости поля и температуры. Свойства ферромагнетиков проявляют железо, никель, кобальт и некоторые редкоземельные металлы, атомы которых отличаются очень сильным собственным магнитным моментом.

Атомы *антиферромагнетиков* также являются элементарными магнитами, однако их магнитные моменты направлены антипараллельно (встречно) и компенсируют друг друга. Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе переходных металлов.

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

6.2 Доменная структура и намагничивание ферромагнетиков

Экспериментально доказано, что особые свойства ферромагнетиков обусловлены их доменным строением. Это подтверждают фигуры Акулова, которые наблюдают под микроскопом, насыпав тонкий магнитный порошок на поверхность ферромагнитного материала – порошок собирается на границах между доменами. Домены представляют собой макроскопические области, намагниченные практически до насыщения в отсутствие внешнего магнитного поля. Спонтанная (самопроизвольная) намагниченность доменов обусловлена одинаковой ориентацией магнитных моментов всех атомов вдоль одной из осей лёгкого намагничивания кристаллов (рисунок 6.1). Число таких направлений определяется симметрией решётки. Кубические кристаллы железа имеют шесть направлений лёгкого намагничивания – вдоль рёбер, кубические кристаллы никеля – восемь – по диагоналям куба, а гексагональные кристаллы кобальта – шестигранные призмы – всего два, вдоль оси призмы.

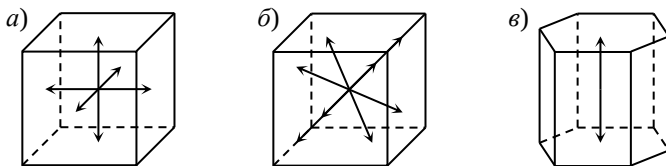


Рисунок 6.1 – Направления легкого намагничивания:
 a – железа (шесть); b – никеля (восемь); v – кобальта (два)

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

Начальная кривая намагничивания $B(H)$ представляет собой зависимость магнитной индукции предварительно размагниченного ферромагнетика от напряжённости внешнего магнитного поля, полученную при монотонном её увеличении (рисунок 6.2).

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

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

Она пропорциональна тангенсу угла наклона прямой, проведенной из начала координат через соответствующую точку начальной кривой намагничивания. Зависимость $\mu(H)$ приведена на рисунке 6.2.б.

Начальному участку I кривой $B(H)$ соответствует упругое (обратимое) смещение доменных границ. Намагниченность получается за счёт увеличения объёма доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направ-

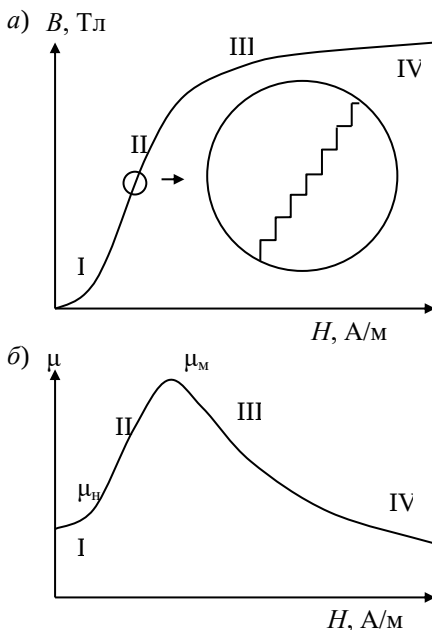


Рисунок 6.2 – Начальная кривая намагничивания (a) и зависимость магнитной проницаемости от напряжённости магнитного поля ($б$)

лением внешнего поля. Размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности при этом уменьшаются. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в прежнее положение; намагниченность не сохраняется. Магнитная проницаемость вещества в слабых полях называется *начальной* μ_n .

При увеличении напряжённости (участок II) смещение доменных границ приобретает ступенчатый (необратимый) характер. Ступенчатый характер процесса намагничивания получил название эффекта Баркгаузена. На участке II ступенчатого смещения доменных границ кривая намагничивания $B(H)$ имеет наибольшую крутизну, здесь магнитная проницаемость достигает *максимального* (μ_m) значения.

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

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

С усилением напряжённости температурный максимум магнитной проницаемости менее заметен, а при насыщении магнитная проницаемость с увеличением температуры монотонно убывает.

Из всех ферромагнетиков наиболее высокой температурой Кюри ($T_K = 1131^\circ\text{C}$) обладает кобальт. У железа она равна 769°C , у никеля 358°C , у гадолиния 18°C .

6.3 Петли гистерезиса и магнитные характеристики материала

Если ферромагнетик намагнитить до насыщения B_s , а затем отключить внешнее поле, то индукция в нуль не обратится, а примет некоторое значение B_r , называемое *остаточной индукцией* (рисунок 6.3). Магнитный гистерезис (от греч. *hysteresis* – отставание) обусловлен процессами ступенчатого изменения намагниченности.

Значение остаточной индукции характеризует способность материала сохранять намагниченное состояние в отсутствии внешних намагничивающих сил. Чтобы скомпенсировать остаточную намагниченность, необходимо приложить внешнее магнитное поле с напряжённостью противоположного направления.

Коэрцитивной (сдерживающей) силой называют напряжённость размагничивающего поля H_c , при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в нуль. Знак «–» показывает, что напряжённость внешнего поля направлена навстречу остаточной намагниченности. Увеличение напряжённости поля до значений, больших H_c , вызывает перемагничивание ферромагнетика в обратном направлении вплоть до насыщения $-B_s$. При снятии внешнего поля индукция уменьшится до $-B_r$. Прикладывая внешнее поле с напряжённостью H_c и более, можно намагнитить материал до насыщения B_s . При перемагничивании ферромагнетика от B_s до $-B_s$ и снова до B_s получают *предельную петлю гистерезиса*. Перемагничивание материала не обязательно происходит до насыщения. При различных амплитудных значениях напряжённости внешнего поля получим петли, вершины которых образуют *основную кривую намагничивания* материала, изображённую пунктиром на рисунке 6.5. Для магнитомягких материалов (с малым значением H_c) она практически совпадает с начальной кривой намагничивания, показанной на рисунке 6.2.

Индукция насыщения B_s , остаточная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c , вид и площадь петли гистерезиса являются основными параметрами материала, характеризующими возможности применения его для той или иной цели. Материалы с широкой петлёй гистерезиса используют для

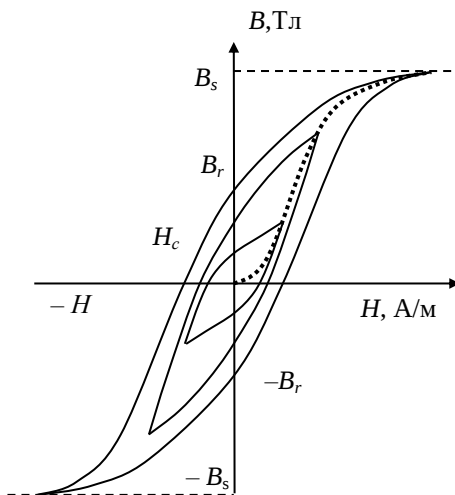


Рисунок 6.3 – Петли гистерезиса и основная кривая намагничивания

постоянных магнитов; узкой – для магнитомягких сердечников, работающих на промышленной и звуковых частотах; линейной – на ультразвуковых и радиочастотах, прямоугольной – для сердечников импульсных трансформаторов и хранения информации.

Работа магнитного материала в переменном поле характеризуется *динамической* магнитной проницаемостью $\mu_{\sim}$. Для её определения используют основную кривую намагничивания и амплитудные значения напряжённости H_m и индукции B_m магнитного поля

$$\mu_{\sim} = B_m / (\mu_0 H_m).$$

Перемагничивание ферромагнетиков в переменных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев материала. Потери на перемагничивание складываются из потерь на гистерезис, на вихревые токи и магнитное последствие (последним слагаемым обычно можно пренебречь). Потеря энергии на гистерезис в единице объёма вещества (в джоулях на кубический метр) за один цикл перемагничивания равна площади статической петли гистерезиса (полученной при медленном изменении магнитного поля). Мощность потерь на гистерезис пропорциональна частоте.

Вихревые токи возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному полю (рисунок 6.6, а) за счёт ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Мощность потерь от вихревых токов пропорциональна квадрату частоты. Частотный диапазон применения материала ограничивается именно вихревыми токами. Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с повышенным удельным сопротивлением и собирать сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга (рисунок 6.4, б).

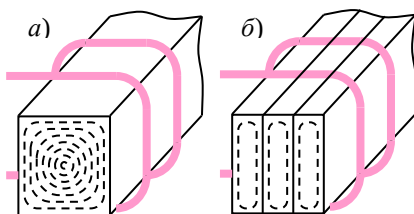


Рисунок 6.4 – Распределение вихревых токов в сердечнике: а – сплошном; б – шихтованном

Вихревые токи экранируют внутренние слои сердечника, оказывая на него размагничивающее действие. Так как центральные части сердечника охватываются наибольшим числом вихревых токов, значение магнитной индукции там минимально. Вытеснение магнитного поля на поверхность проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения, а также магнитная проницаемость и удельная проводимость намагничиваемой среды. Для оценки поверхностного эффекта используют понятие *глубины проникновения* Δ

электромагнитного поля в вещество (например, для малоуглеродистой

стали, глубина проникновения поля на частоте 50 Гц составляет 0,7 мм, а на частоте 10^6 Гц – всего лишь 0,005 мм).

Поскольку индукция неравномерно распределяется по сечению магнитопровода, для характеристики его свойств в переменных магнитных полях используют усреднённую характеристику – эффективную магнитную проницаемость $\mu_{\text{эф}}$. С ростом частоты размагничивающее влияние вихревых токов усиливается, а эффективная магнитная проницаемость уменьшается.

Затухание электромагнитной волны при её распространении в проводящей среде используют при создании электромагнитных экранов, служащих для защиты электронных схем и электроизмерительных приборов от внешних наводок, а также для защиты радиоэфира от помех, создаваемых генераторными устройствами. Для эффективной защиты толщина стенок экрана должна превышать, по крайней мере, глубину проникновения Δ электромагнитного поля в вещество. На радиочастотах практически непроницаемыми являются экраны из хорошо проводящих металлов – меди, латуни и алюминия. Однако на низких частотах такие экраны неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки (например, на частоте 50 Гц у меди $\Delta = 1$ см). В этих случаях лучше использовать экраны из ферромагнитных материалов, особенно из пермаллоя или альсифера, обладающих весьма высокой магнитной проницаемостью.

Магнитострикция это изменение линейных размеров и формы ферромагнитного образца, вызванное искажениями кристаллической решётки под действием внешнего магнитного поля (рисунок 6.5).

Внутренние напряжения, возникающие при этом в материале, препятствуют смещению доменных границ и затрудняют намагничивание в слабых полях. Коэффициент магнитострикции $\lambda = \Delta l / l$ может быть положительным и отрицательным, т. е. размер образца вдоль намагничивающего поля может как увеличиваться, так и уменьшаться. Численное значение λ зависит от строения кристаллов, температуры и напряжённости магнитного поля. Большой коэффициент магнитострикции никеля используют в излучателях ультразвуковых колебаний. Значение коэффициента магнитострикции λ_s , соответствующее магнитному насыщению, называют *константой магнитострикции*.

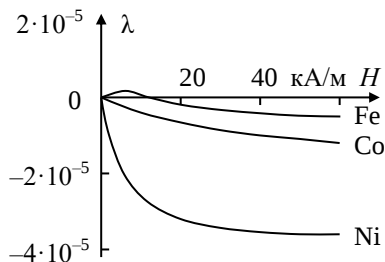


Рисунок 6.5 – Зависимость коэффициента магнитострикции от напряжённости внешнего поля

6.4 Особенности магнитных свойств ферримагнетиков

Ферримагнетики получили своё название от ферритов, под которыми понимают химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по кристаллической структуре, химическому составу, магнитным, электрическим и другим свойствам. От парамагнетиков ферриты отличаются высокой магнитной проницаемостью вследствие доменного строения, от ферромагнетиков – существенно меньшей индукцией насыщения, т. к. магнитоактивные катионы находятся достаточно далеко друг от друга и разделены анионами кислорода.

Теоретическое объяснение особенностей магнитных свойств ферритов впервые было дано Л. Неелем. В соответствии с предложенной им теорией магнетизм ферритов проявляется как некомпенсированный антиферромагнетизм двух подрешёток, $+J$ и $-J$ (рисунки 6.6). При нагревании фер-

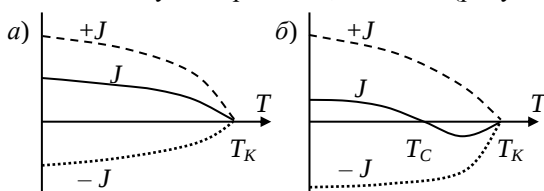


Рисунок 6.6 – Зависимость намагниченности насыщения ферритов от температуры:

а – без точки; б – с точкой компенсации

римангнетика за счёт усиливающегося теплового движения уменьшается намагниченность каждой из подрешёток. В зависимости от характера спада намагниченностей отдельных подрешёток при нагреве результирующая кривая $J(T)$ для

разных материалов может принципиально различаться. При нагреве некоторых ферритов разностная намагниченность J двух подрешёток может обращаться в нуль при температуре, называемой точкой компенсации T_C (рисунок 6.6, б). Здесь феррит превращается в антиферромагнетик, а при дальнейшем нагреве у него вновь появляется спонтанная намагниченность и он опять становится ферримагнетиком вплоть до точки Кюри T_K .

Частотные свойства ферритов. Благодаря низкой электропроводности и малым потерям на вихревые токи, магнитомягкие ферриты используют на высоких частотах. С увеличением частоты, из-за инерционности смещения доменных границ, магнитная проницаемость снижается, а потери на перемагничивание растут.

Для оценки возможности использования данного материала применяют понятия критической $f_{кр}$ и граничной $f_{гр}$ частот. За критическую обычно принимают такую частоту, при которой тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ возрастает до 0,1. Граничной считают частоту, при которой начальная магнитная проницаемость уменьшается до 0,7 от её значения в постоянном магнитном поле. Как правило, $f_{гр} > f_{кр}$.

Удобной характеристикой для сравнения магнитомягких ферритов по качеству (при заданных значениях индукции B и частоты f) является относительный тангенс угла потерь, под которым понимают отношение $\operatorname{tg} \delta / \mu_n$.

Магнитные эффекты в ферритах СВЧ. Сверхвысокими называют частоты с длиной волны от 1 м до 1 мм. В аппаратуре и приборах, где используются электромагнитные волны диапазона СВЧ, необходимо управлять этими колебаниями: переключать поток энергии с одного направления на другое, изменять фазу колебаний, поворачивать плоскость поляризации волны, частично или полностью поглощать мощность потока.

Электромагнитная энергия СВЧ чаще всего передаётся по волноводам, представляющим собой полые или частично заполненные твёрдыми материалами металлические трубы. В качестве твёрдых материалов для управления потоком энергии в волноводах используют ферриты СВЧ и некоторые немагнитные активные диэлектрики. Магнитными характеристиками первых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, электрическими свойствами вторых – за счёт внешнего электрического поля.

Практическое применение ферритов СВЧ основано на: а) магнитооптическом эффекте Фарадея; б) эффекте ферромагнитного резонанса; в) изменении значения магнитной проницаемости феррита внешним магнитным полем за счёт нелинейности намагничивания.

Магнитооптический эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в феррите, намагниченном внешним полем. При этом энергия коммутируется – переключается в разные каналы.

Ферромагнитный резонанс наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой электронов.

При резонансе резко возрастает поглощение энергии электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе в обратном направлении; для волны прямого направления поглощение оказывается значительно меньшим. В результате получается высокочастотный вентиль. Вентильные свойства феррита проявляются в довольно узком интервале напряжённости постоянного поля ΔH_+ , называемом шириной линии ферромагнитного резонанса.

6.5 Материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей

Условно магнитомягкими считают материалы, у которых коэрцитивная сила $H_c \ll 800$ А/м. Необходимо, однако, отметить, что у лучших магнитомягких материалов коэрцитивная сила может составлять менее 1 А/м. Основным компонентом большинства магнитных материалов является **железо**. Магнитные свойства различных видов чистого железа и железных сплавов приведены в таблице 6.1.

Среди элементарных ферромагнетиков железо обладает наибольшей индукцией насыщения (около 2,2 Тл). Магнитная проницаемость железа

существенно зависит от содержания примесей и при очистке многократно возрастает с одновременным уменьшением коэрцитивной силы.

Технически чистое железо (армко-железо) изготавливают рафинированием (очисткой) чугуна в мартеновских печах или конвертерах, где примеси «выгорают» – окисляются и улетучиваются. Суммарное содержание примесей углерода, серы, марганца, кремния и других элементов в технически чистом железе не превышает 0,08–0,1 %. Вследствие низкого удельного сопротивления технически чистое железо используют в основном для изготовления магнитопроводов постоянного магнитного потока.

Электролитическое железо, содержащее менее 0,05 % примесей, получают путём электролиза раствора серноокислого или хлористого железа. При этом анод из технически чистого железа постепенно растворяется, а осаждённое на катоде железо (толщина слоя 4–6 мм) после тщательной промывки снимают, измельчают в порошок в шаровых мельницах и подвергают вакуумному отжигу или переплавляют в вакууме.

Свойства железа зависят не только от содержания примесей, но и от структуры материала, размера зёрен, наличия механических напряжений. Из таблицы 6.1 видно, что магнитные свойства даже очищенного железа далеки от свойств чистейшего монокристалла.

Таблица 6.1 – Некоторые свойства магнитомягких материалов

Материал	Магнитная проницаемость		Коэрцитивная сила, А/м	Индукция насыщения, Тл	Удельное сопротивление, нОм·м
	начальная	максимальная			
Технически чистое железо	250–400	3500–4500	50–100	2,18	100
Электролитическое железо	600	15000	30	2,18	98
Карбонильное железо	2–3 тыс.	> 20 тыс.	6,4	2,18	98
Монокристалл чистейшего железа	> 20 тыс.	До 1,5 млн	0,8	–	97
Электротехническая сталь	200–600	3–8 тыс.	10–65	1,95–2,02	200–600
Низконикелевый пермаллой	1,5–4 тыс.	15–60 тыс.	5–32	1,0–1,6	450–900
Высоконикелевый пермаллой	7–100 тыс.	50–300 тыс.	0,65–5	0,65–1,05	160–850
Супермаллой, 79 % Ni; 5 % Mo; 15 % Fe; 0,5 % Mn	100 тыс.	До 1,5 млн	0,3	0,8	600
Альсифер 5,6 % Al; 9,5 % Si остальное Fe	До 35 тыс.	117 тыс.	1,8	–	800

Кремнистая электротехническая сталь является основным магнитомягким материалом массового потребления. Введением в состав этой стали кремния, достигается повышение удельного сопротивления, что вызывает снижение потерь на вихревые токи. Легирование кремнием приводит также к увеличению значений начальной μ_n и максимальной μ_m магнитной проницаемости, уменьшению коэрцитивной силы H_c ; снижению потерь на гистерезис, уменьшению магнитной анизотропии и магнитострикции. Кроме того, кремний способствует выделению углерода в виде графита и раскислению стали за счёт образования SiO_2 , который выделяется в виде шлака.

Свойства электротехнической стали значительно улучшаются при текстурировании – холодной прокатке с последующим отжигом. При прокатке рёбра кубических кристаллов железа ориентируются преимущественно вдоль направления движения ленты. Отжиг в водороде при температуре 900–1000 °С снимает внутренние механические напряжения, а также вызывает рекристаллизацию (укрупнение зёрен). Вдоль направления прокатки магнитная проницаемость существенно больше, а потери на гистерезис меньше. Эффективное использование текстурованных сталей возможно когда магнитный поток целиком проходит вдоль направления лёгкого намагничивания. Легче всего это условие выполняется при использовании ленточных сердечников. Применение ленточных сердечников из текстурованной стали в силовых трансформаторах позволяет уменьшить их массу и габаритные размеры на 20–25 %, а в радиотрансформаторах – на 40 %.

Электротехническая сталь выпускается в виде рулонов, листов и ленты толщиной 0,05...1 мм с изоляционным покрытием или без него. С уменьшением толщины листов уменьшаются потери на вихревые токи. Однако в очень тонких листах наблюдается резкое увеличение коэрцитивной силы и потерь на гистерезис.

Тонколистовую электротехническую сталь маркируют 4 цифрами:

- первая (по виду прокатки): 1 – горячекатанная изотропная; 2 – холоднокатанная изотропная; 3 – холоднокатанная анизотропная;
- вторая (по содержанию кремния) – от 0 до 5 % (таблица 6.2);
- третья (по основной нормируемой характеристике) – от 0 до 7;
- четвёртая – порядковый номер стали.

Таблица 6.2 – Удельное сопротивление электротехнической стали

Вторая цифра марки стали	0	1	2	3	4	5
Содержание кремния, %	До 0,4	От 0,4 до 0,8	От 0,8 до 1,8	От 1,8 до 2,8	От 2,8 до 3,8	От 3,8 до 4,8
Удельное сопротивление, нОм·м	140	170	250	400	500	600

Из электротехнической стали разных марок изготавливают магнитные сердечники трансформаторов, измерительных приборов, электрических машин и т. п. Листы тонкого проката предназначены для использования в полях повышенной частоты (до 1 кГц).

Пермаллои — железоникелевые сплавы, обладающие весьма большой магнитной проницаемостью в области слабых полей и очень маленькой коэрцитивной силой. Пермаллои подразделяют на: высоко- и низконикелевые. Высоконикелевые пермаллои содержат от 72 до 80 % никеля, а низконикелевые — от 40 до 50 %. Высоконикелевые пермаллои дороже низконикелевых, у них меньшие значения удельного сопротивления и индукции насыщения, однако магнитная проницаемость значительно выше, чем у низконикелевых.

Наибольшая начальная и максимальная магнитные проницаемости получаются у сплава, содержащего 78,5 % Ni. Очень лёгкое намагничивание этого сплава в слабых полях вызвано практическим отсутствием у него анизотропии и магнитострикции. Для улучшения магнитных свойств сердечники из высококоникелевого пермаллоя отжигают с последующим медленным остыванием. При ударах и других механических воздействиях свойства сердечников ухудшаются. С целью механической защиты кольцеобразные ленточные сердечники из отожжённого высококоникелевого пермаллоя помещают в немагнитные защитные каркасы из пластмассы или алюминия.

Для придания пермаллоям необходимых свойств в их состав вводят ряд добавок — молибден, хром, медь, кремний, марганец.

Молибден и хром повышают магнитную проницаемость и удельное сопротивление пермаллоев, уменьшают чувствительность к механическим деформациям. Однако одновременно с этим снижается индукция насыщения. Медь увеличивает постоянство μ при изменении напряжённости магнитного поля, повышает температурную стабильность и удельное сопротивление, а также улучшает способность к механической обработке. Кремний и марганец увеличивают удельное сопротивление.

Пермаллои применяют для изготовления сердечников малогабаритных силовых трансформаторов, трансформаторов звуковых и высоких частот, импульсных трансформаторов, дросселей, реле, магнитных усилителей и бесконтактных магнитных реле, а также для магнитных экранов.

Диапазон параметров промышленных марок пермаллоев указан в таблице 6.1. Особо интересен сплав супермаллой с уникально высокой магнитной проницаемостью.

Альсиферы — тройные сплавы железа с кремнием и алюминием. Оптимальный состав альсифера: 9,5 % Si, 5,6 % Al, остальное — Fe.

По значениям основных параметров $\mu_n = 35400$; $\mu_m = 117000$; $H_c = 1,8$ А/м; $\rho = 0,8$ мкОм·м) альсиферы близки к высококоникелевым пермаллоям.

Важная особенность альсифера заключается в том, что в зависимости от содержания кремния и алюминия его температурный коэффициент магнитной проницаемости может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Сплав дешёвый, однако хрупкий, из-за чего изделия из альсифера – магнитные экраны, корпуса приборов и т. п. – изготавливают методом литья с толщиной стенок не менее 2–3 мм.

Благодаря хрупкости альсифер можно размалывать в порошок и использовать в составе высокочастотных сердечников.

6.6 Высокочастотные магнитомягкие материалы

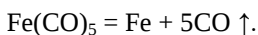
Под высокочастотными понимают магнитомягкие материалы, которые можно использовать при частотах свыше килогерца.

По диапазону применения различают материалы для звуковых и ультразвуковых частот, низких и высоких радиочастот и для СВЧ.

По физической природе и строению высокочастотные магнитомягкие материалы подразделяют на магнитодиэлектрики и ферриты.

Кроме них при звуковых, ультразвуковых и низких радиочастотах можно использовать тонколистовые рулонные холоднокатаные электротехнические стали толщиной 25–30 мкм и пермаллой толщиной до 2–3 мкм, однако они имеют несколько повышенную коэрцитивную силу и высокую стоимость, а технология сборки магнитных цепей из них весьма сложна.

Особо чистое *карбонильное* железо получают посредством термического разложения пентакарбонила железа согласно уравнению



Пентакарбонил железа представляет собой жидкость – продукт воздействия монооксида углерода на железо при температуре около 200 °С и давлении примерно 15 МПа. Карбонильное железо имеет вид тонкого порошка, что удобно для изготовления прессованных магнитных сердечников. В карбонильном железе нет кремния, фосфора и серы, но есть углерод.

Магнитодиэлектрики получают путём прессования порошка карбонильного железа, альсифера или молибденового пермаллоя со связкой, образующей между зёрнами сплошную электроизоляционную плёнку. В качестве связки применяют формальдегидные смолы, полистирол, стекло и другие диэлектрики. Магнитодиэлектрики отличаются стабильностью магнитной проницаемости во времени и при колебаниях температуры, малыми потерями на гистерезис и вихревые токи, а также имеют линейную зависимость индукции от напряжённости, однако значение их магнитной проницаемости невелико (10–250).

Из магнитодиэлектриков изготавливают сердечники для индуктивных катушек фильтров, генераторов, контуров радиоприёмников и трансформаторов звуковых и ультразвуковых частот. Сердечники на основе карбонильного

железа отличаются достаточно высокой стабильностью, малыми потерями на гистерезис и вихревые токи, и используются в широком диапазоне частот. Альсиферовые магнитодиэлектрики самые дешёвые. Магнитодиэлектрики из молибденового пермаллоя имеют наибольшую магнитную проницаемость и наименьшие потери на гистерезис и вихревые токи.

Высокая стабильность магнитных свойств и линейность характеристики намагничивания являются преимуществами магнитодиэлектриков перед другими магнитомягкими материалами.

Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами переходных металлов (магнитных и немагнитных) в виде керамики и монокристаллов. По типу кристаллической решётки различают феррошпинели, феррогранаты, гексаферриты и ортоферриты. Магнитные свойства ферритов обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом элементов, составляющих решётку. Их широко применяют в радиоэлектронных изделиях благодаря большому (до 10^7 Ом·м) удельному сопротивлению. Для ферритов характерна относительно большая диэлектрическая проницаемость ϵ , зависящая от состава (у марганец-цинковых ферритов значение ϵ может достигать 1000). С повышением частоты диэлектрическая проницаемость всех марок ферритов уменьшается.

Ферриты являются твёрдыми и хрупкими материалами, допускающими только шлифовку и полировку абразивными инструментами из порошка карбида кремния или синтетических алмазов.

Магнитомягкими ферритами являются марганец-цинковые, никель-цинковые, литий-цинковые, магниевые и некоторые другие ферриты, а также иттриевые ферриты – феррогранаты. Маркировка магнитомягких ферритов содержит численное значение начальной магнитной проницаемости μ_n , затем буквы НМ (низкая частота, марганец-цинковый), НН (низкая частота, никель-цинковый), либо буквы ВЧ (высокая частота) с цифрой, если это феррит СВЧ. Область применения различных марок ферритов зависит от магнитной проницаемости и рабочей частоты. Марганец-цинковые ферриты имеют наибольшие значения магнитной проницаемости (начальной μ_n – до 15 тысяч, максимальной μ_m – до 35 тысяч), а также индукции насыщения и температуры Кюри, но значения удельного сопротивления и рабочих частот невелики. Никель-цинковые ферриты отличаются более высоким удельным сопротивлением и лучшими частотными свойствами, но их магнитная проницаемость меньше (для марок НН μ_n достигает 800, μ_m – до 1500; для марок ВЧ μ_n – до 220, μ_m – до 360). У сверхвысокочастотных ферритов магнитная проницаемость ещё меньше.

Применение ферритов. Магнитомягкие ферриты широко применяются в качестве сердечников контурных катушек постоянной и переменной индуктивности; фильтров в аппаратуре радио- и проводной связи, сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, трансформаторов

развертки телевизоров, магнитных модуляторов и усилителей. Из них изготавливают также стержневые магнитные антенны, индуктивные линии задержки и другие детали и узлы электронной аппаратуры. Частотный диапазон применения различных марок ферритов определяется значениями критической $f_{кр}$ и граничной $f_{гр}$ частот.

На частотах до 10^6 Гц применяют марганец-цинковые ферриты (НМ), а на частотах от 10^5 до 10^8 Гц – никель-цинковые (НН и ВЧ). На сверхвысоких частотах применяют магний-марганцевые ферриты с большим содержанием оксида магния, литий-цинковые ферриты и ферриты сложного состава (полиферриты), а в инфракрасном диапазоне – феррогранаты иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$) с частичным замещением ионов иттрия и железа ионами лантанидов и других металлов.

Марганец-цинковые ферриты с начальной магнитной проницаемостью 5000–15000 в слабых полях во многих случаях эффективно заменяют листовые ферромагнитные материалы – пермаллой и электротехническую сталь. В средних и сильных магнитных полях замена листовых ферромагнетиков ферритами нецелесообразна, поскольку у ферритов меньше индукция насыщения.

6.7 Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса и магнитоотрицательные

Магнитные материалы с прямоугольной петлёй гистерезиса (ППГ) широко применяются в устройствах автоматики, вычислительной техники и связи. Прямоугольной петлёй гистерезиса обладают магний-марганцевые и литиевые ферриты со структурой шпинели, а также пермаллой с добавками марганца, содержащие в обозначении марки букву П. Сердечники импульсных трансформаторов с ППГ позволяют сформировать импульс тока из синусоидально изменяющегося напряжения или импульс напряжения из синусоидально изменяющегося тока. В случае передачи импульса через такой трансформатор прямоугольная петля гистерезиса сердечника способствует увеличению крутизны его фронтов. Сердечники из материала с ППГ имеют два устойчивых магнитных состояния, соответствующих различным направлениям остаточной магнитной индукции. Именно благодаря этой особенности их использовали в качестве элементов для хранения и переработки двоичной информации.

Основным параметром материала с ППГ является коэффициент прямоугольности петли $K_{пу}$, представляющий собой отношение остаточной индукции B_r к максимальной B_m , измеренной при $H = 5H_c$. Желательно, чтобы $K_{пу}$ был возможно ближе к единице. Для обеспечения быстрого перемагничивания сердечников они должны также иметь небольшой коэффициент переключения S_q , численно равный количеству электричества на единицу толщины сердечника, которое необходимо для перемагничивания его из

одного состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции. Кроме того, материалы с ППГ должны обеспечивать малое время перемагничивания и возможно большую температурную стабильность магнитных характеристик.

Ферриты с ППГ в практике распространены шире, чем тонкие металлические ленты. Это объясняется тем, что технология изготовления ферритовых сердечников наиболее проста и экономична. Ферриты, предназначенные для коммутационных и логических элементов, имеют малое значение коэрцитивной силы (10–20 А/м), а используемые для хранения дискретной информации – повышенное (100–300 А/м). Прямоугольность петли гистерезиса феррита достигается путём выбора химического состава и условий спекания. При использовании ферритов следует учитывать изменение их свойств от температуры. При возрастании температуры от минус 20 до плюс 60 °С коэрцитивная сила у ферритов различных марок уменьшается в 1,5–2 раза, остаточная индукция – на 15–30 %, коэффициент прямоугольности – на 5–35 %. В микроминиатюрных электронных приборах используют плёнки из ферритов с ППГ, наносимые на подложки методом напыления в вакууме.

Ленточные микронные сердечники из **пермаллоев с ППГ** имеют лучшие магнитные свойства и более высокую температурную стабильность по сравнению с ферритовыми. В интервале температур от минус 20 до плюс 60 °С их свойства практически не изменяются. Однако технология изготовления сердечников из ленты (прокатка до микронной толщины и термообработка, требующая вакуума или атмосферы инертного газа) значительно сложнее, чем спекание их из ферритов.

Магнитострикционные материалы. Магнитострикционными называют магнитные материалы, применение которых основано на явлении магнитострикции и магнитоупругом эффекте, т. е. изменении размеров тела в магнитном поле и магнитных свойств материала под влиянием механических воздействий.

В качестве магнитострикционных материалов применяют чистые металлы, сплавы и различные ферриты. До начала 1960-х годов наиболее широко применяемым материалом для ультразвуковых излучателей являлся никель (константа магнитострикции около $-3 \cdot 10^{-5}$); частично он сохраняет свое значение и в настоящее время, хотя постепенно вытесняется другими магнитострикционными материалами, а также пьезоэлектрической керамикой.

Ценными свойствами никеля являются высокая стойкость к коррозии и малый температурный коэффициент модуля упругости.

Большой константой магнитострикции (более 10^{-4}) обладает сплав платины с железом, однако он очень дорогой. У железокобальтовых (50 % Fe, 50 % Co) и железоалюминиевых (13 % Al, 87 % Fe, альфер) сплавов значения константы магнитострикции меньше (соответственно, $7 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$). Их недостатками являются хрупкость, затрудняющая механическую

обработку, а также низкая антикоррозионная устойчивость, препятствующая использованию таких преобразователей в водной среде. Ферриты кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, железа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и никеля $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеют следующие значения констант магнитострикции: $-2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $-2 \cdot 10^{-5}$. Они очень устойчивы к коррозии, а благодаря высокому удельному сопротивлению являются высокочастотными материалами; их используют в виде монокристаллов либо в виде керамики. Наиболее широкое применение нашла магнитострикционная керамика на основе феррита никеля.

Из магнитострикционных материалов изготавливают сердечники электромеханических преобразователей (излучателей и приёмников) для электроакустики и ультразвуковой техники, сердечники электромеханических и магнитострикционных фильтров и резонаторов, линий задержки. Их используют также в качестве чувствительных элементов магнитоупругих преобразователей, применяемых в устройствах автоматики и измерительной техники.

6.8 Материалы для постоянных магнитов

Постоянные магниты изготавливают из магнитотвёрдых материалов с широкой петлёй гистерезиса. Условно считают магнитотвёрдыми материалы с коэрцитивной силой $H_c > 4$ кА/м, однако, у лучших магнитотвёрдых материалов её значение достигает тысяч килоампер на метр. Свойства магнитотвёрдых материалов характеризуются кривой размагничивания, которая представляет собой «спинку» предельной петли гистерезиса – участок кривой между точками, соответствующими значениям остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы H_c (см. рисунок 6.3). Наилучшее использование магнита получается в той точке, для которой произведение индукции B на напряжённость H магнитного поля максимально. Разделив произведение $BH_{\max}$ на два, получим максимальное значение энергии, которую может запасти единица объёма намагниченного материала

$$W_{\max} = BH_{\max} / 2.$$

Максимальное значение удельной запасаемой энергии $W_{\max}$ выражается в килоджоулях на кубический метр и является наиболее важной характеристикой качества материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов. Часто в справочниках указывается не $W_{\max}$, а максимальное произведение $BH_{\max}$, кДж/м³.

Для первых постоянных магнитов использовали стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые, легированные Cr, W, Co). Они обладают малыми H_c (4–12 кА/м) и $W_{\max}$ (0,6–1,4 кДж/м³).

Литые магниты из высококоэрцитивных сплавов Fe-Ni-Al (альни) и Fe-Ni-Co-Al (альнико) имеют хорошие магнитные свойства и недороги. В тройной системе Fe+Ni+Al наибольшей удельной магнитной энергией обладает сплав, содержащий около 28 % Ni и 14 % Al (по массе), что

соответствует интерметаллическому соединению Fe_2NiAl . Для улучшения в него добавляют кобальт, медь, титан и ниобий, а также подвергают текстурированию. Это позволяет поднять значение запасаемой энергии до 42 кДж/м^3 , коэрцитивной силы до 145 кА/м , а остаточной индукции до $1,4 \text{ Тл}$. Недостатком литых магнитов из высококоэрцитивных сплавов типа $\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Al}$ и $\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}$ является трудность изготовления изделий точных размеров. Вследствие хрупкости и высокой твёрдости; из всех видов механической обработки они допускают обработку только путём шлифования.

Рабочая температура литых магнитов – до 550°C .

Ферритовые магниты. Для постоянных магнитов используют бариевые и стронциевые ферриты с гексагональной кристаллической решеткой и кобальтовый феррит со структурой шпинели. Они характеризуются сравнительно низкими значениями B_r ($0,19\text{--}0,42 \text{ Тл}$), весьма высокими H_c ($130\text{--}350 \text{ кА/м}$) и W_{max} ($3\text{--}18 \text{ кДж/м}^3$) и высоким удельным электрическим сопротивлением, что позволяет применять их при высоких частотах переменного поля. Основные недостатки ферритовых магнитов – высокая твердость, хрупкость и ограниченный температурный диапазон использования.

Наибольшее применение нашёл бариевый феррит $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ферроксдюр). Промышленность выпускает два вида бариевых магнитов: марок БИ (бариевые изотропные) и марок БА (бариевые анизотропные). Магниты из феррита бария имеют коэрцитивную силу, достигающую 240 кА/м , что выше, чем у литых магнитов (145 кА/м), однако по остаточной индукции ($0,38 \text{ Тл}$) и запасённой магнитной энергии ($12,4 \text{ кДж/м}^3$) они уступают высококоэрцитивным сплавам ($1,4 \text{ Тл}$ и 40 кДж/м^3). Бариевые магниты удобно изготавливать в виде шайб и тонких дисков, они отличаются высокой стабильностью по отношению к воздействию внешних магнитных полей и не боятся тряски и ударов. Плотность бариевого феррита $4,4\text{--}4,9 \text{ Мг/м}^3$, что примерно в $1,5\text{--}1,8$ раза меньше, чем плотность у литых сплавов ($\sim 7,3\text{--}7,8 \text{ Мг/м}^3$); магниты получаются лёгкими. Удельное сопротивление бариевого феррита $10^4\text{--}10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, его можно использовать при высоких частотах.

По стоимости бариевые магниты дешевле литых почти в 10 раз. К недостаткам бариевых магнитов следует отнести низкую механическую прочность, большую хрупкость, сильную зависимость магнитных свойств от температуры. Кроме того, они обнаруживают необратимое изменение магнитных свойств после охлаждения до низких температур (-60°C). Кобальтовые магниты характеризуются большей температурной стабильностью по сравнению с бариевыми, однако стоят дороже.

Лучшими характеристиками обладают стронциевые магниты – запасённая энергия до 21 кДж/м^3 , остаточная индукция – до $0,45 \text{ Тл}$, коэрцитивная сила – до 400 кА/м .

Металлокерамические магниты получают путём прессования порошка, состоящего из измельчённых тонкодисперсных магнитотвёрдых сплавов, и

дальнейшим спеканием при высоких температурах в присутствии жидкой фазы по аналогии с процессами обжига керамики. Для этих целей широко применяются интерметаллические соединения металлов группы железа с редкоземельными металлами. Распространены бинарные сплавы "редкая земля – кобальт", например SmCo_5 и квазибинарные соединения "2–17" типа $\text{R}_2(\text{CoFe})_{17}$, где R означает РЗМ. На основе таких сплавов разработаны самариевые и ниобиевые магниты с высокими значениями H_c (640–1300 кА/м) и W_{max} (55–80 кДж/м³) при достаточно высоких B_r (0,77–1,0 Тл) и удовлетворительных характеристиках температурной стабильности. Магниты на основе SmCo_5 спекают при температуре порядка 1100 °С; жидкая фаза образуется за счёт сплава $\text{Sm}+\text{Co}$, добавляемого в определенных пропорциях в состав порошковой смеси. Мелкие детали при такой технологии получаются достаточно точных размеров и не требуют дальнейшей обработки. Недостатки этих материалов – высокая твёрдость, хрупкость, дороговизна. Применяют их в основном там, где важно снижение массы и габаритных размеров магнитов.

Наилучшими магнитными свойствами обладают составы типа "редкая земля – железо – бор", например $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{YEr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Такие магнитные материалы не только обладают высокими значениями максимальной запаасаемой энергии, но и значительно дешевле, чем SmCo_5 . Спеченные магниты из сплавов неодим – железо – бор имеют W_{max} от 85 до 180 кДж/м³, B_r от 1 до 1,4 Тл, H_c от 880 до 2700 кА/м и верхний предел рабочей температуры от 80 до 240 °С.

Металлопластические магниты прессуют из порошка в виде зёрен измельчённого магнитотвёрдого сплава, перемешанного со связующим веществом (магнитопласты). Если связующим является каучук, такие материалы называют магнитоэластами. Магнитные свойства металлопластических магнитов довольно низкие. По сравнению с литыми и магнитокерамическими магнитами коэрцитивная сила ниже на 10–15 %, остаточная индукция – на 35–50 %, а значение запаасаемой энергии – на 40–60 %, что объясняется большим содержанием (до 30 %) немагнитного связующего вещества. Их рабочая температура не превышает 150 °С.

Магнитотвёрдыми являются сплавы $\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cu}$ (кунифе), $\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu}$ (кунико), $\text{Fe}+\text{Co}+\text{V}$ (викаллой), $\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Co}$, а также сплавы Co с благородными металлами (например Pt , Ir , Pd). Они отличаются пластичностью, из них можно прокатать тонкую ленту и вытянуть тонкую проволоку, что использовалось при первых способах магнитной записи информации. Из-за высокой стоимости их применяют только для изготовления сверхминиатюрных магнитов и тонких плёнок магнитных лент и дисков (подразд. 6.9).

Для наномангнитов разработаны композиты SmCo_5+Fe . SmCo_5 обеспечивает высокие коэрцитивную силу и температуру Кюри, а железо – большую намагниченность. Чтобы достичь высокой коэрцитивной силы в размер магнитомягких зёрен железа Fe должен быть порядка 10 нм.

6.9 Магнитные плёнки для записи информации

Магнитные плёнки на лентах и дисках, используемых для записи звуковой, видео- и компьютерной информации, относятся к числу магнитотвёрдых материалов. Сохранению записанной информации способствует выпуклая, близкая к прямоугольной, форма кривой размагничивания.

Магнитные ленты изготавливают нанесением магнитного лака на тонкую плёнку полимера. Подавляющее большинство магнитных лент изготавливают на основе полиэтилентерефталата (лавсана), обладающего высокой механической прочностью. Магнитный лак состоит из магнитного порошка, связующего вещества, летучего растворителя и различных добавок, способствующих смачиванию и разделению частиц порошка и уменьшению абразивности рабочего слоя. Содержание магнитного порошка в жидком лаке составляет около 30–40 % (по объёму). В качестве магнитного компонента наиболее часто используют порошок гамма-оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита) коричневого цвета с мелкими однодоменными частицами. Его получают окислением магнетита Fe_3O_4 при нагревании на воздухе до температуры около 250 °С. Добавка магнетита Fe_3O_4 к порошку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет получить материал с повышенной коэрцитивной силой (20–50 кА/м).

Качественный скачок в технике магнитной записи произошел в результате использования магнитных плёнок на основе диоксида хрома CrO_2 (чёрного цвета). Это соединение также обладает свойствами ферримагнетика и позволяет получать магнитоактивные слои с более высокой, чем у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, коэрцитивной силой и повышенной чувствительностью к высоким частотам. Преимуществом лент из диоксида хрома является также малая электризуемость рабочего слоя.

Плёнка с двойным магнитным слоем, состоящим из чередующихся окислов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CrO_2 , сочетает высокочастотные свойства, присущие диоксиду хрома, с хорошим воспроизведением низкочастотного спектра, что свойственно лучшим плёнкам с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Благодаря малой общей толщине рабочего слоя и полимерной подложке такие ленты удобны для применения в диктофонах и микрокассетных магнитофонах и дискетах. Ещё лучше магнитные плёнки с покрытием из феррит-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и ортоферритов RFeO_3 .

Наилучшими магнитными свойствами, необходимыми для записи и воспроизведения информации, обладают плёнки из мельчайших частиц химически чистого кобальта или ферромагнитных сплавов, однако они значительно дороже, чем феррооксидные материалы. Их наносят на алюминиевую основу винчестерного диска методами химического восстановления, электроосаждения или испарением-конденсацией в вакууме. Кроме кобальта и пластичных магнитотвёрдых сплавов, перечисленных в подразд. 6.8, наиболее перспективным считается сплав железа с платиной.

В настоящее время считывание информации с магнитной пленки происходит за счёт эффекта GMR (гигантского магнитного сопротивления, Нобелевская премия 2007 г.). Материал считывающей головки – чередующиеся слои железа и хрома нанометровой толщины (до 50 слоёв). Перспективным направлением улучшения считывающих головок является применение магнитоэлектриков, у которых под действием магнитного поля происходит изменение электрической поляризации и возникает ЭДС. Гигантский магнитоэлектрический эффект открыт в тонких плёнках феррита висмута BiFeO_3 , называемого также BFO.

Исследуются перспективы записи информации на магнитные плёнки путём воздействия электрического поля. Здесь перспективны композиции феррита висмута BiFeO_3 и ферромагнитного сплава $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$.

Контрольные вопросы

- 1 Что такое магнитная проницаемость?
- 2 Как классифицируют вещества по магнитным свойствам?
- 3 Какова роль доменов в процессе намагничивания материалов?
- 4 В чём разница между начальной и основной кривыми намагничивания?
- 5 В чём разница между статической и динамической магнитными проницаемостями?
- 6 Для чего магнитопроводы изготавливают из отдельных пластин?
- 7 Что такое магнитострикция? Назовите магнитострикционные материалы.
- 8 В чём особенности намагничивания ферритов?
- 9 Какие магнитные материалы применяют в постоянных и низкочастотных полях?
- 10 Назовите и охарактеризуйте высокочастотные магнитные материалы.
- 11 Для чего применяют материалы с ППГ?
- 12 Из чего изготавливают постоянные магниты?
- 13 Какие магнитные материалы используют для записи информации?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Пасынков, В. В.** Материалы электронной техники : учеб. / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. – 3-е изд. – СПб. : Изд-во «Лань», 2001. – 368 с.
- 2 **Сорокин, В. С.** Материалы и элементы электронной техники. Проводники, полупроводники, диэлектрики : учебник / В. С. Сорокин, Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 448 с.
- 3 **Сорокин, В. С.** Материалы и элементы электронной техники. Т.2. Активные диэлектрики, магнитные материалы, элементы электронной техники : учеб. / В. С. Сорокин, Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева. – 2-е изд. – СПб. : Изд-во «Лань», 2016. – 384 с.
- 4 **Богородицкий, Н. П.** Электротехнические материалы : учеб. / Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. – 7-е изд. – Л. : Энергоиздат, 1985. – 304 с.
- 5 **Журавлёва, Л. В.** Электроматериаловедение : учеб. / Л. В. Журавлёва. – 4-е изд., перераб. и испр. – М. : Академия, 2006. – 336 с.
- 6 Электротехнические и конструкционные материалы : учеб. пособие / В. Н. Бородулин [и др.] ; под ред. В. А. Филикова. – 2-е изд., стер. – М. : Академия, 2005. – 280 с.
- 7 **Герасимов, В. Г.** Электротехнический справочник : в 4 т. / В. Г. Герасимов. – 9-е изд., испр. и доп. – М. : Энергоиздат, 2007. Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы. – 440 с.
- 8 **Алиев, И. И.** Электротехнические материалы и изделия: справочник / И. И. Алиев, С. Г. Калганова. – М. : Энергоиздат, 2006. – 352 с.
- 9 Патент РБ на промышленный образец №4054. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева с раскраской.
- 10 Патент РБ на промышленный образец №4046. Цветная раскраска периодической системы химических элементов с физическими свойствами.