## 2.6 Повышение сопротивления проводников на высоких частотах (скин-эффект)

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

При прохождении электрического тока магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причём по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся в неодинаковых условиях. Потокосцепление максимально внутри, на центральной оси и минимально для поверхностных слоёв проводника. При протекании переменного тока, в результате непрерывного изменения его силы, возникает электродвижущая сила (ЭДС) самоиндукции, которая препятствует этому изменению. ЭДС самоиндукции проявляется в виде индуктивного сопротивления, она максимальна на оси проводника и вытесняет ток на поверхность. Таким образом, центральная часть сечения проводника при прохождении по нему переменного тока недоиспользуется, сопротивление провода ***r~*** больше, чем его сопротивление ***r\_*** при постоянном токе. Если проводник плоский и толстый, то график проникновения тока вглубь его сечения описывается экспонентой ([рисунок 2.3](#Рис2_3)), если круглый – более сложной формулой.

Плотность тока →

Глубина →

Δ

0

100 %

38 %

13,5 %

5 %

Рисунок 2.3 – Проникновение переменного тока в металл

Замена фигуры, ограниченной экспонентой, прямоугольником той же площади

За *глубину проникновения переменного тока в проводник* принимают расстояние Δ, на котором плотность тока уменьшается в *е* ≈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.

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

,

где *f*  – частота переменного тока, Гц;

μ0 – магнитная постоянная, μ0= 4 π · 10–7 Гн*/*м

μ– относительная магнитная проницаемость;

γ – удельная электропроводность, См*/*м.

Приблизительные значения глубины проникновения переменных токов некоторых частот в основные проводниковые материалы приведены в таблице 2.2.

*Таблица 2.2* **– Глубина проникновения переменных токов в металлы**

В миллиметрах

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Частота тока, Гц | 50 | 400 | 3,4·103 | 4,4·105 | 107 |
| 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***□, определяемое в омах.

**2.7 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***□ (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.

## 2.8 Электропроводность металлических сплавов

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

*Твёрдые растворы*образуют металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры и способные легко смешиваться друг с другом. При образовании твёрдого раствора сохраняется кристаллическая решётка металла-растворителя, изменяется лишь её период. Многие металлы смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Как при добавлении атомов *В* к металлу *А*, так и при добавлении атомов *А* к металлу *В* остаточное сопротивление увеличивается; в непрерывном ряду твёрдых растворов удельное сопротивление сплава тем больше, чем дальше по своему составу он отстоит от чистых компонентов. Особенность электрических характеристик твёрдых растворов состоит в том, что остаточное сопротивление может во много раз превышать тепловую составляющую (ρ0 >> ρт), в результате чего сопротивление сплавов многократно возрастает, по сравнению с сопротивлением компонентов. Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его температурный коэффициент αρ. 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 ρ0 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 2.4](#Рис2_4)).

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

Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры*,* называемой критической (или температурой Курнакова). Например, сплав, из 50 % атомовCu и 50 %атомовZn(β-латунь), обладает объёмно центрированной кубической структурой. При *t* > 360 °С атомы меди и цинка распределены по узлам решётки случайным образом. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается в виде кристалла, атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка – в центре кубических ячеек. Образование упорядоченных структур сопровождается существенным снижением удельного сопротивления твёрдого раствора. Подобные факты являются убедительным подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твёрдых тел является не столкновение свободных электронов с атомами решётки, а рассеяние их на дефектах структуры, ответственных за нарушение симметрии. При упорядочении твёрдого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решётки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает добавочное сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

CuAu

↓

0 %

50

100

Cu3Au

↓

Cu+W

Парабола

↑ρ

Cu+Ni

Рисунок 2.4 – Закон Нордгейма и

варианты его проявления

мкОм·м

← Cu

Интерметаллидами являются сплавы CuAu и Cu3Au(см. [рисунок 2.4](#Рис2_4)), температурная характеристика удельного сопротивления сплава меди с золотом состоит из трёх парабол с провалами между ними, глубина провалов близка к сопротивлению исходных составляющих – меди и золота.

Существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворяются друг в друге. Они при застывании 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 2.4](#Рис2_4)), здесь парабола отсутствует, она превратилась в прямую линию.

В сплавах, содержащих переходные, а особенно ферромагнитные металлы наблюдается существенное искажение параболы, при этом её вершина смещается в сторону большего количественного состава магнитных атомов, что видно на примере медно-никелевых сплавов (см. линию Cu+Ni на [рисунке 2.4](#Рис2_4)).

## 2.9 Сплавы высокого сопротивления

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

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

*Манганины*названы по латинскому наименованию марганца (лат. *manganum* – желтоватый). Используют две группы манганинов, различающихся количеством марганца. В первой группе манганинов марганца немного, а основным металлом является медь, например, сплавы состава 85 % Cu,12 % Mn и 3 % Ni имеют удельное электрическое сопротивление ρ = 0,42…0,48 мкОм·м, температурный коэффициент сопротивления αρ = (5–30)10–6 К–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 и10 % Cuимеет удельное электрическое сопротивление ρ = 2,05 мкОм·м и отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления, αρ = –10–4 К–1. Есть манганины с αρ = 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 αρ 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 αρ 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 рабочаятемпература 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.

## 2.10 Контактная разность потенциалов и термоЭДС

В 1797 году итальянский физик Алессандро Вольта, совершенствуя опыты профессора анатомии Луиджи Гальвани, заметил, что «при простом соприкосновении различных проводящих веществ возбуждается электричество», т. е. открыл явление контактной разности потенциалов. Вскоре он из «нескольких неэлектрических тел, выбранных из самых лучших проводников», построил прибор, «обладающий бесконечным зарядом и постоянным импульсом электрического флюида», настолько мощный, что от этого «вольтова столба» смогли зажечь «вольтову дугу» – один из самых ярких источников света.

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

Термопары широко применяют для измерения температуры. При точных измерениях используют специальные сплавы, а температуру одного из спаев стабилизируют, помещая в тающий лёд или термостат, как показано на рисунке 2.5. Для измерения температур применяют следующие сплавы: копель (56 % Cu и 44 % Ni; алюмель (94,5 % Ni, остальное – Al, Si, Mn и Co); хромель (90,5 % Ni и 9,5 % Cr); никросил (83,5 % Ni, 13,7 % Cr, 1,2 % Si); нисил (95 % Ni, 4,2 % Si); платинородий (6, 10, 13 или 30 % Rh, остальное – Pt); вольфрамрений (5 или 20 % Re, остальное – W). Средние значения термоЭДС (измеряют в мкВ/К) и температурный диапазон применения термопар приведены в [таблице 2.3](#Табл2_3). В холодном спае ток направлен от первого материала ко второму, в горячем – наоборот.

*mV*

Лёд

Рисунок 2.5 – Измерение температуры

с помощью термопары

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

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

*Таблица 2.3* **– Основные характеристики термопар**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Термопара | Название | Тип  МЭК | ТермоЭДС,  мкВ/К | Диапазон, °С,  от до | |
| Медь-константан | ТМК | *T* | ~50 | 200 | 350 |
| Железо-константан | ТЖК | *J* | ~60 | 200 | 600 |
| Хромель-копель | ТХК | *L* | ~75 | 200 | 600 |
| Хромель-алюмель | ТХА | *K* | ~40 | 200 | 1000 |
| Никросил-нисил | ТНН | *N* | ~30 | –270 | 1300 |
| Платинородий (10 %Rh)-платина | ТПП10 | *S* | ~12 | 0 | 1300 |
| Платинородий (13 %Rh)-платина | ТПП13 | *R* | ~12 | 0 | 1300 |
| Платинородий (30 % Rh)-  платинородий (6 % Rh) | ТПР | *B* | ~12 | 200 | 1700 |
| Вольфрамрений (5 % Re)-вольфрамрений (20 % Re) | ТВР | *A*-1*,*  *A*-2*, A*-3 | ~10 | 0  0 | 2200  1800 |

## 2.11 Сплавы различного назначения

*Сплавы тугоплавких металлов* применяют из-за улучшенных механических свойств и увеличенного электрического сопротивления. Используют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также 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 сплавыжелеза, никеля и кобальта, содержащие 54 % Fе, 29 % Ni и 17 % Со, под названием *ковар*, широко применяют для изготовления выводов из колб электровакуумных приборов. Они имеют температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне (4,4–5,7)·10–6 К–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.

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

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

В сталях 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 μ = 1,03, удельное электрическое сопротивление ρ = 1,4 мкОм·м, предел прочности при изгибе 250–350 МПа. Примерный состав немагнитной стали: 0,25–0,35 % углерода, 22–25 % никеля, 2–3 % хрома, остальное – железо. Предел прочности такой стали при изгибе составляет 700–800 МПа, её магнитная проницаемость μ = 1,05–1,2.

*Припои* – 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.

Припои 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.

## 2.12 Сверхпроводниковые материалы

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

При охлаждении до определённой температуры, называемой температурой сверхпроводящего перехода *Т*с, некоторые вещества скачкообразно теряют электрическое сопротивление. Если в кольце из сверхпроводника индуцировать электрический ток, то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения наведенного тока было оценено, что удельное электрическое сопротивление материалов в сверхпроводящем состоянии составляет около 10–26 Ом·м, что в 1017 раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре. Напомним, что механизм сверхпроводимости заключается в совместном движении электронов куперовских пар (см. [подразд. 2.1](#Подр2_1)). При нагреве сверхпроводника выше критической температуры *Т*с происходит разрыв всех куперовских пар и сверхпроводимость исчезает.

Исследуя поведение сверхпроводников в магнитном поле, обнаружили, что внешнее магнитное поле не проникает в толщу образца, затухая в его тончайшем слое, а силовые линии поля огибают сверхпроводник. Здесь следует вспомнить опыт В.К. Аркадьева с магнитом, парящим над кольцом из сверхпроводника. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, глубину проникновения которого оценивают в пределах от 10–7 до 10–8 м (скин-эффект, см. [подразд. 2.6](#_Повышение_сопротивления_проводников) и [рисунок 2.3](#Рис2_3)). Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если индукция магнитного поля превысит некоторое критическое значение *В*с. По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной проводимости под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода (рисунок 2.6).

Сверхпроводники I рода теряют сверхпроводимость скачкообразно, как только индукция магнитного поля достигнет критического значения; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния тантала Taпоказана на рисунке 2.6 сплошной линией.

Рисунок 2.6 – Диаграммы состояний сверхпроводников

I рода

II рода

0,001

0,1

0,01

1

100

10

*↑*

*В*

1

10

Сверхпроводящая

Тл

Т →

100

керамика

ВТСП

Ta

V

Nb3Sn

К

Сверхпроводники II рода переходят из одного состояния в другое постепенно; линия раздела сверхпроводящего и обычного состояния ванадия V показана на [рисунке 2.6](#Рис2_6) пунктирной линией. Для сверхпроводников II рода различают нижнюю и верхнюю границы значений критической индукции; в интервале между ними материал находится в промежуточном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы; такой интервал для станнида ниобия Nb3Sn показан на [рисунке 2.6](#Рис2_6) в виде заштрихованной зоны. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода, однако, материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхнего значения критической индукции. Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решётки, границами зёрен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое.

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если его сила превышает некоторое критическое значение *I*с, 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. 2.8](#_Электропроводность_металлических_сп) и [рисунок 2.4](#Рис2_4)), а также *сверхпроводящая керамика*.

Из сплавов ниобия следует отметить станнид Nb3Sn (критические параметры 18,3 К и 24,5 Тл), галлид Nb3Ga (20,3 К и 34 Тл), а также германид Nb3Ge(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 CuO2; 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 YBa2Cu3O7-δ, которые способны оставаться сверхпроводниками II рода в магнитных полях до 20 Тл. Эти материалы получили название высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), т. к. 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. Однако теория высокотемпературной сверхпроводимости пока не сложилась. Изучаются и другие варианты ВТСП. В 2018 г. при охлаждении наноструктурированного серебра на золотой подложке удалось получить температуру сверхпроводящего перехода 236 К.

*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.

## 2.13 Неметаллические токопроводящие материалы

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

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

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

*Пиролитический углерод* получают путём нагрева паров углеводородов в вакууме или инертном газе, при их разложении углерод плотной плёнкой оседает на подложку. По такой 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 C60, 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 наноэлектроники.

*Электропроводящие композиции* представляют собой смеси мелких кристалликов, скреплённых между собой неорганической или органической связкой; их электрические свойства зависят от состава. Особенностями 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](#_Металлы_высокой_электропроводности)). При изготовлении силовых контактов широкое применение нашла композиция Ag+CdO с содержанием оксида кадмия 12–20 % по массе. Керметы применяют для изготовления тонкоплёночных резисторов. Достоинством керметных плёнок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. В толстоплёночных интегральных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок с зёрнами 3–5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление плёнок зависит от процентного содержания проводящих компонентов, а также от режима спекания.

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

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

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

*Электропроводящие оксиды* можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет диоксид олова SnO2, в радиоэлектронике он используется преимущественно в виде тонких плёнок. Такие плёнки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением плёнок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным или ионно-плазменным распылением и другими методами.

Тонкие плёнки диоксида олова SnO2 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 In2О3 находят аналогичное применение, однако только в устройствах, работающих в видимой части спектра.

## 2.14 Материалы для нанопроводов

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

В качестве неорганических материалов для нанопроводов применяют кремний Si (поликристаллический, легированный), фосфид InP и арсенид InAs индия, оксид цинка ZnO и другие полупроводниковые соединения. Нанопровода из монокристаллов ZnO выращивают на сапфировых подложках, используя в качестве катализаторов мельчайшие капельки золота. Нанопровода из InP выращивают на металлических подложках и покрывают изоляцией из поли(3-гексилтиофена). Нанопровода из композиции нитрида GaN и фосфида GaP галлия не требуют изоляции; один из материалов является сердцевиной, а второй – оболочкой. При изготовлении проводов из комбинации (InGa)N / GaN их подвергают окислению, в результате чего на поверхности дополнительно образуется слой Ga2O3.

Нанопровода из силицида никеля NiSi выращивают прямо на кремниевой подложке, они отличаются низким удельным сопротивлением (~100 нОм·м) и большой плотностью тока разрушения (свыше 1012 А/м2). Небольшим сопротивлением (~ 5,3 мкОм·м) обладают нанопровода из силицида титана TiSi2. При их изготовлении титановая пудра взаимодействует с кремниевой подложкой в присутствии кислорода, в результате получается монокристаллическая сердцевина TiSi2, изолированная аморфным слоем SiO2; длина проводов составляет десятки микрометров, диаметр – от 50 до 300 нм, а плотность тока разрушения достигает 3,1·1011 А/м2.

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

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

**Контрольные вопросы**

1 Как можно классифицировать проводниковые материалы?

2 В чем разница классической и волновой моделей электропроводности?

3 Как электропроводность металла зависит от температуры?

4 Как влияют на электропроводность металла примеси и дефекты?

5 Какие свойства меди обеспечили её широкое применение в электротехнике и электронике?

6 Какие преимущества и недостатки у алюминия по сравнению с медью?

7 В чём достоинства и недостатки железа? Что такое проводниковый биметалл?

8 Какие тугоплавкие металлы и для каких целей применяют в электрических и электронных устройствах.

9 Где и с какой целью применяют драгоценные металлы?

10 От чего и как зависит глубина проникновения переменного тока в металлический проводник?

11 Для чего и как применяют тонкие металлические плёнки?

12 Как влияет структура сплава на его электропроводность?

13 Назовите примерный состав приборных и нагревательных сплавов.

14 От чего и как зависят контактная разность потенциалов и термоЭДС?

15 Как обеспечить прочность, формоустойчивость и долговечность вольфрамовых нитей?

16 Состав и область применения сплавов из железа, кобальта и никеля.

17 Состав и особенности применения мягких и твёрдых припоев.

18 Как влияет магнитное поле на значение критической температуры перехода вещества в состояние сверхпроводимости? Чем различаются сверхпроводники I и II рода?

19 В чём особенности высокотемпературной сверхпроводимости?

20 В чём достоинства углеродных проводников? Как их используют?

21 Назовите состав и опишите область применения керметов, контактолов и проводящих оксидов.

22 Какие материалы используют для изготовления нанопроводов?