

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

**«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ» (ТУСУР)**

Кафедра физической электроники (ФЭ)

**Л.Р.Битнер**

## **МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Учебное пособие

2019

Битнер Л.Р.

Материалы электронной техники: Учебное пособие – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2019. – 108 с

Пособие предназначено для студентов по направлениям подготовки 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

© Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, 2019  
© Битнер Л.Р., 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ .....	5
2	СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА .....	6
2.1	Строение твердых тел.....	6
2.2	Структура и ее влияние на свойства материалов.....	10
2.3	Физико-химические свойства материалов.....	12
2.4	Элементы зонной теории твердых тел.....	14
3	ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	18
3.1	Природа электропроводности металлов .....	18
3.2	Электрические свойства металлов с примесями и сплавов .....	20
3.3	Сопротивление проводников на высоких частотах .....	23
4	КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	25
4.1	Материалы высокой проводимости .....	25
4.2	Сплавы высокого сопротивления. ....	26
4.3	Сплавы для термопар .....	27
4.4	Тугоплавкие металлы .....	28
4.5	Металлы со средним значением температуры плавления .....	29
4.6	Неметаллические проводящие материалы. ....	30
5	МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	33
5.1	Классификация магнитных материалов.....	33
5.2	Магнитные свойства ферро и ферримагнетиков.....	35
5.3	Особенности ферримагнетиков .....	37
5.4	Магнитные материалы в переменном поле .....	38
6	КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ....	41
6.1	Магнитомягкие материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей. ....	41
6.2	Магнитомягкие высокочастотные материалы.....	43
6.3	Магнитные материалы специального назначения. ....	45
6.4	Магнитотвердые материалы .....	46
7	ДИЭЛЕКТРИКИ .....	49
7.1	Поляризация диэлектриков .....	49
7.2	Электропроводность.....	53
7.3	Пробой диэлектриков .....	58
7.4	Потери в диэлектриках .....	61
8	КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	65
8.1	Пассивные диэлектрики .....	65
8.1.1	Полимеры. ....	65

8.1.2	Композиционные пластмассы.....	67
8.1.3	Электроизоляционные компаунды.....	68
8.1.4	Неорганические стекла.....	69
8.1.5	Ситаллы.....	73
8.1.6	Керамика.....	75
8.2	Активные диэлектрики.....	77
8.2.1	Сегнетоэлектрики.....	77
8.2.2	Пьезоэлектрики.....	79
8.2.3	Пироэлектрики.....	81
8.2.4	Электреты.....	83
8.2.5	Жидкие кристаллы.....	85
9	ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	90
9.1	Собственные и примесные полупроводники.....	90
9.2	Температурная зависимость удельной проводимости.....	93
9.3	Неравновесные носители заряда.....	95
10	КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	97
10.1	Простые полупроводники.....	97
10.2	Сложные полупроводники.....	100
10.2.1	Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ .....	100
10.2.2	Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ .....	101
10.2.3	Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{IV}$ .....	102
11	СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	103
11.1	Сверхпроводимость.....	103
11.2	Магнитные свойства сверхпроводников.....	104
11.3	Физическая природа сверхпроводимости.....	106
11.3.1	Применение сверхпроводящих материалов.....	106
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

## 1 ВВЕДЕНИЕ

Повышение параметров и качества продукции электронной и радиотехнической промышленности невозможно без применения высококачественных исходных материалов. Электротехника и особенно электроника и микроэлектроника предъявляют наиболее высокие требования к используемым материалам.

Для правильного выбора материала, способов и методов его обработки необходимо знать строение материала, физическую природу его свойств, а также влияние на эти свойства различных внешних воздействий и условий эксплуатации.

Материалы, применяемые при производстве изделий электронной техники, делятся по свойствам и назначению на следующие основные группы: проводниковые (низкоомные—для проводников, высокоомные—для резисторов), полупроводниковые (для создания диодов, транзисторов, выпрямителей и т. п.), диэлектрические (используются в качестве изоляторов, а также для изготовления конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, резисторов и т. п.), магнитные (применяются в качестве магнитопроводов, трансформаторов, дросселей, магнитных головок и носителей записи, ЗУ в вычислительных машинах).

Качество материалов и изделий из них необходимо контролировать. Причем контроль осуществляется на всех этапах изготовления изделия, так как только при этих условиях можно обеспечить высокий процент выхода качественных изделий и надежность их в работе.

Учебное пособие представляет собой конспект лекций по дисциплине «Материалы электронной техники» и предназначено для студентов очной формы обучения по соответствующим специальностям.

## 2 СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

### 2.1 Строение твердых тел.

Основными элементарными частицами, из которых строятся все известные нам вещества, являются *протоны, нейтроны и электроны*.

Из протонов и нейтронов состоит атомное ядро, электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд ядра. Строение ядра атома, периодичность заполнения оболочек электронами можно находить с помощью таблицы Д. И. Менделеева.

Газы, жидкие и твердые тела состоят из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов около 0,1 нм, размеры положительных ионов, получившихся из атомов, лишившихся части электронов, меньше, чем размеры атомов, а размеры отрицательных ионов, присоединивших дополнительные электроны, больше, чем размеры соответствующих атомов. Ионами могут быть и группы атомов, потерявших или присоединивших электроны.

Молекулы газов содержат различное число атомов. В зависимости от строения внешних электронных оболочек атомов могут образовываться различные виды связи.

Наиболее часто встречаются молекулы, в которых существуют ковалентные и ионные химические связи.

*Ковалентная связь* возникает при обобществлении электронов двумя соседними атомами. Ковалентная связь может быть как в молекулах (в трех агрегатных состояниях вещества), так и между атомами, образующими решетку кристалла (например, алмаз, кремний, германий).

Второй вид связи — *ионная связь* — определяется силами притяжения между положительными и отрицательными ионами. Твердые тела ионной структуры характеризуются повышенной механической прочностью и относительно высокой температурой плавления. Типичными примерами ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, *NaCl*.

Третий вид связи — *металлическая связь*, которая также приводит к образованию твердых кристаллических тел. Металлы можно рассматривать как системы, построенные из расположенных в узлах решетки положительно заряженных ионов, находящихся в среде свободных электронов. Притяжение между положительными атомными остовами и электронами является причиной монолитности металла. Наличие свободных электронов объясняется высокая электропроводность и теплопроводность металла, что также является причиной блеска ме-

таллов. Ковкость металла объясняется перемещением и скольжением отдельных слоев атомных остовов.

Четвертый вид связи — *молекулярная связь* (связь Ван-дер-Ваальса). Такая связь существует в некоторых веществах между молекулами с ковалентными внутримолекулярными связями. Межмолекулярное притяжение в этом случае обуславливается согласованным движением валентных электронов в соседних молекулах. Связь Ван-дер-Ваальса непрочная, наблюдается между молекулами некоторых веществ, например парафина, имеющих низкую температуру плавления.

По степени упорядоченности материалы можно разделить на монокристаллические, поликристаллические и аморфные. Для монокристаллов характерна анизотропия, т.е. зависимость физических свойств от направления, в поликристаллических и аморфных материалах свойства изотропны. Для моно и поликристаллических тел характерно наличие определенной температуры плавления. По этому признаку их легко отличить от аморфных тел, которые не имеют фиксированной температуры плавления и при нагревании постепенно переходят в жидкое состояние, размягчаясь при повышении температуры.

Причина образования каким-либо элементом или соединением данной пространственной решетки в основном зависит от размеров атома и электронной конфигурации его внешних оболочек.

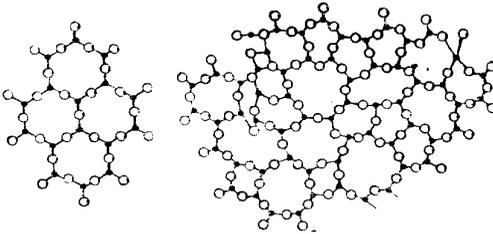


Рисунок 2.1 Схематическое двумерное изображение строения:  
а) кристалла;  
б) аморфного тела.

К аморфным телам относятся стекла и многие неметаллические материалы, к поликристаллическим — металлы. Примеры монокристаллов: кварц, алмаз, специально выращенные полупроводники.

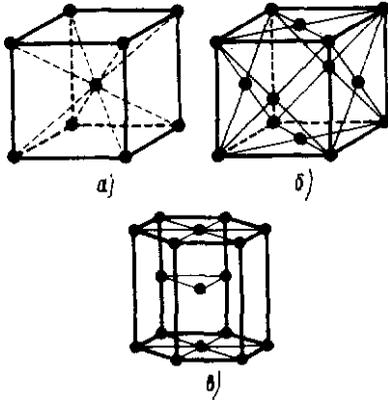


Рисунок 2.2 Элементарные кристаллические ячейки: а) объемноцентрированная кубическая (ОЦК); б) гранецентрированная кубическая (ГЦК); гексагональная плотная (ГП).

В кристалле можно выбрать элементарную ячейку: куб, параллелепипед, шестигранник с ионами в каждой вершине, перемещая которую в пространстве, получаем кристаллическую решетку. Расстояние между ионами по ребру кристаллической ячейки - параметр решетки - имеет порядок  $10^{-10}$  м, т. е. десятых долей нанометра (нм). Металлы имеют в основном решетку (структуру) объемноцентрированную кубическую (ОЦК) ( $\alpha$ -Fe, Mo, W,  $\beta$ -Ti и др.); гранецентрированную кубическую (ГЦК) (Ni, Ag, Cu, Al,  $\gamma$ -Fe и др.) или гексагональную плотную (ГП) (Mg,  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr, Zn, Be и др.). Эти элементарные ячейки представлены на рисунке 2.2

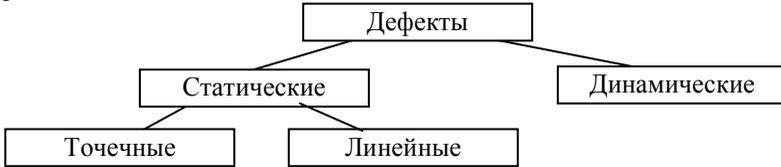
Германий и кремний имеют структуру алмаза. Ее можно представить как две ГЦК, ячейки, сдвинутые одна относительно другой на  $1/4$  пространственной диагонали.

Полупроводниковые соединения имеют структуру, в которой атомы одного сорта расположены в определенных узлах, образуя свою подрешетку.

### Дефекты кристаллов.

В реальных кристаллах всегда есть дефекты. К дефектам твердого тела относятся любые нарушения периодичности электростатического поля кристаллической решетки: нарушение стехиометрического состава, наличие посторонних примесей, механически напряженные участки структуры, дополнительные кристаллографические плоскости (дислокации, трещины, поры) и т. д. Хотя бы один размер дефекта должен быть соизмерим с межатомным расстоянием. Дефекты делят на стати-

ческие и динамические (колебания атомов в узлах кристаллической решетки).



Точечные дефекты—вакансии, примесные атомы внедрения и замещения и межузельные атомы. Вакансия представляет собой незаполненный узел в решетке. Если в кристалле много вакансий, легче проходит диффузия. Число вакансий увеличивается с температурой. Между узлами могут располагаться атомы примеси, если они имеют малый размер по сравнению с атомами, составляющими решетку - это примесные атомы внедрения. Если атом примеси по размеру близок к атому решетки, он замещает атом основного элемента в узлах решетки - это примесный атом замещения. Между узлами могут также располагаться атомы основного вещества — межузельные атомы. Точечные дефекты есть в кристаллах всегда. Кристалл, в котором есть только точечные дефекты, считается совершенным.

Линейные дефекты - **дислокации** часто образуются при сдвигах в решетках. Если сдвиг был неполным и не прошел до конца кристалла,

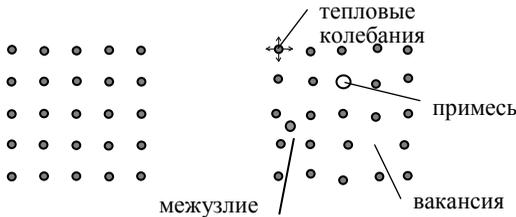


Рисунок 2.3 - Идеальная и реальная кристаллическая решетка

дислокацию можно представить как границу сдвинутой и несдвинутой областей. Тогда внутри кристалла образуется лишняя незаконченная плоскость, край ее и будет линией краевой дислокации. Дислокация простирается от одной границы кристалла до другой или замыкается в кристалле. Характеристикой количества дислокации в кристалле является плотность дислокации или длина всех линий дислокации в единице объема кристалла. Дислокации образуются уже при выращивании кристаллов или затвердевании кристаллических материалов. Их

число резко возрастает в результате холодной пластической деформации.

Кроме дислокаций к линейным дефектам относятся трещины и поры.

**Границы зерен.** Если материал выращен из одного центра, то его плоскости имеют примерно одинаковую ориентировку во всем объеме, т. е. весь объем такого материала представляет собой один кристалл и называется *монокристаллом*. Такие монокристаллы можно вырастить, если иметь уже кусок (затравку) монокристалла и вести кристаллизацию при очень медленном отводе теплоты. Большое число полупроводников применяют в технике в виде монокристаллов. Металлы, за редким исключением, представляют собой *поликристаллические* материалы. Они состоят из большого количества кристаллов, которые при охлаждении металла из расплава росли из разных точек и ориентированы произвольно друг относительно друга. Размер их обычно составляет доли миллиметра, форма неправильная, их называют *зернами* или *кристаллитами*. Границы между зернами представляют собой области в кристалле, где атомы (ионы) имеют неправильное расположение. Если взять кусок металла, зачистить на нем плоскую площадку, отшлифовать ее и отполировать, а затем протравить такой *шлиф* каким-либо реактивом (обычно раствором кислот), то границы зерен взаимодействуют с травителем более активно, чем объем, под микроскопом они хорошо видны в виде темных полосок. Поскольку в поликристаллическом теле содержится множество произвольно ориентированных кристаллов, свойства его обычно изотропны.

## 2.2 Структура и ее влияние на свойства материалов

Все свойства и характеристики, присущие материалам можно разделить на функциональные (служебные) и технологические (способность к обработке).

*Функциональными* называют свойства, определяющие пригодность материала для создания изделий высокого качества. Это могут быть электрические, механические, теплофизические, оптические, магнитные, химические свойства.

Свойства, характеризующие поведение материала при обработке, называются *технологическими*. В зависимости от методов обработки (механическая, термическая, химическая и т.п.) большое значение могут приобретать такие свойства, как твердость, пластичность, растворимость, паяемость, адгезионная способность и др. В случае, если комплекс этих свойств благоприятен для обработки материала, гово-

рят, что материал технологичен.

Можно классифицировать свойства и по степени зависимости их от состава и структуры материала. Выделяют две группы: структурно-чувствительные и структурно-устойчивые.

*Структурно-чувствительные* свойства – те, на которые незначительные изменения структуры оказывают глубокое и непропорциональное влияние. Таким свойством является электропроводность полупроводников, которая может меняться в зависимости от степени упорядоченности, вида и концентрации дефектов на много порядков.

*Структурно-устойчивы* такие свойства материалов, как плотность, теплоемкость, блеск.

Большинство материалов применяются не в чистом виде, а в виде сплавов, так как именно в сплавах можно получить сочетание нужных характеристик.

*Сплав* — вещество, полученное сплавлением нескольких химических элементов, которые называют *компонентами сплава*. Компоненты могут вступать друг с другом во взаимодействие: образовывать химическое соединение, твердый раствор или оставаться в виде чистых компонентов. Части сплава, которые имеют одинаковый химический состав, кристаллическое строение и свойства и отделенные от других поверхностями раздела, называют *фазами*. Сплавы, которые состоят из зерен одной фазы, называются *однофазными*. Например, чистый поликристаллический металл или монокристаллический полупроводник являются однофазными материалами. Сплав, состоящий из двух и более фаз, называют *многофазным*. Таким сплавом, например, является углеродистая сталь. После нагрева и медленного охлаждения она состоит из почти чистого железа и соединения железа с углеродом, т. е. из двух фаз.

Свойства сплавов связаны со структурой, т.е. от формы и размера частиц фаз, а также от числа и вида дефектов кристаллической структуры. Таким образом, чтобы получить материал с заданными характеристиками, нужно не только выбрать сплав нужной марки, но и правильно его обработать.

При холодной пластической деформации (прокатка, протяжка) изменяется не только форма изделия, но и структура. В результате растут плотность дефектов кристаллической структуры: дислокаций, вакансий, зерна металла приобретают вытянутую форму. Как следствие изменения структуры изменяются и физико-механические свойства: растут твердость и упругость, падает пластичность. Металл становится

анизотропным, т.е. возникает разница в свойствах в разных направлениях.

Изменения свойств и структуры, возникающие в результате холодной пластической деформации можно устранить нагревом. Если нагреть металл выше  $0,4 T_{пл}$ , то начинается рекристаллизация. На месте вытянутых зерен с большой плотностью дефектов растут новые зерна с малой плотностью дефектов.

### 2.3 Физико-химические свойства материалов

Физические, механические и химические свойства имеют большое значение для выбора материалов, определяют область их применения.

К *механическим* принадлежат такие важнейшие свойства материалов, как прочность, пластичность, твердость. Сочетание прочно-

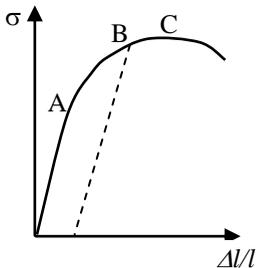


Рисунок 2.4 Зависимость деформации от напряжения

сти и пластичности позволяет получить высокую надежность конструкций. Многие детали, например, пружины, мембраны, требуют, чтобы материал был упругим. Там, где поверхность детали работает на износ, например шестерни, кулачки, головки магнитофонов, необходимо, чтобы она была достаточно твердой. Материалами, сочетающими высокую прочность и твердость с пластичностью, являются металлы; их высокая пластичность обусловлена особенностями металлической связи: решетка металлов состоит из ионов, окру-

женных электронным «газом». В неметаллических материалах связь между атомами— ионная или ковалентная. Материалы с такой связью: оксиды, соли, большинство других химических соединений, полупроводниковые элементы: кремний» германий—хрупки, т. е. неспособны к пластической деформации. На рис. приведена зависимость деформации от напряжения  $\sigma = F/S_0$ , где  $F$ —нагрузка на образец;  $S_0$ —исходное сечение образца. Такую кривую можно получить, если растягивать образец, одновременно измеряя растягивающую нагрузку и удлинение. Вначале деформация будет упругой, т. е. исчезающей после снятия нагрузки, затем пластической, остающейся после снятия нагрузки. Упругая деформация прямо пропорциональна приложенному напряжению  $\Delta l/l = \sigma/E$ . Здесь  $E$ —модуль упругости—константа материала. Деформация будет упругой, если напряжение не превышает определенного значения, соответствующего точке  $A$  на рисунке,

называемого *пределом упругости*.

При дальнейшем увеличении напряжения зависимость отклонится от линейной. Если начать уменьшать нагрузку, дойдя на этой кривой, например, до точки *B*, то зависимость удлинения от напряжения будет характеризоваться отрезком *Bb* и при полном снятии нагрузки образец окажется длиннее, чем до начала растяжения. Отрезок *Ob* характеризует величину пластической деформации. Упругая и пластическая деформация имеют различную природу. При упругой деформации изменяется расстояние между атомами в кристаллической решетке. Так как силы связи между атомами в решетке велики, упругая деформация может быть только очень малой, обычно не превышает 0,01%. При пластической деформации одна часть кристалла смещается—сдвигается относительно другой. Такое смещение необратимо. Сдвиги видны под микроскопом и на поверхности деформированных образцов. Если растягивающую нагрузку, прикладываемую к пластичному металлу, продолжать увеличивать, то на образце появится местное сужение (точка *C* на рисунке)—шейка. Это приведет к увеличению реального напряжения в месте шейки, так как сечение образца здесь уменьшится, но одновременно и к уменьшению напряжения, если его рассчитать на первоначальное сечение образца  $\sigma = F/S_0$ . Спад кривой будет продолжаться, пока образец не разорвется. Для металлов предел прочности составляет  $\approx 10^8$  Па. Относительное изменение длины до разрушения характеризует пластичность материала (для пластичных материалов составляет десятки процентов).

Кривая растяжения может иметь различный вид. Например, на ней может быть площадка, параллельная оси  $\Delta l/l$ , т. е. металл удлиняется без увеличения нагрузки. Это явление называют текучестью, а соответствующее напряжение пределом текучести. Образец может разрываться и без образования шейки. Стекло в холодном состоянии разрушается без предварительной пластической деформации — это идеальное хрупкое разрушение. Обычно оно происходит там, где есть какой-то дефект. В металлах при приложении нагрузки, превышающей предел упругости, всегда есть пластическая деформация. Перед разрушением здесь возникает трещина, которая затем развивается и разрушает образец. Металл считается вязким, если для развития трещины нужно приложить работу, и хрупким, если трещина после ее образования развивается без дальнейшего увеличения нагрузки.

Механические характеристики имеют не только большое значение как эксплуатационные, так как, чем выше прочность, тем меньше будет вес конструкции и большая ее надежность, но и как технологиче-

ские. Так для придания материалу нужной формы применяют процессы пластической и механической обработки: штамповку, обработку режущими инструментами. Для этого материал должен обладать некоторой пластичностью. Пластичные материалы могут работать при динамических нагрузках, ударах, обладая при этом достаточной надежностью.

С увеличением температуры пластичность, как правило, растет, а прочность, упругость и твердость уменьшаются. Этим пользуются при изготовлении деталей методом пластической деформации, например штамповки, которая облегчается, если заготовку нагреть.

В качестве показателя прочности часто используют твердость. Под *твердостью* понимают сопротивление материала проникновению в него постороннего тела. Для испытания твердости есть несколько методов. Все они основаны на вдавливании в образец постороннего тела под определенной нагрузкой: шарика, алмазной пирамиды различных размеров. Измеряя размер отпечатка на поверхности, получают значение твердости.

Среди *теплофизических* свойств наибольшее значение имеют те, которые характеризуют:

- способность отводить тепло, выделяющееся при работе устройства (теплопроводность);
- тепловое расширение (температурный коэффициент линейного расширения);
- устойчивость к воздействию повышенных температур (нагревостойкость – способность сохранять без изменения химический состав и структуру материала при повышенных температурах, стойкость к термоударам – способность выдерживать резкие смены температур без разрушения).

К важнейшим *оптическим* свойствам относятся пропускание, отражение, преломление.

## 2.4 Элементы зонной теории твердых тел

Согласно данной теории, в изолированном атоме энергия электронов может меняться лишь скачками, характеризуясь набором дискретных состояний (уровней).

Часть этих уровней заполнена электронами в нормальном, невозбужденном состоянии атома, на других уровнях электроны могут находиться после внешних электрических воздействий (возбужденный

атом). Изолированными атомами можно считать различные вещества в газообразном состоянии, когда атомы расположены относительно друг друга на больших расстояниях.

Стремясь прийти к устойчивому состоянию, возбужденный атом излучает избыток энергии в момент возвращения электронов на уровни, при которых энергия атома минимальна. При переходе газообразного вещества в жидкость, а затем при образовании кристаллической решетки твердого тела все имеющиеся у данного типа атомов электронные уровни (как заполненные электронами, так и незаполненные) несколько смещаются вследствие действия соседних атомов друг на друга. Таким образом, из отдельных энергетических уровней уединенных атомов в твердом теле образуется целая полоса — *зона энергетических уровней*.

Зоны энергетических уровней или, так называемые, разрешенные зоны могут перекрываться между собой, как это наблюдается в металлах. В диэлектриках и полупроводниках разрешенные зоны разделены запрещенными интервалами энергий (запрещенными зонами).

Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполненными, частично заполненными и свободными. Причем, в соответствии с принципом Паули, на одном энергетическом уровне может находиться не более двух электронов. Самую верхнюю из заполненных электронами зон называют валентной. Она соответствует энергетическим уровням валентных электронов в изолированном атоме. Ближайшую к ней свободную, незаполненную электронами зону называют зоной проводимости. Ширина разрешенных энергетических зон определяется природой атомов, образующих твердое тело. Количество же уровней в зоне равно числу атомов, составляющих твердое тело, следовательно, зависит от размеров тела.

Энергетические диаграммы диэлектриков, полупроводников и проводников различны.

Для диэлектриков и полупроводников характерно наличие запрещенной зоны, вследствие чего перевод электронов из валентной зоны в зону проводимости возможен лишь за счет внешних воздействий. Если ширина запрещенной зоны невелика, то для перехода электронов в зону проводимости требуется сравнительно небольшое внешнее воздействие, например, за счет усиления теплового движения атомов при повышенных температурах. Такой материал относится к полупроводникам. Средняя кинетическая энергия тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке приблизительно равна  $(3/2) kT$ . При комнатной температуре это приблизительно 0,04 эВ, т.е. существенно ниже

ширины запрещенной зоны. Однако тепловая энергия неравномерно распределяется между атомами и взаимодействующими с ними электронами, поэтому всегда имеется какое-то количество электронов, чья энергия значительно превышает среднее значение. Такие высокоэнергетичные электроны могут перейти в зону проводимости.

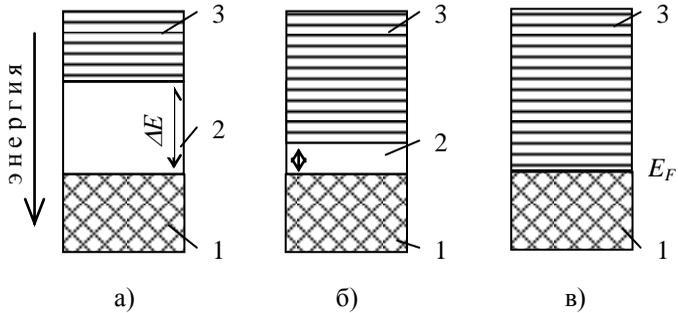


Рисунок 2.5 Энергетические диаграммы материалов.

а) диэлектрики, б) полупроводники, в) проводники.

1 - заполненная валентная зона;

2 - запрещенная зона;

3 - зона свободных энергетических уровней (зона проводимости).

При более широкой запрещенной зоне теплового возбуждения уже недостаточно для перевода валентных электронов в зону проводимости.

Для проводников валентная зона вплотную прилегает к зоне проводимости. Ввиду этого в объеме металла образуется так называемый электронный газ, наличие которого обусловлено переходом от каждого атома металла в свободное состояние одного - двух электронов. Поэтому в металлах наблюдается высокая концентрация свободных электронов, что объясняет их высокую проводимость.

Электроны, находящиеся в зоне проводимости нельзя считать абсолютно свободными, так как они взаимодействуют с полем кристаллической решетки. Для того чтобы движение электрона в этих условиях можно было математически описывать, как движение абсолютно свободного, необходимо заменить в соответствующих вычислениях его реальную массу  $m_0$  на эффективную массу  $m^*$ .

*Диэлектриками* являются такие материалы, у которых запрещенная зона  $> 3$  эВ, так что электронной электропроводности в обычных случаях не наблюдается.

*Полупроводниками* будут вещества с более узкой запрещенной зо-

ной ( $< 3$  эВ), которая может быть преодолена за счет внешних энергетических воздействий.

*Проводники* - это материалы, у которых заполненная электронами зона вплотную прилегает к зоне свободных энергетических уровней или даже перекрывается ею. Вследствие этого электроны в металле свободны, т. е. могут переходить с уровней заполненной зоны на незанятые уровни свободной зоны под влиянием слабой напряженности приложенного к проводнику электрического поля.

По значению удельного сопротивления при комнатной температуре классификация материалов следующая:

- проводники  $\rho < 10^{-5}$  Ом·м;
- полупроводники  $10^{-5} < \rho < 10^8$  Ом·м;
- диэлектрики  $\rho > 10^8$  Ом·м;

Разделение твердых тел на полупроводники и диэлектрики носит условный характер. При низких температурах различие между ними исчезает, так как число свободных электронов в зоне проводимости убывает до нуля при приближении к температуры к абсолютному нулю. При высоких температурах, наоборот, количество электронов в зоне проводимости полупроводника может достигать высоких значений и, следовательно, стирается грань между полупроводниковым и проводниковым материалом.

Электрические свойства определяются условиями взаимодействия атомов вещества и не являются неперменной особенностью данного атома. Например, углерод в виде алмаза является диэлектриком, а в виде графита обладает большой проводимостью.

Примеси и дефекты кристаллической решетки сильно влияют на электрические свойства твердых тел.

### 3 ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Проводниками называют вещества, основным электрическим свойством которых является высокая электропроводность, т.е. способность хорошо проводить электрический ток.

В качестве проводников электрического тока могут использовать твердые и жидкие вещества, а при некоторых условиях и газы. Но наибольшее применение получили твердые проводниковые материалы, подразделяющиеся на две группы: металлы высокой проводимости; сплавы высокого сопротивления.

Первая группа используется для изготовления проводов, жил, кабелей, обмоток электрических машин и трансформаторов, вторая группа для изготовления резисторов, нитей ламп накаливания, спиралей нагревательных приборов, термопар и т.п.

#### 3.1 Природа электропроводности металлов

Параметром, определяющим способность материала проводить электрический ток под действием приложенного напряжения, является удельная электрическая проводимость. Проводимость металлов и сплавов значительно превосходит проводимость диэлектриков и полупроводников, что наглядно иллюстрируется с помощью энергетических диаграмм зонной теории твердых тел. Для проводников валентная зона вплотную прилегает к зоне проводимости. Ввиду этого в объеме металла образуется так называемый электронный газ, наличие которого обусловлено переходом от каждого атома металла в свободное состояние одного - двух электронов. Поэтому в металлах и сплавах наблюдается высокая концентрация свободных электронов, что объясняет их высокую проводимость.

Механизм прохождения тока в проводниках обусловлен дрейфом свободных электронов под действием электрического поля. Причем, если тепловая скорость движения электронов составляет сотни километров в секунду, то дрейфовая скорость в электрическом поле несколько миллиметров в секунду. Таким образом, *природа электропроводности* в металлах – движение свободных электронов под действием электрического поля.

К важнейшим электрическим свойствам проводников относятся:

- удельная электрическая проводимость  $\gamma$  или обратная ей величина - удельное сопротивление  $\rho$  ( $\gamma = 1/\rho$ );

температурный коэффициент удельного сопротивления ТК $\rho$  или  $\alpha_\rho$ . Температурный коэффициент удельного сопротивления в узком интервале температур определяется выражением:

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta\rho}{\Delta T} \quad (3.1)$$

На практике вначале оценивают полное сопротивление образца  $R$ . Далее рассчитывается значение  $\rho$ :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (3.2)$$

где  $S$  – площадь сечения проводника;

$l$  – длина проводника.

При  $S = 1 \text{ м}^2$  и  $l = 1 \text{ м}$  получаем  $\rho = R$ , т.е. удельное сопротивление равно полному сопротивлению образца в форме куба с ребром 1 м.

Квантовая статистика электронов в металле базируется на принципе Паули, согласно которому на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов или в одном состоянии не более одного электрона. Вероятность заполнения уровней электронами (один уровень соответствует двум состояниям) определяется функцией Ферми:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (3.3)$$

где  $E$  - энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется,

$E_F$  - энергия уровня Ферми,

$k$  - постоянная Больцмана,

$T$  - температура в Кельвинах.

*Уровень Ферми в металлах* – это максимальная энергия, которую может иметь электрон при температуре абсолютного нуля.

Уровень Ферми связан с концентрацией электронов  $n$  в металле следующим соотношением:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}, \quad (3.4)$$

где  $m^*$  - эффективная масса электрона;

$h$  - постоянная Планка.

Согласно квантовой теории величина  $\gamma$  описывается выражением:

$$\gamma = \frac{e^2 n}{m^* V_F} \lambda \quad \text{или} \quad \gamma = \left( \frac{8\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2 n^{2/3}}{h} \lambda \quad (3.5)$$

где  $e$  – заряд электрона;

$n$  – концентрация свободных электронов

$m^*$  – эффективная масса электрона;

$V_F$  – тепловая скорость электронов, обладающих энергией, близкой к энергии Ферми  $E_F$  ;

$\lambda$  - длина свободного пробега электрона (расстояние, которое проходит электрон от одного столкновения до другого).

При одинаковых температурах величины  $n$  и  $V_F$  для различных металлов практически неизменны. Поэтому  $\gamma$  и  $\rho$ , в основном, определяются длиной свободного пробега  $\lambda$ .

Электроны в металле переносят не только ток, но и тепло. Благодаря высокой концентрации свободных электронов, электронная теплопроводность преобладает над другими механизмами переноса тепла.

Отношение удельной теплопроводности  $\lambda_T$  к удельной проводимости металла  $\gamma$  при данной температуре есть величина постоянная:

$$\frac{\lambda_T}{\gamma} = L_0 T, \quad L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2 \text{ К}^{-2}, \quad (3.6)$$

где  $L_0$  - число Лоренца (константа).

Отсюда следует, что хорошие проводники электрического тока являются и хорошими проводниками тепла.

### **3.2 Электрические свойства металлов с примесями и сплавов**

Квантовомеханическая теория показывает, что в идеальном кристалле волна должна распространяться без затухания и, с учетом волновой природы электрона, удельное сопротивление такого кристалла будет равно нулю. Реальные металлы не являются идеальными кристаллами из-за примесей, дефектов и тепловых колебаний ионов. Поэтому удельное сопротивление металла можно представить в виде

суммы (правило Маттисена):

$$\rho = \rho_{\text{тепл}} + \rho_{\text{прим}} + \rho_{\text{деф}} \quad \text{или} \quad \rho = \rho_{\text{тепл}} + \rho_{\text{ост}} \quad (3.7)$$

где  $\rho_{\text{тепл}}$ ,  $\rho_{\text{прим}}$ ,  $\rho_{\text{деф}}$  - удельные сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях, примесях и дефектах,

$\rho_{\text{ост}}$  - не зависящее от температуры слагаемое или остаточное сопротивление.

Сплавом называется механическая или химическая смесь не менее двух металлов. В сплавах, состоящих из двух или нескольких металлов, кристаллическая решетка имеет неправильную форму из-за внедрения ионов одного металла в кристаллическую решетку другого, вследствие этого  $\rho_{\text{ост}}$  для сплавов больше, что приводит к увеличению их удельного сопротивления по сравнению с чистыми металлами.

Для многих двухкомпонентных сплавов зависимость  $\rho_{\text{ост}}$  от состава описывается выражением:

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_Ax_B = Cx_B(1 - x_B), \quad (3.8)$$

где  $C$  - константа, зависящая от природы сплава,

$x_A$ ,  $x_B$  - атомные доли компонентов в сплаве.

Таким образом, остаточное сопротивление достигает своего максимального значения при равном содержании каждого компонента.

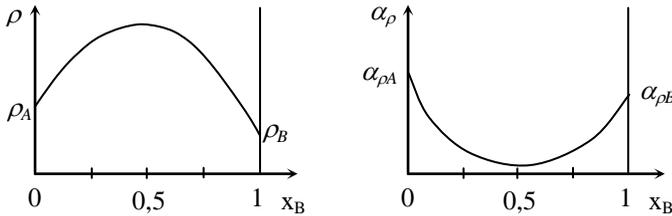


Рисунок 3.1 - Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления сплава от состава.

В случае очень низкой концентрации одного из компонентов, остаточное сопротивление линейно зависит от концентрации примесных атомов.

$$\rho_{\text{ост}} = Cx_B \quad (3.9)$$

Увеличение температуры не приводит к росту концентрации электронов  $n$ , но увеличивает амплитуды колебаний закрепленных ионов. По этой причине увеличивается вероятность столкновения электронов

с ионами, т.е. снижается длина свободного пробега и возрастает удельное сопротивление.

Для большинства чистых металлов (исключая ферромагнетики) в диапазоне температур от комнатной до температуры плавления справедлива линейная зависимость удельного сопротивления от температуры:

$$\rho_{\text{метл}} = B \cdot T \quad (3.10)$$

Степень изменения  $\rho$  при увеличении температуры характеризуется температурным коэффициентом удельного сопротивления  $\alpha_\rho$  (ТК $\rho$ ). Так как с ростом температуры наблюдается рост удельного сопротивления металлов и сплавов, величина  $\alpha_\rho$  больше нуля, причем для металлов она выше, чем для сплавов. Более того, для сплавов величина  $\alpha_\rho$  может приобретать небольшое отрицательное значение (т.е. с ростом температуры снижается  $\rho$ ). Это объясняется тем, что в некоторых сплавах при повышении температуры возможно возрастание концентрации электронов. Поскольку  $\gamma \sim n^{2/3} \lambda$ , то сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега при рассеянии электронов с ростом температуры компенсируется возрастанием их концентрации, будет иметь нулевой ТК $\rho$ .

При контакте двух различных металлов (сплавов) между свободными концами возникает контактная разность потенциалов. Это обусловливается тем, что концентрация свободных электронов у разных металлов и сплавов неодинаковы. Определенную роль имеют также разные значения работы выхода электронов из металлов, т.е. энергии, которую необходимо передать электрону для его выхода из металла.

Из-за направленной диффузии электронов один из проводников заряжается положительно, другой отрицательно. Величина контактной разности потенциалов  $U_K$  между свободными концами металлов 1 и 2 равна:

$$U_K = \frac{e\varphi_1 - e\varphi_2}{e}, \quad (3.11)$$

где  $e$  - заряд электрона,

$e\varphi_1$ ,  $e\varphi_2$  - работы выхода электрона из 1-ого и 2-ого металлов.

Если замкнуты между собой обе пары концов различных металлов, то при одинаковой температуре сумма разностей потенциалов в

замкнутой цепи равна нулю. Если же температура замкнутых концов неодинакова, в цепи возникает термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС), под действием которой в цепи возникает направленный дрейф электронов. При включении в цепь милливольтметра, последний покажет разность потенциалов  $U_T$ .

$$U_T = \alpha_T (T_2 - T_1), \quad (3.12)$$

где  $\alpha_T$  - относительная термо-ЭДС.

Таким образом, величина термо-ЭДС является функцией разности температур концов так называемой термопары, что позволяет использовать такое устройство для измерения температур. Контакт между металлами обеспечивается их спайкой или сваркой.

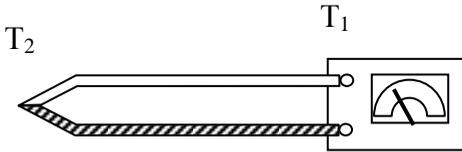


Рисунок 3.2-Схема устройства термопары

### 3.3 Сопротивление проводников на высоких частотах

На высоких частотах электрический ток неравномерно распределяется по сечению проводника: на поверхности плотность тока максимальна. Это явление называется поверхностным эффектом и объясняется

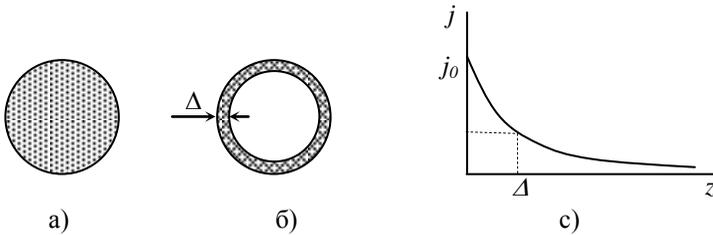


Рисунок 3.3 Поверхностный эффект в проводниках

- а) сечение проводника при постоянном токе;
- б) сечение проводника в электрическом поле высокой частоты (заштрихована область протекания тока);
- в) зависимость плотности тока от расстояния до поверхности.

ется действием магнитного поля протекающего по проводнику тока.

Плотность тока  $j$  убывает с глубиной  $z$  по следующему закону:

$$j(z) = j_0 \exp(-z/\Delta). \quad (3.73)$$

где  $j_0$  - плотность тока на поверхности,

$\Delta$  - глубина проникновения поля в проводник.

Глубина проникновения поля численно равна расстоянию, на котором плотность тока уменьшается в  $e$  раз по отношению к значению на поверхности. Величина  $\Delta$  вычисляется по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_0 \mu \gamma}}, \quad (3.14)$$

где  $f$  - частота приложенного напряжения,

$\mu_0$  - магнитная постоянная,

$\mu$  - магнитная проницаемость проводника,

$\gamma$  - удельная проводимость.

При высоких частотах плотность тока в проводнике, за исключением тонкого поверхностного слоя, практически равна нулю и в расчетах можно принять, что ток протекает в слое толщиной  $\Delta$  с плотностью  $j_0$ .

Следовательно, эквивалентная площадь сечения проводника при протекании высокочастотного тока равна произведению периметра сечения проводника на толщину слоя  $\Delta$  или для провода круглого сечения:

$$S_{eq} = \pi D \Delta,$$

где  $D$  - диаметр провода.

В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику - сопротивление квадрата поверхности, которое определяется из выражения  $R_s = \rho/\Delta$ .

Сопротивление квадрата поверхности, как следует из приведенного выражения, не зависит от размеров квадрата. Размерность поверхностного сопротивления выражается в Омах или Омах на квадрат (Ом/□).

Поскольку центральная часть сечения проводника почти не используется, активное сопротивление провода при прохождении по нему переменного тока больше, чем его активное сопротивление при постоянном токе.

## 4 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 4.1 Материалы высокой проводимости

К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением не более 0,1 мкОм·м. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий.

Преимущества **меди**:

- малое удельное сопротивление (только серебро имеет несколько меньшее  $\rho$ );
- высокая механическая прочность;
- стойкость к коррозии;
- хорошая обрабатываемость;
- легкость пайки и сварки.

В зависимости от методов получения медь может быть твердая или мягкая. Последняя получается в результате отжига, т.е. нагрева до нескольких сот градусов с последующим медленным охлаждением. Мягкая медь пластичнее твердой и обладает меньшим сопротивлением.

В электровакуумной технике применяют сорта меди, не содержащие кислорода. Кислород является одной из наиболее вредных примесей в меди – ухудшаются механические свойства, затрудняется пайка. Наиболее чистая медь получается методом вакуумной плавки при низком остаточном давлении газа, что предотвращает попадание кислорода в металл.

Применяется в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, обмоток трансформаторов и электродвигателей, фольгированного гетинакса. В микроэлектронике в виде осажденных на подложку пленок при изготовлении гибридных микросхем.

В качестве конструкционных материалов широко применяются сплавы на основе меди: латуни и бронзы.

**Латуни**—сплавы меди с цинком. Цинк улучшает механические свойства меди и удешевляет материал. Латунь обладает коррозионной стойкостью в атмосфере, пресной и морской воде, но без контакта со сталью. Латунь хорошо деформируется, легко обрабатывается резанием, паяется и сваривается точечной сваркой, но быстро изнашивается при сухом трении.

Для придания тех или иных свойств вводят дополнительные эле-

менты: алюминий, железо, кремний, марганец, никель, олово, свинец.

Применяется латунь для различного рода прокладок, шайб, деталей каркасов приборов и креплений, а также для пружин и других элементов, работающих при температуре 80—100°С.

**Бронзы**—это сплавы меди с добавками олова, фосфора, алюминия, марганца и некоторых других элементов. Многие виды бронз сочетают высокую электро- и теплопроводность с высокими механическими (в частности, упругими) свойствами, например бериллиевая, кадмиевая, кремниво-марганцовая, хромовая. Бронзы оловянные, алюминиевые и кремнистые, в которые, как правило, добавляются и другие легирующие элементы, применяются как конструкционные немагнитные коррозионно-стойкие материалы.

Они хорошо свариваются, паяются, обладают хорошими антифрикционными свойствами. Применяются для изготовления деталей арматуры, пружинных элементов, контактодержателей.

По сравнению с медью **алюминий** намного больше распространен в природе и поэтому дешевле. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче. Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность и сложность пайки и сварки. Поверхность алюминия активно окисляется и покрывается слоем окисла  $Al_2O_3$ , который в отличие от окисла меди является хорошим диэлектриком, прочен и нагревостоек.

Алюминий широко используется в электротехнике для изготовления проводов и электролитических конденсаторов, в микроэлектронике применяется для создания контактов и межсоединений в интегральных микросхемах.

## 4.2 Сплавы высокого сопротивления.

Это проводниковые материалы, у которых удельное сопротивление не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют для изготовления электроизмерительных приборов, резисторов, электронагревательных устройств. Причем требования, которым должны удовлетворять материалы, используемые для перечисленных целей разные. В электронагревательных приборах проводниковый материал должен длительное время работать при высоких температурах порядка 1000 °С. Для изготовления резисторов и электроизмерительных приборов важно иметь малое значение  $\alpha_\rho$  – температурного коэффициента удельного сопротивления и

низкую термо-э.д.с. относительно меди.

Наиболее распространены для указанных целей сплавы на основе меди – манганин (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni) и константан (60%Cu, 40% Ni), а также нихромы (различное содержание никеля и хрома).

Таблица 4.1 Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	$\rho$ , мкОм·м	$\alpha_p 10^6$ , K <sup>-1</sup>	Т.Э.д.с. относит. меди, мкВ·K <sup>-1</sup>	предельная рабочая темпе- ратура, °C
Манганин	0,42	5 – 30	1 – 2	100 – 200
Константан	0,48	– (5 – 25)	40 – 50	450 – 500
Нихром	1,0	100 – 200	–	1000

### 4.3 Сплавы для термопар

Применяются для изготовления термопар с целью измерения температуры. Наиболее распространены следующие сплавы:

- хромель (90% Ni, 10% Cr);
- копель (56% Cu, 44% Ni);
- алюмель (95% Ni, +Al, Si, Mn);
- платинородий (90% Pt, 10% Rh);
- константан (60% Cu, 40% Ni).

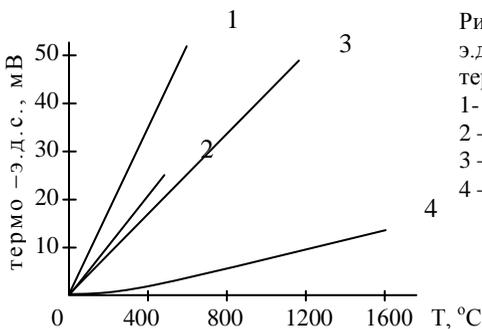


Рисунок 4.1 Зависимость термо-э.д.с. от разности температур спаев термопар:

- 1- хромель – копель (ХК),
- 2 – медь – константан,
- 3 – хромель – алюмель (ХА),
- 4 – платина – платинородий (ППр).

Сочетание материалов для термопар подбирают таким образом, чтобы обеспечить максимальную термо-э.д.с. и необходимый диапазон измеряемых температур. Наиболее высокой стабильностью, воспроиз-

водимостью и широким температурным диапазоном ( до 1600 °С) обладают платина - платинородиевые термодпары (ППр). Максимальную удельную термо-э.д.с. имеют пары хромель – копель (ХК).

#### 4.4 Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления , превышающей 1700 °С. Основными тугоплавким металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий, рений. Все тугоплавкие металлы становятся активными при повышенных температурах и интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления только тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок.

Получают тугоплавкие металлы обычно методами порошковой металлургии – прессовкой и спеканием порошков.

Наиболее высокой температурой плавления из всех металлов обладает вольфрам (3400 °С). Это тяжелый твердый металл серого цвета, обладающий мелкозернистым строением. Отличается высокой внутрикристаллической прочностью и очень слабым сцеплением между отдельными зернами, поэтому изделия из вольфрама хрупки и легко ломаются. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него добавляюот различные присадки: окислы тория, кремния, алюминия.

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды и подогреватели в электронных лампах.

**Молибден** – металл, по внешнему виду и свойствам близкий к вольфраму, однако, более пластичен, что облегчает механическую обработку деталей.

**Тантал** – весьма дорогостоящий металл из-за малой распространенности в природе. Обладает хорошей пластичностью и формоустойчивостью. Применяется так же, как и молибден в качестве деталей электровакуумных приборов. Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов, так как на его поверхности можно легко получить пленку окисла  $Ta_2O_5$ , представляющего собой плотный диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 25$ ). А пленки нитрида тантала  $Ta_2N$  широко применяют для изготовления тонкопленочных резисторов.

**Хром** – металл, обладающий высокой стойкостью к окислению

даже при повышенных температурах, а потому используемый для защитных покрытий изделий. В микроэлектронике тонкие пленки хрома используются в качестве тонкопленочных резисторов и адгезионных (т.е. улучшающих сцепление других пленок с поверхностью подложки) слоев.

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

#### 4.5 Металлы со средним значением температуры плавления

Из материалов этой группы, наиболее применяемые в электронной технике – железо, никель, кобальт. Все перечисленные металлы являются ферромагнетиками, т.е. способны намагничиваться во внешнем магнитном поле. По этой причине особенностью этих металлов является нелинейная зависимость удельного сопротивления от температуры. Это объясняется тем, что при повышении температуры нарушается параллельное расположение магнитных моментов атомов, а любое нарушение порядка в кристаллической структуре приводит, как следует из квантово-механической теории к повышению удельного сопротивления. Согласно правилу Маттисена, различные механизмы дают аддитивный вклад в полное сопротивление:

$$\rho = \rho_T + \rho_{ocm} + \rho_M ,$$

где  $\rho_T$ ,  $\rho_{ocm}$  - сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях соответственно

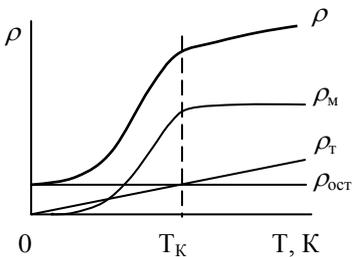


Рисунок 4.2 Температурная зависимость удельного сопротивления ферромагнитного материала.

но;  $\rho_M$  - магнитный вклад в электросопротивление, обусловленный беспорядком в расположении магнитных моментов атомов. Выше температуры Кюри  $T_K$  магнитная составляющая  $\rho_M$  остается постоянной, благодаря чему зависимость удельного сопротивления от температуры принимает линейный характер.

Удельное сопротивление железа зависит от содержания примесей, причем наибольшее влияние оказывает примесь кремния. Кремний добавляют при выплавке электротехнических сталей для увеличения удельного сопротивления, благодаря чему в стали уменьшаются потери на вихревые токи по сравнению с чистым железом.

Из-за высокой магнитной проницаемости  $\mu$  в железе и сталях заметно сказывается скин-эффект.

Никель – серебристо-белый металл широко применяется в качестве арматуры для электровакуумных приборов. Очень легко поддается механической обработке. Химически устойчив.

На основе железа, никеля, кобальта получают сплав – ковар. Он имеет низкий коэффициент линейного расширения, что позволяет использовать его для впаивания в стекла вместо вольфрама и молибдена.

### ***Припой.***

Припой это специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайка предназначена для создания механического или электрического контакта. При пайке места соединений нагревают, припой расплавляется, растекается и заполняет зазоры между соединяемыми деталями.

Припой делятся на мягкие (температура плавления  $< 300$  °С) и твердые ( $>300$  °С). Мягкими являются оловянно-свинцовые (ПОС) с различным содержанием олова и свинца. К твердым относятся медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр). Кроме припоя при пайке применяют флюсы. Их задача растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности соединяемых деталей, улучшать растекаемость припоя по поверхности, а также защищать расплавленный припой от окисления.

## **4.6 Неметаллические проводящие материалы.**

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резисторов, контактов и токопроводящих элементов используются различные композиционные материалы, некоторые окислы и проводящие модификации углерода.

***Углеродистые материалы*** – графит, сажа, пиролитический углерод, антрацит. Из этих материалов изготавливаются щетки электрических машин, электроды для прожекторов и дуговых электрических печей. Для получения изделий измельченная масса перемешанная со связующим (например, каменноугольной смолой или жидким стеклом) прессуется в соответствующих пресс-формах, затем производится обжиг заготовки при высокой температуре.

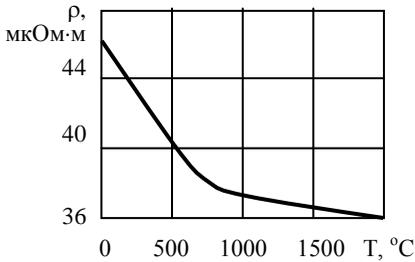


Рисунок 4.3 Зависимость удельного сопротивления углерода от температуры

Для снижения электрического сопротивления углеродистых материалов применяют добавки порошкового металла.

Угольные порошки используют при изготовлении высокоомных резисторов, а также в микрофонах для создания сопротивления, изменяющегося от звукового давления.

Графит наиболее широко применяется в электротехнике благодаря таким свойствам, как высокая химическая и нагревостойкость (температура плавления порядка 3900 °C), легкость механической обработки. Его используют для изготовления различных нагревателей, тиглей и т.п. Является полупроводниковым материалом, при увеличении температуры его удельное сопротивление снижается (рисунок

**Композиционные проводящие материалы** это механическая смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава компонентов можно управлять электрическими свойствами таких материалов. В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу. Связующими служат органические и неорганические диэлектрики (например, стекла или синтетические смолы).

На основе органических смол изготавливаются *контактолы* – токопроводящие клеи, краски. Они служат для получения электрических контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на поверхности диэлектриков и т.п.

*Керметы* – композиционные материалы с неорганическим связующим, чаще всего стеклом или моноокисью кремния  $SiO$ . Предназначены для изготовления пленочных резисторов. Сопротивление таких резисторов зависит от процентного содержания проводящих компонентов и от режимов термообработки при изготовлении. Проводящей компонентой обычно служит мелкодисперсный порошок хрома или дилицида хрома.

Проводящие окислы.

подавляющее большинство окислов металлов является диэлектри-

ками. Однако при неполном окислении пленки двуокиси олова ( $SnO_2$ ) и окиси индия ( $In_2O_3$ ) показывают довольно большую проводимость. Удельное сопротивление пленок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может достигать 10 мкОм·м. Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости позволяет применять их в качестве прозрачных проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных электровакуумных приборов, электродов в жидкокристаллических индикаторах, усилителях изображения и т.п.

## 5 МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Магнетизм вещества зависит от магнитных моментов электронов в атоме и от совместного действия электронов в группах атомов.

Движение электронов по орбите создает орбитальный магнитный момент. Вращение электрона вокруг собственной оси (спин) создает спиновый момент. Атом является нейтральным в магнитном отношении, если все действующие в нем магнитные моменты взаимно скомпенсированы. Если же полной компенсации нет, то атом обладает свойствами магнитного диполя, т.е. его магнитный момент  $M_A$  не равен нулю. Векторная сумма магнитных моментов атомов, содержащихся в единице объема, называется намагниченностью  $J_m$ .

$$J_m = \frac{\sum_{i=1}^N M_A}{V}, \quad (5.1)$$

Другими словами, намагниченность есть магнитный момент единицы объема. Большинство материалов в отсутствие магнитного поля не намагничены.

### 5.1 Классификация магнитных материалов

Количественно магнитные свойства вещества характеризуются магнитной восприимчивостью  $k_m$ . Если поместить вещество во внешнее магнитное поле с напряженностью  $H$ , то оно намагнитится и его намагниченность  $J_m$  будет равна

$$J_m = k_m H \quad (5.2)$$

Суммарное поле внутри материала складывается из внешнего и собственного поля и его индукция равна

$$B = \mu_0 (H + J_m) = \mu_0 (1 + k_m) H = \mu_0 \mu H, \quad (5.3)$$

где  $\mu$  - относительная магнитная проницаемость,

$\mu_0$  - магнитная постоянная, численно равная  $12,6 \cdot 10^{-7}$  Гн/м.

Различают пять видов магнетизма:

- диамагнетизм,  $k_m \approx -10^{-6}$ ,  $\mu \approx 1$
- парамагнетизм,  $k_m \approx 10^{-4}$ ,  $\mu \approx 1$
- ферромагнетизм,  $k_m \approx 10^4-10^5$ ,  $\mu \approx 10^4-10^5$
- антиферромагнетизм,  $k_m \approx 10^{-4}$ ,  $\mu \approx 1$
- ферримагнетизм.  $k_m \approx 10^3-10^4$ ,  $\mu \approx 10^3-10^4$

*Диамagnetизм* - это свойство вещества слабо намагничиваться противоположно внешнему магнитному полю. Диамagnетики – единственный класс материалов, у которых суммарный магнитный момент атома в отсутствие внешнего магнитного поля равен нулю. Диамagnetизм обусловлен изменением движения электронов под действием сил приложенного поля. Дополнительные индуцированные токи, обусловленные изменением движения электронов, в соответствии с законом Ленца вызывают появление локальных магнитных моментов, направленных противоположно приложенному полю. Диамagnetизм присущ всем без исключения веществам, но проявляется слабо и часто маскируется другими эффектами. (Примеры: медь, золото).

*Парамагнетизм* – свойство вещества слабо намагничиваться согласовано с внешним полем. Парамагнетизм присущ веществам, у которых суммарный магнитный момент атома не равен нулю. При отсутствии внешнего поля направление магнитных моментов атомов вследствие теплового движения носит неупорядоченный характер и намагниченность равна нулю. При наложении поля происходит частичное ориентирование магнитных диполей по направлению поля. Магнитная восприимчивость парамагнетиков зависит от температуры, т.к. тепловое движение атомов нарушает ориентировку их магнитных моментов. (Примеры: алюминий, платина).

*Ферромагнетизм* - это свойство вещества сильно намагничиваться во внешнем поле и частично сохранять намагниченность при удалении поля. Ферромагнетики отличаются от парамагнетиков наличием доменов, т.е. областей спонтанного (самопроизвольного) намагничивания. Внутри доменов ферромагнетик самопроизвольно намагничивается практически до насыщения без воздействия внешнего поля.

При повышении температуры ориентация магнитных моментов атомов внутри домена постепенно расстраивается, что приводит к ответственному уменьшению намагниченности. При достижении  $T_k$  вещество теряет ферромагнитные свойства и становится парамагнетиком. Условие  $k_m = 0$  определяет точку Кюри, когда доменная структура разрушена тепловым движением и ферромагнетик перешел к структуре парамагнетика.

*Антиферромагнетизм* характеризуется антипараллельным расположением не скомпенсированных магнитных моментов соседних атомов. Доменная структура не возникает, т.к. магнитные поля соседних атомов взаимно компенсируются. В магнитном отношении антиферромагнетики подобны слабым парамагнетикам, но отличаются тем, что с повышением температуры их восприимчивость возрастает, достигая

максимума в точке Нееля, а затем снижается как в парамагнетиках.

*Ферримагнетизм* (магнетизм ферритов) - это не скомпенсированный антиферромагнетизм, когда расположенные антипараллельно не скомпенсированные моменты соседних атомов неодинаковы по величине или когда неодинаковы числа атомов с противоположно направленными моментами. Поэтому ферримагнетизмом могут обладать только соединения элементов. Ферритами называются двойные окислы типа  $MeO \cdot Fe_2O_3$ , где  $Me$  - металл ( $Ni, Mn, Mg, Fe, Co, Cu$  и т.д.), а  $Fe_2O_3$  - окись железа. Ферриты, как и ферромагнетики, обладают доменной структурой. В электрическом отношении ферриты принадлежат к классу полупроводников с удельным сопротивлением  $\rho = 10^{-1} - 10^3$  Ом·м.

## 5.2 Магнитные свойства ферро и ферримагнетиков

Качественно поведение ферритов в магнитном и температурном поле такое же, как у ферромагнетиков. Количественные же характеристики существенно различаются. Результирующий магнитный момент кристаллической ячейки феррита всегда значительно меньше результирующего момента ферромагнетика. Поэтому намагниченность насыщения (индукция насыщения), ферритов, как правило, не превышает 0,25 намагниченности насыщения железа.

Температура Кюри у ферритов значительно ниже, чем у ферромагнетиков, и лежит в пределах 100-500 °С. Высокое удельное электрическое сопротивление ферритов ограничивает величину вихревых токов и, следовательно, уменьшает их размагничивающее действие, потери на вихревые токи, что позволяет использовать ферриты в высокочастотной технике. Ферриты - это магнитная керамика и способы получения изделий, а также их механические свойства подобны электроизоляционной керамике.

Свойства ферро- и ферримагнитных материалов описываются зависимостями магнитной индукции, магнитной проницаемости, потерь энергии на гистерезис и вихревые токи от напряженности магнитного поля, температуры материала и частоты перемагничивания материала.

Если образец материала был полностью размагничен, то при наложении монотонно возрастающего поля индукция будет изменяться по кривой начального намагничивания. На начальном участке 1 происходит обратимое смещение границ между доменами и увеличение объема тех доменов, вектор намагниченности которых образует наименьший угол с направлением намагничивающего поля. Этот процесс обратим и при уменьшении поля до нуля размеры доменов восстанавливаются. На участке 2, содержащем точку перегиба, происхо-

дит необратимое смещение границ доменов и поворот их векторов намагниченности. При этом все векторы оказываются ориентированными вдоль той оси легкого намагничивания, направление которой

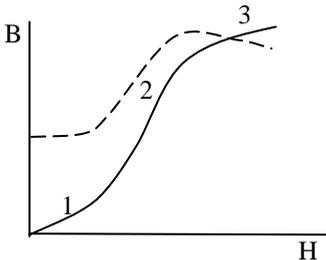


Рисунок 5.1 Кривая начального намагничивания (сплошная линия) и зависимость магнитной проницаемости от  $H$  (пунктирная).

составляет наименьший угол с направлением намагничивающего поля. На участке 3 (зоне насыщения) происходит процесс вращения векторов намагниченности доменов из направления вдоль оси легкого намагничивания в направление, параллельное намагничиваемому полю.

При перемагничивании материала в переменном поле индукция в материале изменяется по петле гистерезиса. Если намагничивание производится до насыщения, то получается петля гистерезиса с характерными точками:

$B_s$  - индукция насыщения;

$B_r$  - остаточная индукция;

$H_c$  - коэрцитивная сила (поле, необходимое для уменьшения намагниченности до нуля после полного насыщения).

На практике в качестве характеристики магнитных материалов используют близкую к кривой начального намагничивания, так называемую основную кривую намагничивания, представляющую собой геометрическое место вершин гистерезисных петель, получающихся при циклическом перемагничивании образца в переменном поле возрастающей амплитуды.

По основной кривой намагничивания можно определить магнитную проницаемость  $\mu$ .

Наклон касательной на начальном участке кривой характеризует начальную магнитную проницаемость  $\mu_n$ . Наклон прямой, проведенной из начала координат в точку верхнего перегиба, соответствует максимальной проницаемости.

Большое влияние на намагниченность ферро- и ферримагнетиков

оказывает температура. Намагниченность насыщения  $J_{MS}$  монотонно уменьшается при повышении температуры. Вблизи точки Кюри наблюдается резкий её спад, который можно описать соотношением:

$$J_{MS} = J_{M0} \alpha \sqrt{1 - T/T_K}, \quad (5.4)$$

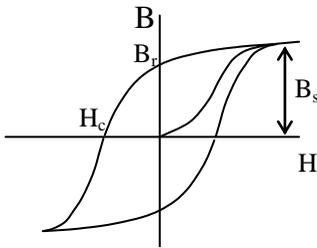


Рисунок 5.2. Петля гистерезиса и начальная кривая намагничивания

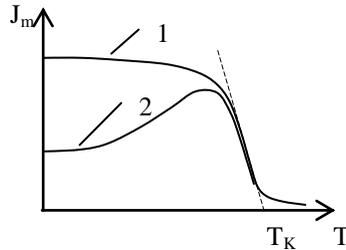


Рисунок 5.3-Зависимость намагниченности от температуры.

1 – намагниченность насыщения;  
2 –  $J_m < J_{ms}$

Точку Кюри определяют как продолжение крутого участка зависимости до пересечения с осью температур. В случае, когда нагреву подвергается слабо намагниченный образец,  $J_M$  возрастает с ростом температуры. Это объясняется ослаблением энергии связи между отдельными доменами, что облегчает их ориентацию по полю. Дальнейший рост температуры вызывает уменьшение намагниченности. Это происходит вследствие возрастания теплового движения атомов и, следовательно, уменьшения степени упорядоченной ориентации магнитных моментов внутри доменов. При температуре Кюри доменная структура полностью разрушается тепловым движением и ферромагнетик или феррит превращаются в парамагнетик.

### 5.3 Особенности ферримагнетиков

Поскольку ферримагнетики это нескомпенсированные антиферромагнетики, то их намагниченность можно рассматривать как разность намагниченностей двух подрешеток А и В:

$$J_{mS} = J_{mB} - J_{mA}.$$

В зависимости от характера температурного спада намагниченно-

стей отдельных подрешеток, результирующая зависимость  $J_m$  от температуры может принципиально различаться. У большинства ферритов, как и у ферромагнетиков, намагниченность насыщения монотонно уменьшается при нагревании и обращается в нуль при температуре перехода в парамагнитное состояние (температура Кюри). У некоторых ферритов разность намагниченностей двух подрешеток может обращаться в нуль ниже температуры Кюри. В этом состоянии матери-

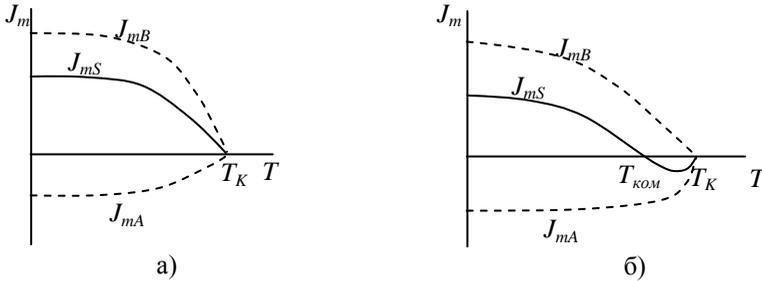


Рисунок 5.4 Возможные зависимости намагниченности насыщения ферритов от температуры: а) без точки компенсации; б) с точкой компенсации.

ал превращается в антиферромагнетик, а соответствующая температура называется точкой компенсации  $T_{ком}$ .

В более сложных случаях для описания свойств ферритов необходимо рассматривать три и более магнитные подрешетки.

По сравнению с ферромагнетиками ферриты имеют:

- более высокое удельное сопротивление;
- меньшую индукцию насыщения;
- более низкую температуру Кюри.

#### 5.4 Магнитные материалы в переменном поле

В переменном магнитном поле ферро и ферримагнетики нагреваются, т.к. происходят потери энергии на перемагничивание. Наиболее значительные потери энергии составляют потери на гистерезис (т.е. на отставание намагниченности от внешнего магнитного поля) и на вихревые токи.

Мощность  $P_G$ , обусловленная потерями на гистерезис в единице объема, выражается следующей формулой:

$$P_G = \eta f B_m^n, \quad (5.5)$$

где  $B_m$  - максимальная индукция в образце,

$n$  - показатель степени, равный 1,6 – 2,

$f$  - частота переменного поля,

$\eta$  - коэффициент, пропорциональный площади статической петли гистерезиса (т.е. петли гистерезиса, полученной при медленном изменении напряженности магнитного поля).

Для снижения данного вида потерь, следует выбирать материалы с узкой петлей гистерезиса.

Мощность  $P_T$ , затрачиваемая на протекание вихревых токов в единице объема, равна

$$P_T = \xi f^2 B_m^2, \quad (5.6)$$

где  $\xi$  - коэффициент, пропорциональный удельной проводимости материала. Таким образом, чем лучше магнитный материал проводит электрический ток, тем больше потери на вихревые токи.

Полные потери складываются из  $P_G$  и  $P_T$ .

Для уменьшения магнитных потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с высоким удельным сопротивлением, или собирать сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга диэлектрическим слоем, например, лаковой пленкой.

Для характеристике потерь в магнитном материале удобно пользоваться параметром, который называется тангенс угла магнитных потерь или  $tg \delta_m$ . С его помощью легко рассчитать мощность  $P_A$ , которая выделяется в сердечнике, помещенном внутрь индуктивной катушки.

$$P_A = I^2 \omega L \cdot tg \delta_m, \quad (5.7)$$

где  $I$  - ток, протекающий через обмотку,

$\omega$  - круговая частота переменного тока,

$L$  - индуктивность катушки с сердечником.

Величина, обратная  $tg \delta_m$ , называется добротностью сердечника.

Индуктивность соленоида, длина которого велика по сравнению с диаметром, равна

$$L = \mu_0 \mu \frac{n^2 S}{l}, \quad (5.8)$$

где  $\mu$  - магнитная проницаемость сердечника,

$n$  - число витков,

$l$  - длина соленоида,

$S$  - площадь поперечного сечения сердечника.

Напряженность магнитного поля, создаваемого внутри катушки при протекании через её обмотку тока  $I$ , равна

$$H = \frac{nI}{l} \quad (5.9)$$

Если катушка имеет форму кольца, то в качестве  $l$  берется длина средней линии этого кольца.

При нахождении материала в переменном магнитном поле наблюдается так называемый поверхностный эффект. По физической природе он аналогичен поверхностному эффекту, наблюдаемому в проводниковых материалах при высоких частотах. Эффект заключается в том, что магнитная индукция максимальна в приповерхностной области и минимальна в центре образца. Уменьшение магнитной индукции с увеличением расстояния  $z$  от поверхности происходит по экспоненциальному закону:

$$B(z) = B_0 \exp(-z/\Delta), \quad (5.10)$$

где  $\Delta$  - глубина проникновения магнитного поля в вещество.

Вычисляется  $\Delta$  по той же формуле, что глубина проникновения электрического поля в проводники с током.

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_0 \mu \gamma}}, \quad (5.11)$$

где  $f$  - частота приложенного напряжения,

$\mu_0$  - магнитная постоянная,

$\mu$  - магнитная проницаемость проводника,

$\gamma$  - удельная проводимость.

## 6 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Магнитные материалы делятся на две основные группы: магнитомягкие и магнитотвердые.

*Магнитомягкие* материалы имеют малую коэрцитивную силу ( $H_C < 800 \text{ А/м}$ ) и способны намагничиваться до насыщения в слабых

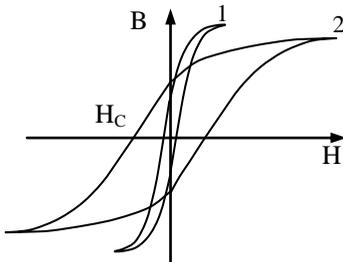


Рисунок 6.1. Петля гистерезиса для магнитомягкого (1) и магнитотвердого (2) материала.

магнитных полях, т.е. характеризуются узкой петлей гистерезиса. Используются в качестве магнитопроводов в трансформаторах, дросселях, электромагнитах.

*Магнитотвердые* материалы обладают большой коэрцитивной силой ( $H_C > 4000 \text{ А/м}$ ), широкой петлей гистерезиса, перемагничиваются только в очень сильных магнитных полях и служат для изготовления

постоянных магнитов.

Магнитная проницаемость  $\mu$  магнитомягких материалов значительно выше, чем магнитотвердых.

### 6.1 Магнитомягкие материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей.

Для снижения габаритных размеров магнитной системы магнитомягкие материалы должны обладать большой индукцией насыщения, т.е. пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода. Магнитный материал, используемый в переменных магнитных полях, должен иметь возможно меньшие потери на перемагничивание, которые складываются из потерь на гистерезис и вихревые токи.

Для уменьшения потерь на вихревые токи выбирают материалы с повышенным удельным сопротивлением. Кроме того, магнитопроводы обычно собирают из отдельных листов или навивают из тонкой металлической ленты. Поверхность листов и ленты обычно предварительно покрывают диэлектрическим лаком. Толщина листов 0,05 – 1 мм.

### Железо и низкоуглеродистые стали.

Различные виды технически чистого железа: электролитическое и карбогнильное железо, а также низкоуглеродистая электротехническая сталь обладают низким удельным сопротивлением и высокой намагниченностью насыщения. Используются в основном для изготовления магнитопроводов, работающих в постоянном поле.

Таблица 6.1

Материал	$H_c, A/m$	$\mu_{нач}$	$\mu_{макс}$
Низкоуглеродистая сталь	32 - 95	250 - 400	3000 - 5000
Электролитическое железо	30	600	15000
Карбогнильное железо	6,4	2000 - 3000	20000

На магнитные свойства железа влияют примеси, а также величина зерна и структурные дефекты кристаллической решетки. Механические напряжения, возникающие при штамповке, резке и прокатке, значительно ухудшают магнитные свойства. Внутренние механические напряжения снимаются отжигом.

**Кремнистая электротехническая сталь** – основной магнитомягкий материал массового применения. Применяется главным образом для энергетического оборудования: генераторы, двигатели, силовые трансформаторы.

Введение кремния в состав стали повышает удельное сопротивление, а значит и потери на вихревые токи. Кроме того, при добавке кремния повышается магнитная проницаемость материала и уменьшается коэрцитивная сила, т.е. снижаются потери на гистерезис. Однако кремний ухудшает механические свойства стали, придает ей хрупкость и ломкость, поэтому промышленные марки электротехнической стали содержат не более 5 % *Si*. Холодная прокатка при изготовлении пластин и лент приводит к получению текстурированной стали, т.е. в результате ориентации кристаллических зерен вдоль направления прокатки существенно увеличивается магнитная проницаемость и уменьшаются потери на гистерезис.

#### **Низкокоэрцитивные сплавы.**

**Пермаллой** – железоникелевые сплавы с содержанием никеля от 40 до 80 % (низконикелевые и высоконикелевые пермаллои соответственно). Магнитная проницаемость их намного выше, чем у электротехнических сталей, однако, индукция насыщения ниже. Применяются в радиоэлектронике для изготовления малогабаритных трансформаторов, реле, магнитных экранов.

Магнитные свойства пермаллоев сильно зависят от внешних меха-

нических напряжений (могут потребоваться специальные методы защиты) и режимов термообработки материалов. Введение различных добавок (молибден, хром, медь, кремний) позволяет влиять на чувствительность к деформациям, температурную стабильность, удельное сопротивление.

Рекордно высокие свойства имеет супермаллой (79% *Ni*, 15% *Fe*, 5% *Mo*, 0,5% *Mn*).

Таблица 6.2 Магнитные свойства пермаллоев

Вид пермаллоев	$\mu_{нач}$	$\mu_{макс}$	$H_c$ , А/м	$B_{нас}$ , Тл	$\rho$ , мкОм·м
Низконикелевые	$(1 - 3)10^3$	$(8 - 30)10^3$	8 - 24	1	0,45
Высоконикелевые	$(7 - 70)10^3$	$(30 - 250)10^3$	1 - 8	0,75	0,55
Супермаллой	$100 \cdot 10^3$	$(6 - 15)10^5$	0,3	0,79	0,6

Альсиферы – тройные сплавы железа с кремнием и алюминием ( $\approx 10\% Si$ ,  $\approx 6\% Al$ , остальное *Fe*). Магнитные свойства не уступают пермаллоям, однако отличается хрупкостью и твердостью, поэтому изделия изготавливаются методом литья.

## 6.2 Магнитомягкие высокочастотные материалы.

Высокочастотные материалы применяются при частотах свыше нескольких сотен герц. Для снижения потерь на вихревые токи в таких материалах, последние должны иметь очень большое электрическое сопротивление. Этим требованиям удовлетворяют ферриты и магнито-диэлектрики.

*Ферриты* – это некомпенсированные антиферромагнетики на основе оксидных материалов. По электрическим свойствам ферриты относятся к классу полупроводников или даже диэлектриков. Их удельное сопротивление на много порядков превышает удельное сопротивление железа ( $10^3 - 10^{13}$  раз).

Получают ферриты в основном в виде керамики. В качестве исходного сырья используют тонко измельченные окислы соответствующих металлов. Широко применяют никель-цинковые ( $NiFe_2O_4 + ZnFe_2O_4$ ) и марганец-цинковые ферриты ( $MnFe_2O_4 + ZnFe_2O_4$ ). Из полученного в результате термообработки ферритового порошка и пластификатора (жидкой компоненты) методом прессования формируют изделия, которые затем спекают при высокой температуре. Как и многие керамические материалы, ферриты обладают твердостью и хруп-

костью, что сильно затрудняет их механическую обработку. Магнитные свойства сильно зависят от состава и структуры материала. Поры, дефекты кристаллической решетки существенно ухудшают намагниченность.

В целом магнитная проницаемость и индукция насыщения ферритов ниже, чем у пермаллоев. При высоких частотах потери в ферритах в основном носят релаксационный и резонансный характер, т.к. потери на вихревые токи и гистерезис очень малы. Существует понятие критической частоты  $f_{кр}$ , при которой тангенс угла магнитных потерь достигает значения 0,1. Магнитная проницаемость с ростом частоты уменьшается. Температура Кюри для ферритов невысока и составляет 100 – 200 °С.

Таблица 6.3 Магнитные свойства некоторых марок ферритов

Марка	$T_{к}, ^\circ C$	$\mu_{нач}$	$\mu_{макс}$	$\rho, Ом \cdot м$
20000НМ	110	15000 - 25000	35000	< 0,01
4000НМ	125	3500 - 4800	7000	0,5
1000НН	110	800 - 1200	3000	$10^4$
150ВН	400	130 - 170	330	$10^4$
7ВН	450	6 - 8	15	$10^6$

Благодаря невысокой стоимости ферриты и простоте изготовления ферриты очень широко применяются в радиоаппаратуре в качестве сердечников катушек индуктивностей, стержневых антенн, импульсных трансформаторов. Из ферритовых монокристаллов изготавливают магнитные головки записи и воспроизведения в ауди и видеоаппаратуре. В ряде случаев (в слабых магнитных полях) ферриты могут заменить ферромагнитные материалы: пермаллои и электротехническую сталь.

*Магнитодиэлектрики* – вещества, состоящие из ферромагнитного порошка и диэлектрической связки. В качестве ферромагнитной основы применяют карбонильное железо, альсифер, пермаллой. Изолятором может служить стекло, полистирол, фенол-формальдегидные смолы. Основа должна обладать высокими магнитными свойствами, а связка образовывать между частицами ферромагнетика сплошную диэлектрическую пленку. Изделия получают прессованием смеси порошка и связки.

Магнитодиэлектрики характеризуются невысокой магнитной проницаемостью. Зависимость индукции от внешнего магнитного поля для них близка к линейной с очень малым гистерезисом. По этой причине магнитная проницаемость практически не зависит от напряжен-

ности магнитного поля. Рабочая температура не превышает 100 – 120°С. Важное преимущество магнитодиэлектриков – высокая стабильность магнитных свойств во времени.

Применяются в катушках индуктивности

### 6.3 Магнитные материалы специального назначения.

*Материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ)* – имеют два устойчивых магнитных состояния с разным направлением остаточной магнитной индукции. Благодаря этой особенности их можно использовать для хранения двоичной информации. Запись и считывание информации осуществляется переключением сердечника из одного магнитного состояния в другое с помощью импульсов тока, создающих требуемую напряженность магнитного поля.

Двоичные элементы на магнитных сердечниках с ППГ характеризуются высокой надежностью и стабильностью характеристик. Сохраняют записанную информацию при отключенном источнике питания. Для характеристики таких материалов используют коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $K_{ny}$ , равный отношению остаточной индукции к максимальной индукции:  $K_{ny} = B_r / B_{max}$ . Желательно, чтобы  $K_{ny}$  был близок к единице. На практике  $K_{ny} = 0,85 – 0,96$ .

Магнитные материалы с ППГ делятся на три группы: ферриты, ферромагнитные сплавы в виде лент толщиной от единиц до сотен микрометров, тонкие ферромагнитные пленки.

*Магнитострикционные материалы* используются в различных магнитострикционных преобразователях, в которых энергия переменного магнитного поля, создаваемого переменным электрическим током, преобразуется в энергию механических колебаний магнитного сердечника-вибратора. Возможен и обратный эффект, когда на сердечник воздействуют колебания окружающей среды и в нем индуцируется переменная ЭДС.

Явление магнитострикции используется для генерации и приема звуковых и ультразвуковых колебаний в акустоэлектронике, гидролокации, в фильтрах, датчиках измерения механических напряжений и деформаций.

Таблица 6.4 Магнитострикционная деформация некоторых материалов

Материал	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
Никель	- 25
Феррит железа	+ 40
Пермаллой	+ 27
Кобальтовый феррит	- 200
Соединение тербия и железа (поликристалл)	+ 1200

#### 6.4 Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы применяются для изготовления постоянных магнитов, магнитных лент, барабанов и дисков для записи информации. Постоянные магниты используются также в измерительных приборах (магнитоэлектрические амперметры, вольтметры), в электрических машинах (синхронные генераторы, двигатели постоянного тока), в радиоприемных устройствах и акустических аппаратах (громкоговорители, телефоны, микрофоны).

Основные параметры магнитотвердых материалов: коэрцитивная сила  $H_c$ , остаточная индукция  $B_r$ , а также максимальная удельная энергия  $W_m$  равная половине произведения напряженности магнитного поля на его индуктивность.

Постоянные магниты имеют рабочий воздушный зазор; следовательно, на разомкнутых концах возникают полюсы, создающие размагничивающее поле, снижающее индукцию внутри магнита.

Магнитотвердые материалы по составу и способу получения делятся на литые высококоэрцитивные сплавы, металлокерамические материалы, магнитотвердые ферриты, сплавы на основе редкоземельных элементов.

##### Литые высококоэрцитивные сплавы.

Магнитотвердые сплавы на основе  $Fe - Ni - Al$  и  $Fe - Ni - Co - Al$  получили наибольшее распространение.

Высококоэрцитивное состояние этих сплавов объясняется механизмом дисперсионного твердения сплавов. При высоких температурах (1200 ... 1300 °С) растворимость компонентов не ограничена и сплавы находятся в однородном состоянии. При медленном охлаждении до определенной температуры происходит дисперсионный распад твердого раствора на две фазы, причем одна из них, близкая к чистому

железу, является сильномагнитной, а другая ( $Ni - Al$ ) слабомагнитной. Таким образом, получается система в виде немагнитной матрицы с однодоменными сильномагнитными включениями. Параметры сплавов сильно зависят от режима магнитной, а также термомагнитной (т.е. в присутствии сильного магнитного поля) обработки.

Изделия из сплавов получают в основном методом литья. Недостатками сплавов этой группы являются высокая твердость и хрупкость, что значительно осложняет механическую обработку. Эти сплавы обрабатывают в основном шлифовкой, а также электроискровым способом.

Таблица 6.5 Магнитные свойства высококоэрцитивных сплавов.

Марка сплава	$W_{max}$	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл
ЮНД4	3,6	40	0,50
ЮНКД15	6,0	48	0,75
ЮНДКЗ1ТЗБА	32	92	1,15
ЮНДКЗ5Т5БА	36	110	1,02

Обозначения: Б – ниобий, Д – медь, Н – никель, Т – титан, Ю – алюминий, А – столбчатая кристаллическая структура.

Бескобальтовые сплавы являются дешевыми и не содержат дефицитных материалов, однако свойства их не высоки.

**Металлокерамические и металлопластические магниты** создаются методами порошковой металлургии из измельченных порошков рассмотренных выше магнитных сплавов с применением прессования и дальнейшего спекания при высокой температуре. Такой способ выгодно применять для производства мелких деталей или магнитов сложной конфигурации.

Металлопластические магниты также получают из порошка магнитных сплавов, но смешанного диэлектриком (например, фенолоформальдегидной смолой). Процесс изготовления заключается в прессовании смеси под давлением, подобно тому, как это делается при получении изделий из пластмасс.

Механические свойства металлопластических магнитов лучше, чем литых и металлокерамических, но магнитные свойства хуже.

#### **Сплавы на основе редкоземельных металлов.**

Соединения кобальта с редкоземельными металлами типа  $R_xCo_y$ , где  $R$  – редкоземельный металл церий  $Ce$ , самарий  $Sm$ , празеодим  $Pr$ , лантан  $La$ , иттрий  $Y$ , обладают очень высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной энергии.

Технология получения таких магнитов заключается в следующем. Порошок прессуется, спекается и медленно охлаждается.

Таблица 6.6 Магнитные свойства сплавов на основе редкоземельных металлов.

<i>Марка сплава</i>	$W_{max}$	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл
$SmCo_5$	75	560	0,92
$PrCo_5$	56	415	0,94
$Sm_{0,5} Pr_{0,5} Co_5$	80...92	450...700	0,89...1,0

Перспективы использования таких сплавов велики. Основные недостатки – плохие механические свойства (высокая хрупкость), использование дефицитных материалов и высокая стоимость.

## 7 ДИЭЛЕКТРИКИ

### 7.1 Поляризация диэлектриков

Основным, характерным для любого диэлектрика процессом, возникающим при воздействии на него электрического напряжения, является *поляризация* — ограниченное смещение связанных зарядов или ориентация дипольных молекул.

Под влиянием электрического поля связанные электрические заряды диэлектрика смещаются в направлении действующих на них сил и тем больше, чем выше напряженность поля. Количественной характеристикой поляризации является поляризованность  $P$ . Поляризованностью называют векторную величину, равную сумме электрических моментов в диэлектрике, деленную на объем этого диэлектрика. При снятии электрического поля заряды возвращаются в прежнее состояние.

Таким образом, в электрическом поле с напряженностью  $E$  в диэлектрике возникает поляризованность  $P$ , т.е. появляется электрический момент, вызванный разделением положительных и отрицательных зарядов.

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \varepsilon_0 \chi E, \quad (7.1)$$

где  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,

$\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,

$\chi$  — диэлектрическая восприимчивость.

Электрическая индукция (электрическое смещение)  $D$  внутри диэлектрика равна

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (7.2)$$

Любой диэлектрик с нанесенными на него электродами, включенный в электрическую цепь, может рассматриваться как конденсатор определенной емкости

$$C = \frac{Q}{U},$$

где  $C$  — емкость конденсатора;  $Q$  — заряд конденсатора;  $U$  — приложенное напряжение.

Заряд  $Q$  при заданном значении приложенного напряжения складывается из заряда  $Q_0$ , который присутствовал бы на электродах, если бы их разделял вакуум, и заряда  $Q_d$ , который обусловлен поляризацией

диэлектрика, фактически разделяющего электроды.

Обозначим величину заряда на пластинах конденсатора с диэлектриком  $Q_{\text{пл}}$ . Тогда

$$Q_{\text{пл}} = Q_0 + Q_{\text{д}}$$

Поляризация приводит к появлению на поверхности диэлектрика связанных зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри диэлектрика. Поверхностная плотность связанных зарядов  $\sigma_{\text{д}}$  равна поляризованности, а поверхностная плотность зарядов на пластинах конденсатора, внутри которого находится диэлектрик, равна электрическому смещению.

$$\sigma_{\text{д}} = P, \quad \sigma_{\text{пл}} = D \quad (7.3)$$

Одной из важнейших характеристик диэлектрика является его *относительная диэлектрическая проницаемость*  $\epsilon$ . Эта величина показывает, во сколько раз увеличивается по сравнению с вакуумом значение емкости конденсатора и заряда на его пластинах при внесении диэлектрика в пространство между обкладками. А также во сколько раз уменьшается напряженность электрического поля внутри диэлектрика по сравнению с вакуумом. Диэлектрическая проницаемость материала тем выше, чем сильнее он поляризуется в электрическом поле.

### **Механизмы поляризации.**

Существует два основных вида поляризации диэлектриков:

- 1) Мгновенная, т.е. происходящая за очень короткое время, без выделения теплоты (электронная, ионная)
- 2) Замедленная или релаксационная – длительная по времени и сопровождающаяся нагреванием диэлектрика. (дипольная, миграционная, электронно-релаксационная, ионно-релаксационная).

*Электронная поляризация* это упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов и ионов. Время установления такой поляризации около  $10^{-15}$  с. Смещение и деформация электронных орбит не зависит от температуры, однако электронная поляризация уменьшается с повышением температуры в связи с тепловым расширением диэлектрика и уменьшением числа частиц в единице объема. Электронная поляризация наблюдается во всех видах диэлектриков и не связана с потерей энергии.

*Ионная поляризация* наблюдается в телах с ионным строением и обусловлена смещением ионов на расстояния много меньшие расстояния между узлами кристаллической решетки. Время установления ионной поляризации около  $10^{-13}$  с. С повышением температуры она

усиливается из-за ослабления связи между ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки.

*Дипольно – релаксационная* или просто дипольная поляризация вызвана частичной ориентацией диполей под действием электрического поля. С увеличением температуры дипольная поляризация сначала возрастает, затем снижается.

Поворот диполей в направлении поля в вязкой среде требует преодоления некоторого сопротивления, а потому дипольная поляризация связана с потерями энергии. В вязких жидкостях сопротивление поворотам молекул настолько велико, что в быстропеременных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, и дипольная поляризация при повышенных частотах приложенного напряжения может полностью исчезать.

Промежуток времени, в течение которого упорядоченность ориентированных полей диполей после его снятия уменьшится вследствие теплового движения в 2,7 раза по сравнению с первоначальным значением, называют *временем релаксации*  $\tau_0$ .

$$P(t) = P(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)$$

Дипольная поляризация свойственна полярным газам и жидкостям. Этот вид поляризации может наблюдаться также и в твердых полярных органических веществах, но в этом случае поляризация обычно обусловлена уже не поворотом самой молекулы, а поворотом имеющихся в ней радикалов по отношению к молекуле. Примером вещества с этим видом поляризации является целлюлоза, полярность которой объясняется наличием гидроксильной группы *ОН*.

*Ионно-релаксационная поляризация* наблюдается в неорганических стеклах и в некоторых ионных кристаллических неорганических веществах с неплотной упаковкой ионов. В этом случае слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля смещаются в направлении поля.

*Электронно-релаксационная поляризация* возникает вследствие возбуждения тепловой энергией избыточных (дефектных) электронов.

Электронно-релаксационная поляризация характерна для диэлектриков с высоким показателем преломления, большим внутренним полем и электронной электропроводностью; например, диоксид титана, загрязненный примесями. Следует отметить высокое значение диэлектрической проницаемости, которое может быть при электронно-

релаксационной поляризации, а также наличие максимума в температурной зависимости.

*Миграционная поляризация* проявляется в твердых телах неоднородной структуры при макроскопических неоднородностях и наличии примесей. Эта поляризация проявляется при низких частотах и связана со значительным рассеянием электрической энергии. Причинами такой поляризации являются проводящие и полупроводящие включения в технических диэлектриках, наличие слоев с различной проводимостью и т. д. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы проводящих и полупроводящих включений перемещаются в пределах каждого включения, образуя большие поляризованные области. В слоистых материалах на границах раздела слоев и в приэлектродных слоях может быть накопление зарядов медленно движущихся ионов.

### Диэлектрическая проницаемость сложных диэлектриков

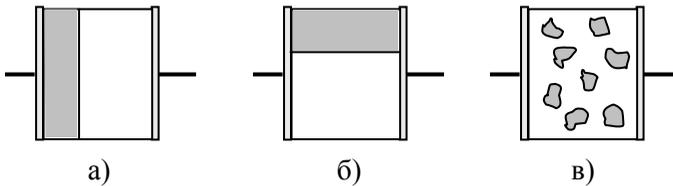


Рисунок 7.1. Двухкомпонентный диэлектрик  
 а – последовательное соединение;  
 б – параллельное соединение;  
 в – хаотическое распределение компонент.

Если диэлектрик состоит из двух различных компонентов или их смеси (рисунок 7.1), то его  $\varepsilon$  рассчитывается по формулам:

при последовательном включении

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_2}; \quad (7.4)$$

при параллельном включении

$$\varepsilon = \theta_1 \varepsilon_1 + \theta_2 \varepsilon_2; \quad (7.5)$$

при хаотическом распределении компонент

$$\ln \varepsilon = \theta_1 \ln \varepsilon_1 + \theta_2 \ln \varepsilon_2 \quad (7.6)$$

$$\alpha_\varepsilon = \theta_1 \alpha_{\varepsilon_1} + \theta_2 \alpha_{\varepsilon_2} \quad (7.7)$$

Здесь  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - диэлектрические проницаемости первого и второго материала;

$\theta_1, \theta_2$  - их объемные доли;

$\alpha_{\varepsilon 1}, \alpha_{\varepsilon 2}$  - температурные коэффициенты диэлектрической проницаемости:

$$\alpha_{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\varepsilon}.$$

Для двухкомпонентного диэлектрика  $\theta_1 + \theta_2 = 1$ .

## 7.2 Электропроводность

Все диэлектрические материалы при приложении постоянного напряжения пропускают некоторый, обычно весьма незначительный, ток проводимости, обусловленный направленным перемещением свободных носителей электрического заряда. В зависимости от типа носителей зарядов в диэлектриках может наблюдаться электронная или ионная электропроводность. В твердых диэлектриках проводимость, в основном, **ионная**.

Плотность тока проводимости равна:

$$j = enV, \quad (7.8)$$

где  $n$  - концентрация свободных носителей заряда,

$V$  - средняя дрейфовая скорость движения заряженных частиц в направлении поля.

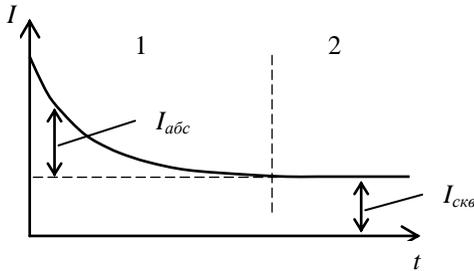


Рисунок 7.2- Изменение тока в диэлектрике после приложения постоянного напряжения

Ток в диэлектрике со временем приложения постоянного напряжения постепенно уменьшается (рисунок 7.2). В области 1 полный ток диэлектрика состоит из двух составляющих: тока абсорбции и сквоз-

ного тока (рисунок). Причиной тока абсорбции (или тока смещения) являются медленно устанавливающиеся поляризации (релаксационные, миграционная). Токи смещения упругосвязанных зарядов при электронной и ионной поляризациях столь кратковременны, что их обычно не удается зафиксировать прибором.

Наличие в диэлектриках небольшого числа свободных зарядов приводит к возникновению слабых по величине *сквозных токов*. Ток утечки в диэлектрике представляет собой сумму сквозного тока и тока абсорбции.

$$I_{\text{ут}} = I_{\text{абс}} + I_{\text{ск}} \quad (7.9)$$

При постоянном напряжении абсорбционные токи, меняя свое направление, протекают только в моменты включения и выключения напряжения; при переменном напряжении они протекают в течение всего времени нахождения материала в электрическом поле.

Как видно из рисунка, после завершения процессов поляризации через диэлектрик протекает только сквозной ток.

Токи смещения необходимо принимать во внимание при измерениях проводимости диэлектриков ввиду того, что при небольшой выдержке образца диэлектрика под напряжением обычно регистрируется не только *сквозной ток*, но и сопровождающий его *ток абсорбции*, вследствие чего может создаться неправильное представление о большой проводимости. Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется по сквозному току, сопровождающемуся выделением и нейтрализацией зарядов на электродах. При переменном напряжении активная проводимость определяется не только сквозным током, но и активными составляющими абсорбционных токов.

При длительной работе под напряжением ток через твердые и жидкие диэлектрики с течением времени может уменьшаться или увеличиваться. Уменьшение тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счет *электрической очистки* образца. Увеличение тока со временем говорит об участии в нем зарядов, являющихся структурными элементами самого материала, и о протекающем в нем под напряжением необратимом процессе электрохимического *старения*, способном постепенно привести к разрушению диэлектрика. Если электропроводность чисто электронная, электрохимическое старение невозможно.

Ток в диэлектрике может протекать по двум параллельным путям - по объему диэлектрика и по поверхности диэлектрика. Соответственно

различают объемную  $\gamma_v$  и поверхностную  $\gamma_s$  электрические проводимости. В технике чаще используют обратные величины - удельное объемное  $\rho_v$  и удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$ .

$$\rho_v = R_v \frac{S}{h}, \quad \rho_s = R_s \frac{d}{l}$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения диэлектрика, по которому протекает ток (обычно равна площади меньшего электрода),

$h$  - толщина диэлектрика (расстояние между электродами),

$d$  - ширина области на поверхности диэлектрика, по которой протекает ток (равна длине электродов).

$l$  - расстояние между электродами.

Если поверхностное сопротивление измеряется на образце с круглым и кольцевым электродами как показано на рисунке 7.3 в), то  $\rho_s$  рассчитывается по формуле

$$\rho_s = R_s \frac{2\pi}{\ln D/d}, \quad (7.10)$$

где  $D$  и  $d$  - соответственно диаметры внешнего и внутреннего электродов.

Из формул следует, что объемное удельное сопротивление  $\rho_v$  равно сопротивлению куба с ребром 1 м и измеряется в Ом·м, а удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$  равно сопротивлению плоского участка поверхности в форме квадрата любого размера и измеряется в Ом на квадрат (Ом/□).

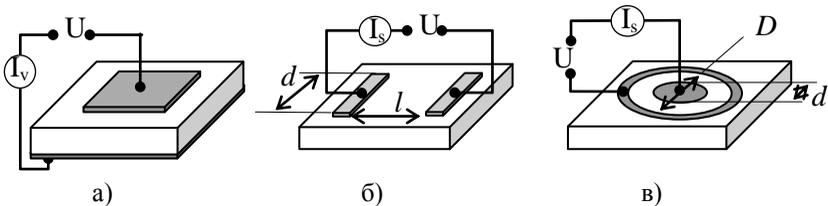


Рисунок 7.3-Измерение объемного и поверхностного сопротивления

Поверхностная электропроводность обусловлена присутствием влаги или загрязнений на поверхности диэлектрика. Вода обладает

значительной удельной проводимостью. Достаточно тончайшего слоя влаги на поверхности диэлектрика, чтобы была обнаружена заметная проводимость, определяемая в основном толщиной этого слоя. Однако, поскольку сопротивление адсорбированной пленки влаги связано с природой материала, на поверхности которого она находится, поверхностную электропроводность обычно рассматривают как свойство самого диэлектрика.

Адсорбция влаги на поверхности диэлектрика находится в зависимости от относительной влажности окружающей среды. Поэтому относительная влажность является важнейшим фактором, определяющим значение удельной поверхностной проводимости диэлектрика.

Удельная поверхностная проводимость тем ниже, чем меньше полярность вещества, чем чище поверхность диэлектрика и чем лучше она отполирована. Низкие значения удельного поверхностного сопротивления имеют и объемно-пористые материалы, так как процесс поглощения влаги толщей материала стимулирует также и образование поверхностных пленок воды.

Наиболее высокими значениями удельного поверхностного сопротивления обладают неполярные диэлектрики, поверхность которых не смачивается водой.

Для увеличения удельное поверхностного сопротивления применяют разнообразные приемы очистки поверхности: промывку (водой, растворителями), прокаливание при температуре 600 - 700°C, а также покрытие изделий кремнийорганическими лаками.

Удельная проводимость определяется выражением

$$\gamma = qN_T\mu_T$$

где  $q$  - заряд носителя заряда;

$N_T, \mu_T$  - концентрация и подвижность носителей.

Электропроводность твердых тел обусловлена как передвижением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей, а у некоторых материалов может быть вызвана наличием свободных электронов.

Подвижность электронов на много порядков больше, чем подвижность ионов. В диоксиде титана, например, подвижность электронов составляет примерно  $10^{-4}$  м<sup>2</sup>/(В·с), тогда как подвижность ионов в алюмосиликатной керамике всего лишь  $10^{-13}$  –  $10^{-16}$  м<sup>2</sup>/(В·с). Следовательно, в диэлектрике с электронной электропроводностью концентрации электронов в  $10^9$ — $10^{12}$  раз меньше, чем концентрация носителей в диэлектрике с ионной электропроводностью, при одинаковом

заряде носителей и одинаковом значении удельной проводимости.

Вид электропроводности определяют экспериментально с учетом того, что ионная проводимость сопровождается переносом вещества на электроды. При электронной проводимости этого не наблюдается. В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность главным образом ионная и число диссоциированных ионов (т.е. носителей заряда) экспоненциально зависит от температуры. Подвижность ионов также выражается экспоненциальной зависимостью:

$$N_T = N \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad \mu_T = \mu_{\max} \exp\left(-\frac{E_{nep}}{kT}\right), \quad (7.11)$$

где  $N$  - общее число ионов в  $1 \text{ м}^3$ ;  $E_D$  - энергия диссоциации;  $\mu_{\max}$  - предельная подвижность иона;  $E_{nep}$  - энергия перескока иона из одного положения в другое;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - температура.

Следовательно, и рост удельной объемной проводимости диэлектрика от температуры будет происходить по экспоненциальному закону.

$$\gamma_v = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad \text{где} \quad E = E_D + E_{nep} \quad (7.12)$$

Логарифм этого выражения представляет уравнение прямой линии в координатах  $\ln \gamma_v$  и  $1/T$  (рисунок 7.4).

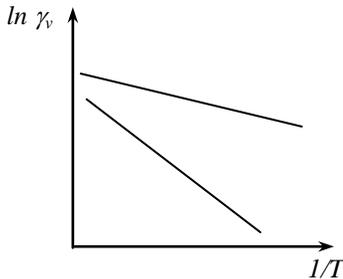


Рисунок 7.4 Зависимость удельной проводимости диэлектрика (в логарифмическом масштабе) от  $1/T$  для различных энергий активации

$$\ln \gamma_v = \ln A - \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7.13)$$

Угол наклона этой прямой к оси абсцисс определяется значением энергии активации  $E$ . Если в электропроводности участвуют два вида

ионов, например, примесные и собственные, то температурная зависимость  $\ln \gamma_V$  от  $1/T$  будет состоять из двух прямолинейных участков.

Энергии активации примесной проводимости  $E_{np}$  и собственной проводимости  $E$  можно определить по наклону этих участков, причем энергия  $E_{nep}$  существенно меньше, чем  $E_D$ .

Низкая электропроводность диэлектриков приводит к тому, что на пластинах конденсатора после отключения его от источника напряжения некоторое время сохраняется заряд, а, следовательно, и разность потенциалов. Время зарядки и разрядки конденсаторов характеризуется величиной  $\tau_0$ , которая называется постоянной времени конденсатора.

$$\tau_0 = R_{из} C = \rho \varepsilon_0 \varepsilon, \quad (7.14)$$

где  $R_{из}$  - сопротивление изоляции диэлектрика конденсатора,  
 $C$  - емкость конденсатора,  
 $\rho$  - удельное сопротивление диэлектрика.

### 7.3 Пробой диэлектриков

Явление образования в диэлектрике проводящего канала под действием электрического поля называется *пробоем*. При этом через диэлектрик течет ток короткого замыкания. Напряжение, при котором это происходит, называется пробивным напряжением  $U_{np}$ , а соответствующая напряженность электрического поля называется электрической прочностью  $E_{np}$ .

$$E_{np} = \frac{U_{np}}{h} \quad (7.15)$$

Для эксплуатации приборов и устройств выбирается рабочее напряжение  $U_{раб}$ , которое в 2 – 4 раза ниже пробивного.

$$U_{раб} = \frac{U_{np}}{K}, \quad (7.16)$$

где  $K$  – коэффициент запаса.

Поскольку в разрушении жидких и особенно твердых диэлектриков существенную роль играют тепловые процессы, то при приложении к диэлектрикам переменного напряжения численные значения пробивного напряжения относятся к действующим.

Различают три основных вида пробоя:

- 1) *Электрический пробой* связан с электронными процессами в диэлектрике, возникающими в сильном электрическом поле и приводящими к внезапному резкому местному возрастанию плотности электрического тока к моменту пробоя.
- 2) *Тепловой пробой* является следствием уменьшения активного сопротивления диэлектрика под влиянием нагрева в электрическом поле, что приводит к росту активного тока и дальнейшему увеличению нагрева диэлектрика вплоть до его термического разрушения.
- 3) *Электрохимический пробой*. При длительном действии напряжения пробой может быть вызван электрохимическими процессами, происходящими в диэлектрике под воздействием электрического поля

*Электрический пробой* обусловлен туннельным переходом электронов в зону проводимости из валентной зоны, с примесных уровней или металлических электродов, а также лавинным размножением электронов за счет ударной ионизации в сильных электрических полях. По времени этот пробой самый быстрый и слабо зависит от температуры.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, обуславливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений. Для однородного поля и полной однородности структуры материала напряженность поля при электрическом пробое может служить мерой электрической прочности вещества. Такие условия удается наблюдать для монокристаллов щелочно-галогидных соединений и некоторых органических полимеров.

Для однородных материалов наблюдается заметная разница между значениями пробивного напряжения в однородном и неоднородном полях

*Тепловой пробой* обусловлен экспоненциальным ростом электропроводности диэлектрика при повышении его температуры. В небольших полях разогрев вследствие протекания сквозного и абсорбционного токов компенсируется увеличением теплоотдачи. При высокой напряженности поля выделяемая мощность превышает теплоотвод и происходит быстрый рост температуры, приводящий к разрушению диэлектрика в области протекания тока (плавление и испарение).

Тепловой пробой возникает в том случае, когда количество теплоты, выделяющейся в диэлектрике за счет диэлектрических потерь, пре-

вышает количество теплоты, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие, а процесс приобретает лавинообразный характер,

Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению или обугливанию. Электрическая прочность при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия из него, тогда как электрическая прочность при электрическом пробое служит характеристикой самого материала. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой напряжения, условиями охлаждения, температурой окружающей среды.

Электрическая прочность при тепловом пробое уменьшается с ростом температуры.

*Электрохимический пробой* обусловлен такими процессами в диэлектрике, как электролиз, электромиграция, перенос ионов, связанных с изменением состава материала и его старением.

Электрохимический пробой имеет существенное значение при повышенных температурах и высокой влажности воздуха. Этот вид пробоя наблюдается при постоянном и переменном напряжении низкой частоты, когда в материале развиваются процессы, обуславливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции (электрохимическое старение). Кроме того, электрохимический пробой может иметь место при высоких частотах, если в закрытых порах материала происходит ионизация газа, сопровождающаяся тепловым эффектом и восстановлением, например в керамике, оксидов металлов переменной валентности.

Для развития электрохимического пробоя требуется длительное время, поскольку он связан с явлением электропроводности. Электрохимический пробой во многом зависит от материала электродов.

Каждый из указанных видов пробоя может иметь место для одного и того же материала в зависимости от характера электрического поля (постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты), наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор, от условий охлаждения, времени воздействия напряжения.

Пробой тонкопленочных конденсаторов имеет ряд отличий от пробоя массивных образцов. К тонким пленкам относятся слои с толщиной не выше 10 мкм, нанесенные на полупроводниковую или диэлектрическую подложку.

В тонкопленочных структурах может наблюдаться эффект «самозалечивания», когда конденсатор после пробоя сохраняет работоспособность. Причиной является то, что верхний электрод разрушается на площади большей, чем канал пробоя и, следовательно, место пробоя оказывается изолированным от остальной части конденсатора (рисунок 7.5). Более того, иногда многократные пробои могут улучшить качество тонкопленочных конденсаторов, поскольку пробои происходят по наиболее слабым местам в диэлектрике.

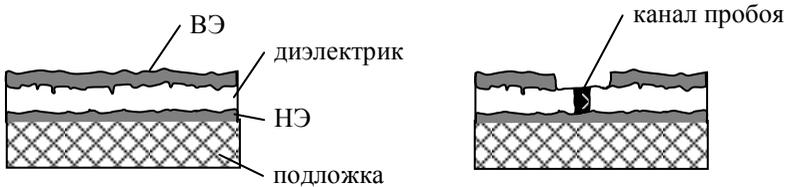


Рисунок 7.5- Тонкопленочный конденсатор до и после пробоя

Другое отличие от массивных конденсаторов в том, что в тонкопленочных структурах напряжение пробоя зависит от полярности подаваемого напряжения, т.к. качество поверхности со стороны подложки и со стороны верхнего электрода неодинаково.

#### 7.4 Потери в диэлектриках

При воздействии переменного напряжения, часть мощности затрачивается в диэлектрике на поляризацию и на протекание сквозного тока. При этом диэлектрик нагревается. Мощность, рассеиваемая в пространство, составляет диэлектрические потери.

Потери энергии в диэлектриках вызваны протеканием в них двух видов активных токов - сквозного тока (объемного и поверхностного), а также абсорбционного тока (вызванного замедленной поляризацией). В неполярных диэлектриках потери вызваны только электропроводностью, а в полярных – электропроводностью и дипольной поляризацией. Поворот во внешнем электрическом поле диполей приводит к разотрению диэлектрика за счет трения частиц.

Ток абсорбции протекает только при изменении напряженности электрического поля. Вследствие инерционности релаксационных (замедленных) видов поляризации, токовое равновесие в диэлектрике устанавливается не сразу после подачи напряжения, так же как не сразу падает до нуля после отключения питания.

Отставание поляризованности диэлектрика от изменения напряженности электрического поля приводит к сдвигу фаз между током и напряжением в цепи, содержащей конденсатор. Количественной мерой потерь в диэлектрике служит тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$ .

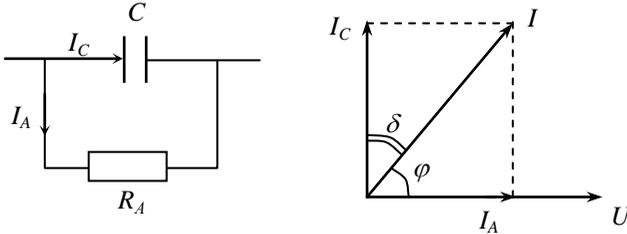


Рисунок 7.6 Эквивалентная схема диэлектрика с потерями (а) и векторная диаграмма токов, протекающих через диэлектрик при переменном напряжении (б).

На векторной диаграмме токов, протекающих через конденсатор с диэлектриком при переменном напряжении, емкостной ток опережает напряжение по фазе на угол  $90^\circ$  и поэтому не создает потерь мощности в диэлектрике (рисунок 7.6). Углом диэлектрических потерь называется угол, дополняющий до  $90^\circ$  сдвиг фаз между током и напряжением. Тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  численно равен отношению активной  $I_A$  и реактивной  $I_C$  составляющей тока и используется для расчетов выделяющейся в диэлектрике мощности  $P_A$ .

$$tg\delta = \frac{I_A}{I_C} = \frac{R_C}{R_A} = \frac{1}{\omega CR_A} \quad , \quad (7.17)$$

$$P_A = UI_A = U^2 \omega C tg\delta \quad , \quad (7.18)$$

где  $R_A$  ,  $R_C$  – активное и реактивное сопротивление диэлектрика;

$\omega$  - угловая частота приложенного напряжения ( $\omega = 2\pi f$ );

$U$  - приложенное напряжение;

$C$  – емкость конденсатора.

Таким образом, в твердых диэлектриках существуют два основных вида потерь: потери на электропроводность и релаксационные потери. Если в диэлектрике наблюдаются в основном потери на электропроводность, то для вычисления  $tg\delta$  можно использовать формулу:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon \rho} \quad (7.19)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика и относительная диэлектрическая проницаемость;  $\rho$  – удельное сопротивление;  $f$  – частота приложенного напряжения.

Температурная и частотная зависимости потерь на электропроводность приведены на рисунке 7.7. Ход зависимостей очевиден из формулы (7.19) и из того факта, что сопротивление диэлектрика экспоненциально спадает с ростом температуры.

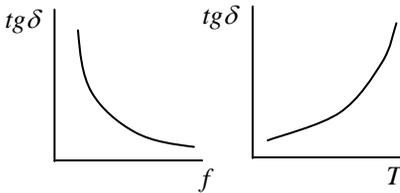


Рисунок 7.7 Частотная и температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  при потерях на электропроводность.

Релаксационные потери проявляются при достаточно высоких частотах, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. При этом зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты и температуры немонотонна (рисунок 7.8).

Пусть  $\tau_0$  – время релаксации какого-либо замедленного вида поляризации, например, дипольного, т.е.  $\tau_0$  – время, необходимое для ориентации диполя под действием электрического поля. Максимальное значение  $\operatorname{tg} \delta$  будет иметь при условии  $\tau_0 = T/2$ , где  $T$  – период колебаний внешнего поля. Время  $\tau$  зависит от температуры образца (уменьшается при повышении температуры), а  $T$  определяется частотой приложенного напряжения.

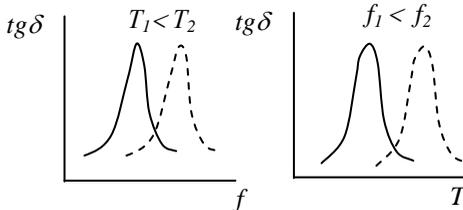


Рисунок 7.8 Частотная и температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  при релаксационных потерях

При низких частотах отставания поляризации от изменения поля практически не существует, значит нет и релаксационных потерь. При

очень высоких частотах когда  $\tau_0 \gg T/2$ , диполи не успевают полностью развернуться и, следовательно,  $tg\delta$  опять будет мал.

В большинстве диэлектрических материалов, за исключением неполярных, наблюдаются оба рассмотренных вида потерь. В этом случае частотная и температурная зависимости  $tg\delta$  представлены на рисунке 7.9.

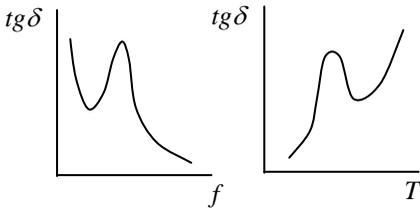
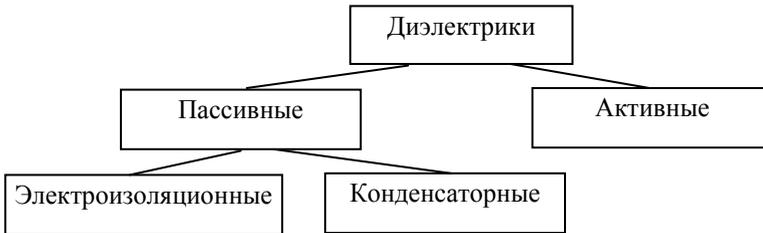


Рисунок 7.9 Частотная и температурная зависимость  $tg\delta$  в полярных диэлектриках

Для диэлектриков, применяемых при высоких частотах значение  $tg\delta$  должно составлять  $10^{-4} - 10^{-3}$ .

## 8 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

По выполняемым функциям диэлектрики можно разделить следующим образом:



Электроизоляционные материалы используют для создания изоляции, окружающей токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга элементы схемы, находящиеся под различными потенциалами.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемые значения емкости. Диэлектрик конденсатора может запасать, а затем отдавать в цепь электрическую энергию. Иногда конденсатор используют для разделения цепей постоянного и переменного тока, изменения угла фазового сдвига и т.д.

Требования к изоляционным и конденсаторным диэлектрикам существенно различаются. От первых требуется малая диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление. Диэлектрик же конденсатора должен иметь высокое  $\varepsilon$  и малое значение  $tg\delta$ .

Активные диэлектрики могут использоваться для усиления сигналов, в различных преобразователях и датчиках.

### 8.1 Пассивные диэлектрики

#### 8.1.1 Полимеры.

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев – мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает  $10^6$ . Реакция полимеризации, как правило, протекает по цепному механизму. Для начала цепной реакции необходимы активные частицы, вовлекающие в реакцию тысячи неактивных частиц. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы. Радикалы – это части

молекулы, содержащие неспаренный электрон (например,  $CH_3 -$ ,  $C_6H_6 -$  и т.д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, катализаторов. Количество мономеров, объединившихся в молекулу полимера, называется степенью полимеризации  $n$ . По мере увеличения  $n$  полимер из газообразного превращается в жидкость, а затем в твердое тело. Например, при полимеризации газообразного этилена ( $C_2H_4$ ) образуется полиэтилен  $(C_2H_4)_n$ , который при  $n=1250$  представляет собой твердый диэлектрик.

Помимо реакции полимеризации, образование полимера может происходить при реакции поликонденсации. Это реакция, сопровождается выделением побочных продуктов, например, воды. Путем поликонденсации получают феноло-формальдегидные смолы.

В зависимости от пространственной структуры полимеры делят на линейные и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочки повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к ее поперечным размерам очень велико. В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы. Свойства линейных и пространственных полимеров существенно отличаются.

*Линейные полимеры.*  
(или *термопластичные*)

1. Эластичны.
2. При повышении температуры размягчаются и расплавляются.
3. Растворяются в специальных растворителях.

*Пространственные полимеры.*  
(или *терморективные*)

1. Жесткие
2. При высоких температурах сгорают или обугливаются.
3. Нерастворимы.

Строение макромолекул определяет электрические свойства полимеров. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравновешивать друг друга. Такие соединения неполярны или слабополярны, негигроскопичны, имеют малое значение тангенса угла диэлектрических потерь и высокое удельное сопротивление.

Вещества с несимметрично построенными звеньями являются дипольными, обычно гигроскопичны и обладают невысокими электрическими характеристиками.

Нагревостойкость большинства органических полимеров не превышает 100°C. Но отдельные материалы выдерживают температуру до 400 °С.

*Линейные полимеры* в зависимости от наличия или отсутствия дипольного момента в отдельных звеньях макромолекул делятся на полярные (с повышенными диэлектрическими потерями) и неполярные (с малыми диэлектрическими потерями).

**Неполярные.** Примеры: полиэтилен, полистирол, фторопласт-4. Среди всех органических полимеров фторопласт отличается высокой нагревостойкостью (около 300°C) и очень высокой химической стойкостью. Он негорюч, нерастворим, не смачивается водой и другими жидкостями. Диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров в основном определяется электронной поляризацией. Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяют в технике высоких и сверхвысоких частот, например, для изоляции телевизионных кабелей. Высокая электрическая прочность и высокое сопротивление изоляции способствует использованию их в высокочастотных конденсаторах.

**Полярные.** Примеры: поливинилхлорид, полиэтилентерефталат (лавсан), оргстекло, полиамидные смолы. Из-за асимметрии молекул эти материалы обладают выраженной дипольно-релаксационной поляризацией и их  $tg\delta$  примерно на два порядка хуже, чем у неполярных полимеров. Электроизоляционные свойства (удельное объемное сопротивление и удельное сопротивление) их также значительно хуже, поэтому они используются в основном как изоляционные и конструкционные материалы в диапазоне низких частот. Следствием полярности также является сильная зависимость удельного поверхностного сопротивления от влажности окружающей среды.

Поливинилхлорид широко применяется в производстве монтажных проводов. Пленки из лавсана, отличающиеся высокой механической прочностью, используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты для магнитной записи. Органическое стекло применяется в основном как декоративный материал.

### 8.1.2 Композиционные пластмассы.

Композиционные порошковые пластмассы предназначены для производства изделий методом горячего прессования или литья под давлением и состоят из связующего вещества (пространственный или линейный полимер) и наполнителей (древесная или кварцевая мука, тальк и т.п.). Кроме того, в массу добавляют красители и пластификаторы. Наполнитель удешевляет пластмассу и улучшает механические

характеристики изделия. В качестве связующего используют феноло-формальдегидные, кремнийорганические и другие смолы. Исходное сырье тщательно измельчается и перемешивается. Изготовление изделий производится путем формовки (для терморезактивных пластмасс) или литьем под давлением (для термопластичных).

Применяются композиционные пластмассы в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов: корпуса приборов, ламповые панельки, рукоятки, разъемы и т.п.

Разновидностью композиционных пластмасс являются слоистые пластики, в которых в качестве наполнителя используют листовые волокнистые материалы. Гетинакс получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной смолой. Текстолит – пластик, аналогичный гетинаксу, но его изготавливают из пропитанной хлопчатобумажной ткани. Эти материалы относятся к сильнополярным диэлектрикам и их свойства анизотропны. Для изготовления печатных схем низкочастотной аппаратуры используют фольгированный гетинакс, т.е. облицованный с одной или двух сторон медной фольгой толщиной 0,035 – 0,05 мм.

### **8.1.3 Электроизоляционные компаунды.**

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смола, битумы и т.п.).

Компаунды применяют для пропитки и заливки узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Заливочные используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты от влаги, улучшения теплоотвода, повышения механической прочности. Компаунды используют также для герметизации дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

По свойствам компаунды делятся на термопластичные и терморезактивные. Термопластичные размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении. Терморезактивные необратимо затвердевают в результате химических реакций, происходящих в жидком состоянии. Заливка терморезактивным компаундом практически исключает возможность ремонта прибора, однако, именно они наиболее распространены в электронной технике. Так, эпоксидные компаунды представляют собой композиции на основе эпоксидных смол и отвердителей. Кроме смолы и отвердителя в компаундах могут быть пластификаторы, наполнители, разбавители. В зависимости от состава компаунды могут затвердевать при комнатной температуре или при подогреве.

### 8.1.4 Неорганические стекла.

Стекла – неорганические твердые вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении частиц. Диэлектрическими свойствами обладают только оксидные стекла на основе  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ . Наибольшее распространение получили силикатные стекла (на основе  $SiO_2$ ) в которые обычно добавляют окислы различных металлов. Силикатные стекла устойчивы к действию кислот, за исключением плавиковой кислоты не стойки к действию щелочей.

Формовку изделий из стекла осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки и т.п. Причем стеклообразное состояние получается лишь при быстром охлаждении массы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация и изделия теряют механическую прочность.

В зависимости от состава силикатные стекла можно разделить на три группы.

- 1) Бесщелочные стекла (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит кварцевое стекло.
- 2) Щелочные стекла без тяжелых окислов. В эту группу входит большинство обычных стекол.
- 3) Щелочные стекла с высоким содержанием тяжелых окислов (например, окислы свинца и бария).

*Кварцевое стекло* (чистая двуокись кремния) обладает следующими свойствами.

По электрическим параметрам кварцевое стекло относится к хорошим высокочастотным диэлектрикам ( $\varepsilon = 3,8$ ;  $\rho \geq 10^{16}$  Ом·м;  $tg \delta = 2 \cdot 10^{-4}$  на частоте 1 МГц).

Высокая прозрачность для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра делает его ценным оптическим материалом (линзы, призмы, баллоны ламп и др.)

Температурный коэффициент линейного расширения кварцевого стекла имеет самое малое значение из всех известных веществ. Предел прочности на растяжение и сжатие значительно выше, чем у других стекол. Благодаря этому кварцевое стекло очень нагревостойко и широко применяется в технологии производства чистых материалов в качестве конструкционного материала (реакторы, лодочки, тигли и т.п.).

Получают кварцевое стекло из двуокиси кремния при температурах выше 1700 °С. Интервал размягчения, т.е. интервал температур, в

котором стекло обладает пластичными свойствами, для кварцевого стекла очень узок, поэтому удастся получать изделия только несложной формы.

Добавление в состав стекол окислов щелочных металлов позволяет улучшить технологические характеристики за счет увеличения интервала размягчения, но при этом существенно ухудшаются электрические свойства, т.к. слабо связанные щелочные ионы могут участвовать в процессе электропроводности и ионно-релаксационной поляризации. Причем изменение электрических свойств зависит от радиуса щелочного иона. Чем меньше радиус ионов, тем больше подвижность, а следовательно больше вклад в удельную проводимость стекла. Поскольку ион натрия имеет меньший размер, чем ион калия, отрицательное влияние  $Na_2O$  на электрические свойства стекла сказывается сильнее, чем влияние  $K_2O$  (рисунок 8.1).

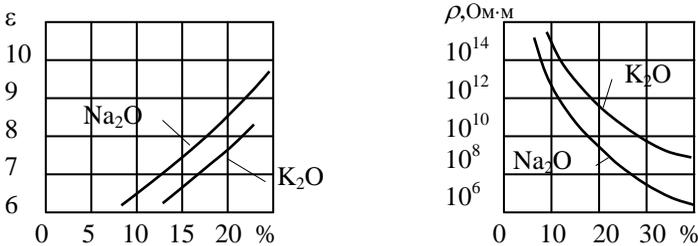


Рисунок 8.1 Влияние щелочных окислов на свойства силикатных стекол (по оси абсцисс отложено содержание  $Na_2O$  или  $K_2O$  в процентах по массе)

Экспериментально установлено, что при одновременном присутствии двух различных щелочных окислов в составе стекла его электрические свойства могут быть значительно лучше, чем при наличии только одного щелочного окисла в количестве, равном суммарному содержанию двух окислов.

Стекла, содержащие в больших количествах окислы тяжелых металлов (бария, титана, свинца) характеризуются малыми потерями, даже при значительной добавке щелочных окислов. Более того, атомы тяжелого металла, встраиваясь в структурную сетку стекла, могут укрепить ее и снизить релаксационные потери.

Кратковременная электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава, решающим оказывается влияние воздушных включений - пузырей в толще стекла. В однородном

электрическом поле электрическая прочность стекла очень велика и в некоторых случаях может достигать  $5 \cdot 10^8$  В/м.

Классификация стекол по техническому назначению

*Электроракуумные стекла.* Определяющим параметром стекол для изготовления из них баллонов, ножек и других деталей электроракуумных приборов является температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha_l$ . Он имеет очень важное значение при пайке и сварке различных стекол, при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. Значения  $\alpha_l$  стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно одинаковыми, так как иначе при изменении температуры может произойти растрескивание стекла, а также нарушение герметичности в месте ввода металлической проволоки в стекло. Кроме того, для высокочастотных приборов используют стекла с низкими диэлектрическими потерями. Электроракуумные стекла подразделяют и маркируют по численным значениям температурного коэффициента линейного расширения. Так как стекла— это материалы с маленьким значением температурного коэффициента линейного расширения, а у металлов, то в стекла удается впаивать только тугоплавкие металлы или металлические сплавы, у которых  $\alpha_l$  такой же, как у тугоплавких металлов.

Поэтому электроракуумные стекла подразделяют на платиновые, молибденовые, вольфрамовые. Названия определяются не составом стекла, а только тем, что значения  $\alpha_l$  этих стекол близки к  $\alpha_l$  платины, молибдена, вольфрама.

*Изоляторные стекла.* Стекла легко металлизуются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпуса различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.). Другим элементом изоляции, часто встречающимся в дискретных полупроводниковых приборах, является стеклянная бусина, изолирующая металлические выводы прибора от фланца корпуса, на котором располагается полупроводниковый кристалл с *p-n*-переходами. Стеклянные бусы изготавливают из капилляров, нарезанных в виде трубок и колец определенных размеров. Обычно в качестве материала таких проходных изоляторов используют щелочное силикатное стекло.

*Лазерные стекла.* Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной матрице. Как правило, в стеклах отсутствуют ограничения в растворимости активизирующих добавок. В практике наиболее

часто применяют баритовый крон, активированный ионами неодима. Основные преимущества стекол, используемых в лазерах, перед монокристаллами заключаются в их высокой технологичности, оптической однородности, изотропности свойств. Из стекла сравнительно легко изготовить однородные стержни большого размера, что необходимо для достижения высокой выходной мощности лазерного излучения. Однако отсутствие дальнего порядка снижает степень монохроматичности выходного излучения, а невысокая теплопроводность создает трудности для осуществления непрерывного режима генерации. Поэтому лазеры на стекле лучше подходят для генерации импульсов.

*Стекловолокно.* Из расплавленной стекломассы методом протяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкие волокна, обладающие хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью. Большая гибкость и прочность стекловолокна объясняются ориентацией частиц поверхностного слоя стекла, имеющей место при вытягивании стекловолокна из расплавленной стекломассы и его быстрым охлаждением.

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

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

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надежностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причем передача изображения возможна по искривленному пути. Существенным моментом является скрытность передачи информации и высокая помехозащищенность оптического канала связи, в котором сами волокна играют роль световодов, т. е. служат направляющими системами — канализируют

свет от источника к приемнику информации. Направляющее действие волокон достигается за счет эффекта многократного полного внутреннего отражения.

Для передачи изображения используют волокна диаметром 5 - 15 мкм. Чтобы предотвратить просачивание света из одного волокна в другое, их снабжают светоизолирующей оболочкой, которую изготавливают из стекла с меньшим показателем преломления, нежели у сердцевины. Тогда световой луч, будучи испытывает полное внутреннее отражение и, многократно отражаясь, пойдет вдоль волокна. Изображение целого объекта, может быть передано по пучку согнутых волокон, если передающий конец световода поставить на освещаемый объект; на приемном конце световода изображение будет мозаичным. Световой кабель диаметром 5 - 6 мм содержит несколько сотен тысяч светоизолированных волокон. Для правильной передачи изображения требуется регулярная укладка волокон в жгуте, т. е. относительное расположение волокон на его входном и выходном торцах должно быть одинаковым.

Специальные технологические приемы (осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

### **8.1.5 Сигаллы**

Сигаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. Недостатком стекол считается процесс местной кристаллизации — расстекловывание, приводящий к появлению неоднородности и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стекол, склонных к кристаллизации, ввести одну и несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удастся стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объему изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Технология получения ситалла состоит из нескольких операций: сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и для обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500 — 700°C и 900 — 1100°C. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй — развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса дости-

гает порядка 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют 0,05 - 1 мкм. Изменение размеров изделий при кристаллизации не превышает 1 - 2%.

Таким образом, ситаллы отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики — значительно меньшим размером кристаллических зерен.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частицы металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.) выделяющиеся из соответствующих окислов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения. Для инициирования фотохимической реакции обычно используют ультрафиолетовое излучение. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами*. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определенные участки, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объеме.

Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, нежели примыкающие к ним стеклообразные области. Это позволяет травлением получать в изделиях отверстия, выемки и т. п.

Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава, например,  $TiO_2$ ,  $FeS$ ,  $Cr_2O_3$ . При этом необходимость в предварительном облучении отпадает и получаемые материалы называют *термоситаллами*.

Ситаллы отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. Диэлектрические потери в ситаллах во многом определяются свойствами остаточной стекловидной фазы.

Таблица 8.1 Свойства ситаллов

Плотность	2,3 – 2,8 Мг/м <sup>3</sup>
Температурн. коэффициент лин. расширения	$(12 - 120) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$
Удельная теплопроводность	0,8 – 2,5 Вт/(м·К)
Температура текучести	750 - 1350°С
Удельное объемное сопротивление	$10^8 - 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м}$
Электрическая прочность	25 – 75 МВ/м
Тангенс угла диэл. потерь (при 1 МГц)	$10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$

По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

### 8.1.6 Керамика.

Керамика это материал, полученный спеканием порошкообразных неорганических веществ.

Изготовление керамики включает следующие операции:

- измельчение и смешивание исходных компонентов;
- образование формовочного полуфабриката путем добавления пластификатора (например, парафин или поливиниловый спирт);
- формование изделий методом прессования, выдавливания или горячим литьем под давлением;
- спекание изделий, при котором происходит выжигание пластификатора и протекают химические реакции между компонентами.

Температура спекания зависит от природы вещества: лучше спекаются металлы, для них часто  $T_{сн} = (0,6 - 0,7)T_{пл}$ , хуже порошки ковалентных веществ, в этом случае необходимо одновременное воздействие высокой температуры и высокого давления (горячее прессование). Спекание значительно менее сложная операция, чем плавление и керамическая технология ускоренно развивается благодаря обилию сырья и сравнительно малому расходу энергии.

Керамика - многофазный материал и состоит из кристаллической, стекловидной, а также газовой фазы.

Достоинства керамики:

- высокие нагревостойкость, твердость, теплопроводность, химическая стойкость;
- очень широкий выбор сырья, т.к. из любого тугоплавкого вещества при соответствующем давлении и температуре можно спеканием получить изделие;
- высокая технологичность керамических изделий, т.к. они сразу спекаются в виде определенной формы и не требуют сложной механической обработки.

Наряду с этим имеются недостатки:

- присутствие газовой фазы (газы в закрытых порах) снижает механическую и электрическую прочность материала и его диэлектрическую проницаемость;
- керамика менее однородный по свойствам материал, чем любой полученный плавлением, даже если измельчение сырья производится до субмикронных порошков (с размером зерна меньше 1 мкм);
- увеличение размеров керамических деталей ведет к снижению их качества вследствие механических напряжений, возникающих при термообработке.

Состав и свойства керамических материалов.

По техническому назначению керамические материалы можно разделить на установочные и конденсаторные.

Установочную применяют для изготовления изоляторов, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей и внутриламповых изоляторов, корпусов резисторов и т.п.

Широкое распространение получила керамика на основе глинозема (окись алюминия  $Al_2O_3$ ). В зависимости от кристаллической модификации и примесей глинозем имеет различные названия: корунд, сапфир, поликор (поликристаллический корунд).

Замечательными свойствами обладает керамика на основе оксида бериллия – брокерит. Она обладает очень высокой теплопроводностью, сравнимой или даже превышающей теплопроводность некоторых металлов. По этой причине она используется в качестве подложек мощных гибридных интегральных схем, а также дискретных транзисторов и диодов. Кроме того, брокерит имеет высокую механическую прочность и твердость, нагревостоек до 2600°C.

Конденсаторная керамика используется для производства низкочастотных и высокочастотных конденсаторов. Особенность конденсаторной керамики – высокие значения диэлектрической проницаемости, вследствие того, что их основой является диоксид титана (рутил) или титанаты бария, кальция, стронция.

Для конденсаторной рутиловой керамики характерны следующие параметры:  $\varepsilon = 30 \div 240$ ,  $tg \delta = 6 \cdot 10^{-4}$  на частоте 50 МГц,  $E_{np} = 8 \div 10$  МВ/м.

Сегнетоэлектрическая керамика на основе титанатов имеет еще более высокие значения диэлектрической проницаемости (1000 ÷ 9000). Она пригодна для изготовления миниатюрных конденсаторов большой емкости. Однако их температурная стабильность очень невы-

сока. Причина – низкая температура Кюри и сильное изменение  $\varepsilon$  вблизи нее.

Сегнетоэлектрики служат также основой пьезокерамики, из которой изготавливаются пьезоэлементы.

## 8.2 Активные диэлектрики

Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий.

К их числу относятся сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты, жидкие кристаллы и др.

Резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Один и тот же материал в различных условиях может выполнять либо пассивные функции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента.

В зависимости от технического назначения существенно различаются требования к материалам. Так, одно из главных требований, предъявляемых к пассивным диэлектрикам, заключается в сохранении стабильности свойств при внешнем воздействии. Требования к активному материалу совершенно противоположны: чем сильнее изменяются свойства материала при внешнем воздействии, тем лучше будет он выполнять функции управления или преобразования энергии.

Многие активные диэлектрики проявляют высокую чувствительность по отношению к различным видам энергетических воздействий, что не позволяет четко отделить одну группу материалов от другой. например, сегнетоэлектрики сочетают в себе свойства пьезо- и пироэлектриков, электрооптических материалов, а также электретов.

### 8.2.1 Сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрики – это вещества, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. Сегнетоэлектрики, как правило, имеют доменную структуру. Домены – макроскопические области, обладающие спонтанной поляризацией. Линейные размеры доменов составляют  $10^{-4} - 10^{-1}$  см. Направление электрических моментов у разных доменов различно, поэтому суммарная поляризованность образца может быть равна нулю. Однодоменное состояние энергетически невыгодно.

Внешнее электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создает эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч).

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряженности электрического поля (рисунок 8.2). При некоторой напряженности поля, все домены оказываются ориентированы по полю и наступает состояние технического насыщения. Некоторое возрастание индукции на участке технического насыщения объясняется процессами индуцированной (т.е. электронной и ионной) поляризации. Кривая **ОАВ** называется основной кривой поляризации сегнетоэлектрика. Переполяризация сегнетоэлектрика в переменном поле сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Напряженность поля  $E_c$ , при которой индукция проходит через ноль, называется коэрцитивной силой. Площадь петли пропорциональна энергии, затрачиваемой на переориентацию доменов. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются большим тангенсом угла диэлектрических потерь (порядка 0,1).

Нелинейность поляризации от напряженности поля обуславливает зависимость диэлектрической проницаемости от режима работы.

Статическая диэлектрическая проницаемость определяется из основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:

$$\varepsilon_{cm} = \frac{D}{\varepsilon_0 E} \approx \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (8.1)$$

Диэлектрическую проницаемость, измеряемую в очень слабых электрических полях, называют начальной.

Сегнетоэлектрические свойства проявляются только в определенном интервале температур. При температуре выше сегнетоэлектрической точки Кюри  $T_k$ , происходит распад доменной структуры и переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние. При этом резко уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь, так как исчезают

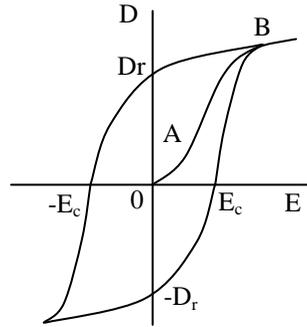


Рисунок 8.2 Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля диэлектрического гистерезиса

потери на гистерезис.

По типу химической связи и свойствам сегнетоэлектрики делятся на две группы: ионные и дипольные.

Группы сегнетоэлектриков	Ионные	Дипольные
Вещества	Титанат бария, титанат свинца, ниобат калия и др.	Сегнетова соль, дигидрофосфат калия, нитрит натрия и др.
Свойства	Нерастворимы в воде, высокая механическая прочность, более высокая температура Кюри	Высокая растворимость, низкая прочность, точка Кюри ниже комнатной температуры.

Применение сегнетоэлектриков:

- малогабаритные конденсаторы с большой удельной емкостью;
- диэлектрические усилители, модуляторы;
- преобразование лазерного излучения;
- пьезо- и пьезоэлектрические преобразователи.

Для производства конденсаторов используется сегнетокерамика, которая должна обладать высокими значениями удельного сопротивления, высокой диэлектрической проницаемостью, слабой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры, малыми потерями. Для управления свойствами, в частности ослабления температурной зависимости параметров, используют различные добавки, которые «размывают» сегнетоэлектрический фазовый переход.

*Электрооптический эффект* – изменение показателя преломления среды под действием электрического поля. Это позволяет использовать сегнетоэлектрики для модуляции лазерного излучения. Действие такого модулятора основано на зависимости плоскости поляризации светового луча от напряженности электрического поля.

### 8.2.2 Пьезоэлектрики

*Пьезоэлектрики* это диэлектрики, в которых поляризация и механические напряжения (линейные размеры) взаимосвязаны.

Пьезоэффект может быть прямым и обратным. *Прямым* пьезо-

электрическим эффектом называется явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений.

При *обратном* пьезоэффекте происходит изменение размеров диэлектрика в зависимости от напряженности электрического поля, приложенного к диэлектрику.



Различают также продольный и поперечный пьезоэлектрический эффект. Продольный, когда вектор поляризации параллелен направлению механических усилий, поперечный – когда перпендикулярен (рисунки 8.3).

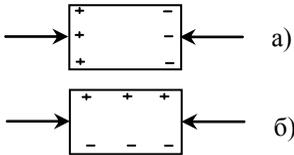


Рисунок 8.3 Продольный (а) и поперечный (б) пьезоэффекты.

При прямом пьезоэффекте возникающий на поверхности диэлектрика заряд линейно зависит от механических усилий:

$$Q = d \cdot F \quad \text{или} \quad q_s = d \cdot \sigma, \quad (8.2)$$

где  $Q$  - заряд,  $d$  - пьезомодуль,  $F$  - сила,  $q_s$  - поверхностная плотность заряда,  $\sigma$  - механическое напряжение.

При обратном пьезоэффекте изменение линейных размеров диэлектрика в зависимости от напряженности электрического поля происходит также по линейному закону:

$$\frac{\Delta l}{l} = d \cdot E, \quad (8.3)$$

где  $\frac{\Delta l}{l}$  - относительное изменение размеров,  $E$  - напряженность электрического поля.

Для того, чтобы наблюдался пьезоэффект необходимы следующие условия:

- вещество должно обладать ионной или сильнополярной химической связью;

- структура не должна обладать центром симметрии, в противном случае при симметричном смещении зарядов электрический момент не возникнет;
- удельное сопротивление диэлектрика должно быть высоким, чтобы свободные заряды не компенсировали поляризацию.

**Монокристаллический кварц** широко применяется в качестве пьезоэлектрика. Плоскопараллельная полированная кварцевая пластинка с электродами и держателем представляет собой пьезоэлектрический резонатор, т.е. является колебательным контуром с определенной резонансной частотой колебаний. Последняя зависит от толщины пластинки. Помещенный во входную цепь электрического генератора, такой пьезоэлемент навязывает ему собственную резонансную частоту. Используется для стабилизации частоты.

Кроме кварца в различных преобразователях используют кристаллы сульфата лития, сегнетовой соли, ниобата и танталата лития, а также пьезокерамика на основе твердых растворов цирконат-титаната свинца (ЦТС). Пьезокерамика имеет перед монокристаллами то преимущество, что из нее можно изготовить элемент практически любой

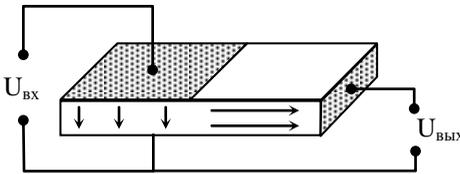


Рисунок 8.3 Схема пьезоэлектрического трансформатора.

формы и размера. Керамика ЦТС используется для создания ультразвуковых излучателей для гидроакустики, дефектоскопии, механической обработки материалов, а также для изготовления зажигалок, микрофонов, телефонов. Пьезоэлементы можно использовать как датчики давлений и деформаций. На их основе создаются пьезотрансформаторы (рисунок 8.3) и пьезодвигатели. Достоинством последних является отсутствие обмотки и магнитных полей.

Пьезоэлементы можно использовать как датчики давлений и деформаций. На их основе создаются пьезотрансформаторы (рисунок 8.3) и пьезодвигатели. Достоинством последних является отсутствие обмотки и магнитных полей.

### 8.2.3 Пирозэлектрики

Пирозэлектрическим эффектом называется изменение спонтанной поляризованности при изменении температуры.

При неизменной температуре спонтанный электрический момент скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака. Изменение температуры сопровождается изменением спонтанной поляризованности, а, следовательно, протеканием электрического тока  $i$  :

$$i = -S \cdot p \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (8.4)$$

где  $S$  – поверхность пироэлектрика;  
 $p$  - пироэлектрический коэффициент;  
 $\frac{dT}{dt}$  - скорость изменения температуры.

Температурное изменение спонтанной поляризованности обусловлено, во-первых, нарушением упорядоченности в расположении дипольных моментов, а во-вторых, изменением линейных размеров при нагревании, что приводит к пьезоэлектрической поляризации.

Пироэлектрическими свойствами обладают все сегнетоэлектрики и некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин). Однако сегнетоэлектрики проявляют пироэлектрические свойства только в монокристаллическом состоянии, т.е. при одинаковой ориентации всех доменов. Монокристаллизация сегнетоэлектрика осуществляется путем выдержки его в постоянном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.

Пироэлектрический коэффициент возрастает при приближении к температуре Кюри (рисунок 8.4).

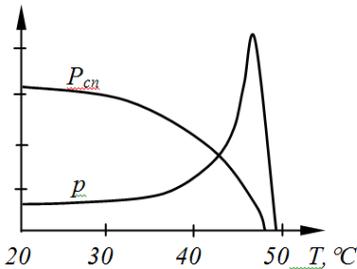


Рисунок 8.4 Зависимость спонтанной поляризованности  $P_{сп}$  и пироэлектрического коэффициента  $p$  от температуры – для кристаллов триглицинсульфата.

Пироэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Принцип действия пироэлектрических фотоприемников прост: лучистая энергия, попадая на зачерненную (поглощающую) поверхность сегнетоэлектрического кристалла, нагревает его. В результате нагревания изменяется спонтанная поляризованность кристалла и возникает импульс тока, который регистрируется электронной схемой. Максимальными значениями пироэлектрических коэффициентов обладают сегнетоэлектрики с точкой Кюри, близкой к комнатной температуре. К их

числу относятся кристаллы ниобата бария-стронция, у которых  $p = (4 - 28)10^{-4}$  Кл/(м<sup>2</sup>·К).

Широко используется в низкочастотных детекторах излучения триглицинсульфат (ТГС). Некоторое неудобство представляет гигроскопичность ТГС, обуславливающая необходимость его специальной герметизации.

Повышенной чувствительностью на высоких частотах характеризуются кристаллы *LiNbO<sub>3</sub>* и *LiTaO<sub>3</sub>*, отличающиеся стабильностью пироэлектрических свойств. Благодаря высокой температуре Кюри они могут устойчиво работать до температур порядка 500°С.

Пироэлектрический эффект проявляется и в поляризованной сегнетокерамике, хотя пироэлектрические свойства поликристаллических образцов заметно хуже, чем у монокристаллов.

Пиро- и пьезоэлектрические свойства обнаружены также у некоторых полимеров, в частности, у поляризованных пленок поливинилденфторида и поливинилденхлорида.

#### 8.2.4 Электреты

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле.

Электреты являются электрическим аналогом постоянных магнитов.

Существуют различные способы получения электретного состояния в диэлектриках.

*Термоэлектреты* получают из охлажденного в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков. Термоэлектреты способны создавать электрическое поле в окружающем пространстве в течение многих месяцев и даже лет.

*Фотоэлектреты* изготавливаются из материалов, обладающих фотоэлектропроводностью (сера, сульфид кадмия и др.), при одновременном воздействии света и электрического поля. Фотоэлектреты могут длительно сохранять заряды в темноте и быстро разряжаются при освещении.

*Короноэлектреты* образуются при воздействии на диэлектрик только электрического поля без нагрева или облучения. Поле выбирают настолько большим, что над поверхностью диэлектрика возникает газовый разряд (электрическая прочность газа ниже, чем у твердого диэлектрика); ионы, ускоренные полем, бомбардируют поверхность диэлектрика, создавая структурные дефекты и образуя поверхностный заряд.

Образование электретного состояния в диэлектрике поясняет рисунок 8.5. На каждой из поверхностей электрета, находящегося под поляризующими электродами, образуются электрические заряды обоих знаков.

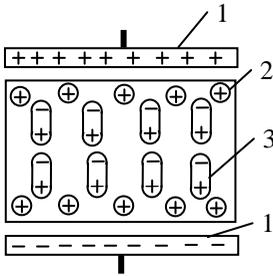


Рисунок 8.5 Образование электретного состояния.

- 1 – поляризующие электроды;  
2 – гомозаряды;  
3 – гетерозаряды.

Заряды, перешедшие из поляризующего электрода или из воздушного зазора на поверхностные ловушки твердого диэлектрика и имеющие тот же знак заряда, что и на электроде, называют *гомозарядами*.

Заряды с противоположным знаком полярности электродов, возникающие в электрете за счет различных релаксационных механизмов поляризации, называют *гетерозарядами*.

Разность гетеро- и гомозарядов определяет результирующий заряд поверхности электрета. Преобладанием того или иного заряда объясняется инверсия его знака на поверхности электрета с течением времени.

Сразу после окончания поляризации преобладает гетерозаряд, а спустя некоторое время, когда тепловое движение дезориентирует диполи, преобладающим оказывается гомозаряд.

Гомозаряды сохраняются в течение более длительного времени по сравнению с гетерозарядами. Поверхностная плотность зарядов, наблюдающаяся у различных электретов, может составлять  $10^{-6} - 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>.

У органических полярных электретов преобладают гетерозаряды, у неорганических (керамических) материалов и органических неполярных диэлектриков — гомозаряды. У такого известного неполярного диэлектрика, как пленочный фторопласт, существует очень прочно удерживаемый и значительный по величине гомозаряд. Гомозаряд локализован только в поверхностных слоях электрета, тогда как гетерозаряд распределен по всему объему электрета, что и подтверждает физическую природу этих зарядов.

Время жизни электретов в нормальных условиях может достигать десятков лет. Оно быстро уменьшается с повышением температуры и влажности окружающей среды. При нагревании происходит освобождение носителей заряда, захваченных ловушками, а также нейтрализация объемных зарядов за счет электропроводности диэлектрика. В материалах с очень высоким удельным сопротивлением релаксация заряда, локализованного на глубоких ловушках, происходит очень медленно.

В настоящее время наибольшее практическое применение находят электреты на основе полимерных пленок (например, фторопласт).

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или пленки с разноименными зарядами одинаковой поверхностной плотности на противоположных сторонах.

Если электрет поместить между металлическими обкладками, то на обкладках индуцируется заряд, зависящий от величины зазора между одной из поверхностей электрета и электродом, и от толщины пластинки диэлектрика и его диэлектрической проницаемости. При изменении зазора индуцированный заряд также изменяется.

Электреты могут быть использованы для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, измерителей атмосферного давления и влажности, электрометров, в клавишных вычислительных машинах, в электрофотографии и во многих других случаях.

### 8.2.5 Жидкие кристаллы

Жидкими кристаллами называют такие вещества, которые находятся в промежуточном (*мезоморфном*) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом. С одной стороны, они обладают текучестью, способностью находиться в каплевидном состоянии, а с другой - для них характерна анизотропия свойств и, прежде всего, оптическая анизотропия...

Малость межмолекулярных сил, обеспечивающих упорядоченную структуру жидкого кристалла, является принципиальной основой сильной зависимости свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). Эта зависимость, в свою очередь, открывает богатые возможности при разработке индикаторных устройств различного назначения.

Специфика жидких кристаллов заключается в ограниченном температурном интервале существования *мезофазы* (т. е. жидкокристаллического состояния).

Последовательность фазовых превращений при нагревании веще-

ства можно представить следующей схемой: твердое тело – жидкий кристалл – изотропная жидкость

Жидкокристаллическое состояние образуют в основном органические соединения с удлинённой палочкообразной формой молекул. Значительную часть жидких кристаллов составляют соединения ароматического ряда, т. е. соединения, молекулы которых содержат бензольные кольца.

По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические.

**Смектическая фаза** характеризуется слоистым строением. Центры тяжести удлинённых молекул находятся в плоскостях, равноудалённых друг от друга. В каждом слое молекулы ориентированы параллельно за счёт упругого дисперсионного взаимодействия. Текучесть обеспечивается лишь взаимным скольжением слоев, поэтому вязкость среды достаточно велика. Из-за высокой вязкости смектические жидкие кристаллы не получили широкого применения в технике.

**В нематической фазе** длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления, называемого нематическим директором. Однако центры тяжести молекул расположены беспорядочно, так что возникает симметрия более низкого порядка, чем у смектических кристаллов. При таком строении вещества возможно взаимное скольжение молекул вдоль нематического директора.

**Холестерическая фаза** на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся ее структура дополнительно закручена вокруг оси винта, перпендикулярной молекулярным осям. В результате получается слоистая винтовая структура с шагом спирали порядка 300 нм. Такая фаза ведет себя по отношению к падающему излучению подобно интерференционному фильтру, т. е. световые лучи испытывают селективные отражения. Явление во многом аналогично дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках твердых тел.

Если плоский слой холестерического жидкого кристалла освещать белым светом, то в отраженном свете он будет казаться окрашенным, причем окраска может изменяться в зависимости от угла наблюдения.

Шаг винтовой спирали сильно зависит от внешних воздействий. При изменении температуры изменяется расстояние между молекулярными слоями, соответственно изменяется длина волны максимального рассеяния при заданном угле наблюдения. В результате получается цветовой термометр, который нашел различные применения. Изменение цвета текстуры при изменении температуры называют *термохромным эффектом*.

Если холестерическая структура освещается монохроматическим

светом, то при постоянном угле наблюдения изменяется интенсивность рассеянного света. На этом принципе возможно создание очень чувствительных датчиков температуры. Подбирая различные по составу вещества, можно осуществить измерения температуры в пределах от  $-40$  до  $250^{\circ}\text{C}$ . Температурный диапазон изменения цветности ограничен интервалом существования мезофазы, который можно регулировать, используя многокомпонентные смеси холестерических жидких кристаллов, в пределах от нескольких десятков градусов до  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, 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 картину теплового поля в виде цветовой диаграммы. Этот же принцип используется для визуализации инфракрасного излучения и полей СВЧ.

Для управления световым лучом и для визуального отображения информации наибольший практический интерес представляют электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах. Как и в сегнетоэлектриках, весь объем нематического жидкого кристалла разбивается на небольшие области — домены, различающиеся направлением преимущественной ориентации, вследствие чего возникает оптическая неоднородность среды и наблюдается сильное рассеяние света. Такой жидкий кристалл в отраженном и проходящем свете представляется мутным. Для практического использования требуются тонкие однородно ориентированные слои. При этом различают гомогенную (горизонтальную) и гомеотропную (вертикальную) ориентации молекул относительно подложек, которые изготавливают из стекла. Требуемая ориентация достигается специальной обработкой поверхности стеклянных подложек (травление, натирание, скрайбирование, осаждение органических и неорганических покрытий и др.) или введением поверхностно-активных веществ в мезофазу.

По электрическим свойствам нематические жидкие кристаллы относятся к группе полярных диэлектриков с невысоким удельным сопротивлением ( $\rho = 10^6 - 10^{10}$  Ом·м), значение которого можно легко регулировать растворением диссоциирующих ионных соединений. Важными характеристиками нематических жидких кристаллов являются *оптическая* и *диэлектрическая анизотропия*. Мерой оптической анизотропии служит разность  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , где  $n_{\parallel}$ ,  $n_{\perp}$  - показатели преломления для световой волны, электрический вектор которой либо параллелен, либо перпендикулярен направлению преимущественной

ориентации молекул.

Мерой диэлектрической анизотропии служит величина

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ , где  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  - диэлектрические проницаемости, измеренные вдоль и поперек направления преимущественной ориентации молекул.

В соответствии со знаком  $\Delta\varepsilon$  различают положительную и отрицательную диэлектрическую анизотропию. Положительная анизотропия проявляется в веществах, молекулы которых имеют дипольные моменты, направленные вдоль молекулярных осей. Если же дипольные моменты молекул перпендикулярны их молекулярным осям, то жидкий кристалл обладает отрицательной диэлектрической анизотропией. В сильных электрических полях молекулы нематиков с положительно диэлектрической анизотропией принимают гомеотропную ориентацию т. е. в направлении поля. В этих же условиях для нематиков с отрицательной анизотропией характерна гомогенная ориентация, т. е. молекулы своими длинными осями располагаются перпендикулярно направлению поля.

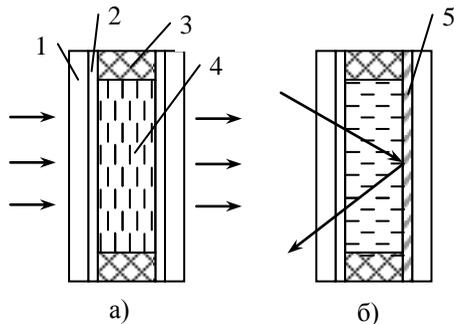
Рассмотренные свойства нематических жидких кристаллов используются в электрооптических ячейках для управления световым потоком. Конструкция такой ячейки схематично показана на рисунке. Между двумя стеклянными пластинами, разделенными диэлектрическими прокладками, находится слой жидкого кристалла толщиной 5 - 30 мкм. На внутренние поверхности подложек наносятся управляющие электроды. Ячейка может работать как на просвет, так и в отражающем режиме. В последнем случае один из электродов выполняют непрозрачным.

Рассмотрим устройство отображения информации на жидких кристаллах с отрицательной диэлектрической анизотропией (рисунок 8.6).

Рисунок 8.6 Электрооптическая

ячейка на жидких кристаллах:  
а) на просвет (гомогенная ориентация); б) на отражение (гомеотропная ориентация).

1 – стеклянные подложки; 2 – прозрачные электрод; 3 – диэлектрические прокладки; 4 – жидкий кристалл; 5 – непрозрачный (отражающий электрод).



Исходному состоянию соответствует гомеотропная ориентация молекул мезофазы при которой ячейка прозрачна для падающего света. Под действием внешнего напряжения происходит поворот диполей и ориентация изменяется на гомогенную. Одновременно сильное электрическое поле инициирует поток ионов, который нарушает упорядоченное статическое расположение молекул. При этом возникают турбулентности в мезофазе, которые рассеивают свет. Внешне это проявляется как помутнение ячейки. Геометрия высвечиваемого знака задается формой электрода. При отключении поля ячейка возвращается в исходное прозрачное состояние.

Для получения цветных изображений в жидкие кристаллы вводят молекулы красителя, которые также имеют удлиненную палочкообразную форму, и ориентируются параллельно молекулам мезофазы за счет упругого дисперсионного взаимодействия. Внешнее поле изменяет статическую ориентацию молекул, соответственно изменяется спектр поглощения линейно поляризованного света и обусловленный им цветовой контраст электрооптической ячейки.

Жидкие кристаллы, используемые в индикаторных устройствах, обычно представляют собой смесь двух или нескольких соединений. В смешанных системах удастся получить более широкий температурный интервал существования мезофазы.

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: а) хороший контраст при ярком освещении; б) низкая потребляемая мощность; в) совместимость с интегральными схемами по рабочим параметрам и конструктивному исполнению; г) сравнительная простота изготовления и низкая стоимость.

Отметим, что в жидких кристаллах для индикации используется окружающий свет, благодаря чему их потребляемая мощность значительно меньше, чем в других индикаторных устройствах и составляет  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  Вт/см<sup>2</sup>. Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и пленочных электролюминофорах, а также в газоразрядных индикаторах. Принципиальными недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие, а также подверженность процессам электро- и фотохимического старения.

## 9 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Особенность полупроводников: свойства очень сильно зависят от содержания примесей и от внешних воздействий (температуры, освещения, давления, электрического и магнитного поля). Согласно зонной теории твердого тела для полупроводников характерно наличие на энергетической диаграмме запрещенной зоны шириной менее 3 эВ.

### 9.1 Собственные и примесные полупроводники.

Собственный полупроводник это полупроводник с таким малым содержанием примеси, что её влиянием на свойства можно пренебречь. При  $T = 0$  К валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна, т.е. полупроводник ведет себя как идеальный диэлектрик. При  $T > 0$  К некоторое количество электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости, что сопровождается образованием такого же количества дырок в валентной зоне. Чем выше температура и меньше ширина запрещенной зоны, тем больше носителей заряда (электронов и дырок) в полупроводнике. В собственном полупроводнике при любой температуре равновесная концентрация электронов  $n_i$  равна концентрации дырок  $p_i$ .

Вероятность нахождения электрона на уровне с энергией  $E$  подчиняется статистике Ферми - Дирака.

$$F_n(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (9.1)$$

где  $E_F$  - энергия Ферми.

Так как в полупроводниках обычно  $E - E_F > 3kT$ , то единицей можно пренебречь и вероятность описывается классической статистикой Максвелла – Больцмана

$$\text{для электронов} \quad F_n(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right), \quad (9.2)$$

$$\text{для дырок} \quad F_p(E) \approx \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right). \quad (9.3)$$

В собственном полупроводнике уровень Ферми расположен приблизительно посередине запрещенной зоны (рисунок 9.1).

Собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике вычисляется по формуле:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (9.4)$$

где  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны;

$N_C$  и  $N_V$  - эффективная плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне;

$m_C$  и  $m_V$  - эффективная масса плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны.

$N_C$  и  $N_V$  вычисляются по формулам:

$$N_C = \frac{2(2\pi m_C kT)^{3/2}}{h^3}, \quad N_V = \frac{2(2\pi m_V kT)^{3/2}}{h^3} \quad (9.5)$$

Собственная концентрация тем ниже, чем больше ширина запрещенной зоны (при условии, что температура постоянна). Для того, чтобы получить полупроводник со свойствами, близкими к собственным, необходимо концентрацию примесей опустить ниже собственной. Например, для германия собственная концентрация составляет  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а концентрацию примесей удастся снизить до  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Собственная концентрация носителей в кремнии равна  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  и снизить концентрацию примесей ниже этого уровня очень сложно.

Собственная концентрация очень сильно зависит от температуры, а также от радиации. Поэтому собственные полупроводники используются как терморезисторы, счетчики ядерных излучений, фотоприемники.

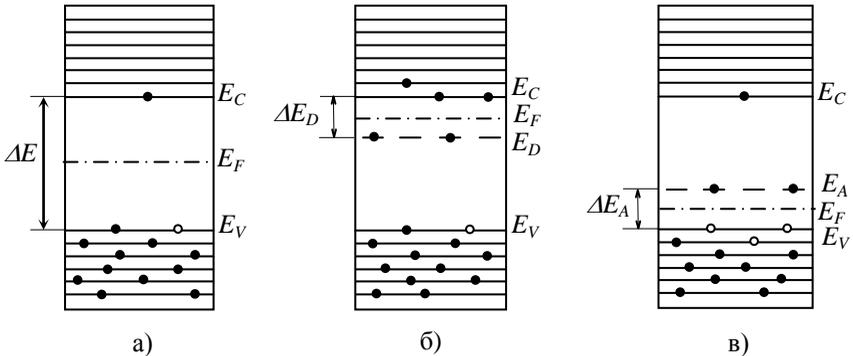


Рисунок 9.1 Энергетические диаграммы полупроводников  
а) собственный; б) донорный; в) акцепторный.

*Примесным* называется полупроводник, электрические свойства которого в основном определяются примесями. Как правило, примеси

создают дополнительные уровни в запрещенной зоне (рисунок 9.1). Если *примесные* атомы отдают электроны в зону проводимости, а их энергетические уровни располагаются вблизи дна зоны проводимости, такая примесь называется *донорной*. Атомы примеси, принимающие электроны из валентной зоны (отдающие дырки в валентную зону) и имеющие уровни вблизи потолка валентной зоны, относятся к акцепторам.

Носители заряда, концентрация которых в данном полупроводнике больше, называют основными, а носители, концентрация которых меньше, - *неосновными*. В полупроводниках с донорной примесью основными являются электроны, а неосновными - дырки. Это полупроводники *n* - типа. В полупроводниках *p* - типа основными носителями являются дырки, а неосновными - электроны.

Для концентрации электронов и дырок в примесном полупроводнике справедливы формулы:

$$n_0 = \sqrt{N_C N_D} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2kT}\right), \quad (9.6)$$

$$p_0 = \sqrt{N_C N_A} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{2kT}\right), \quad (9.7)$$

где  $n_0$ ,  $p_0$  - концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике;

$N_D$ ,  $N_A$  - концентрация доноров и акцепторов:

$E_D$ ,  $E_A$  - энергия уровней донорной и акцепторной примеси.

Разность энергий между примесным уровнем и ближайшей зоной называется энергией ионизации примеси.

$\Delta E_D = E_C - E_D$  - энергия ионизации донорной примеси,

$\Delta E_A = E_A - E_V$  - энергия ионизации акцепторной примеси.

Для концентрации носителей справедливо соотношение:

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (9.8)$$

где  $n_0$  и  $p_0$  - концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике,

$n_i$  - концентрация собственных носителей.

Таким образом, произведение не зависит от содержания примеси.

Уровень Ферми в примесном полупроводнике определяется по формуле:

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C}. \quad (9.9)$$

Отсюда следует, что при низких температурах уровень Ферми в полупроводнике  $n$  - типа располагается посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем. Для полупроводника  $p$  - типа - между потолком валентной зоны и акцепторным уровнем. При повышении температуры уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны.

Область применения примесных полупроводников очень широка. Чтобы получить примесный полупроводник с заданными свойствами, производят легирование исходного собственного полупроводника атомами примеси до определенной концентрации. Для легирования кремния используют свыше 10 различных элементов, причем диапазон концентраций простирается на несколько порядков. Для создания приборов, основанных на  $p-n$  - переходах, примеси вводят дважды: одного типа при выращивании монокристалла, другого, противоположного типа - путем диффузии после изготовления пластин.

## 9.2 Температурная зависимость удельной проводимости.

Рассмотрим полупроводник с донорной примесью. В области низких температур появление электронов в зоне проводимости обусловлено переходом их с донорных уровней (так называемая ионизация доноров). Это объясняется тем, что  $\Delta E_D$  значительно меньше ширины запрещенной зоны. При некоторой температуре все примесные атомы отдадут свои валентные электроны и при дальнейшем росте температуры количество электронов в зоне проводимости будет оставаться постоянным. Этот участок называется областью истощения примесей. При дальнейшем росте температуры всё большую роль начинают играть переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. наступает собственная проводимость. Значение температуры перехода к собственной проводимости  $T_i$  зависит от концентрации примесей и ширины запрещенной зоны. Для большинства примесных полупроводников температура  $T_i$  значительно превышает комнатную.

В общем случае на графике температурной зависимости концентрации носителей (в координатах  $\ln n - 1/T$ ) можно выделить три прямолинейных участка (рисунок 9.2): 1 - концентрация носителей заряда растет с ростом  $T$  из-за ионизации атомов примеси; 2 - концентрации носителей остается постоянной и равной концентрации примесей (область истощения примеси); 3 - рост числа носителей вызван

перебросом электронов через запрещенную зону (область собственной проводимости).

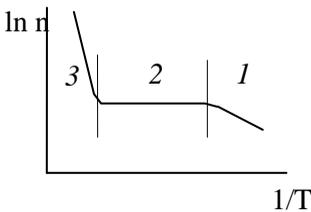


Рисунок 9.2. Температурная зависимость концентрации носителей в примесном полупроводнике.

Угол наклона прямой на участке 1 определяется энергией ионизации примеси, на участке 3 - шириной запрещенной зоны.

Электрический ток в полупроводниках обусловлен движением электронов и дырок под действием электрического поля. Отношение средней скорости направленного движения к напряженности поля называется *подвижностью* носителей  $\mu = \frac{\bar{v}}{E}$ .

Обычно подвижность дырок меньше подвижности электронов.

Удельная проводимость  $\gamma$  полупроводника определяется соотношением:

$$\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p, \quad (9.10)$$

где  $e$  - заряд электрона,

$n_0$  и  $p_0$  - равновесные концентрации электронов и дырок,

$\mu_n$  и  $\mu_p$  - подвижность электронов и дырок.

В примесных полупроводниках, как правило, одним из слагаемых можно пренебречь.

Зависимость подвижности от температуры в полупроводниках с атомной решеткой имеет немонотонный характер, что объясняется влиянием различных механизмов рассеяния носителей: 1) при повышенных температурах - на тепловых колебаниях кристаллической решетки; 2) в области низких температур - на ионизированных примесях (рисунок 9.3 а).

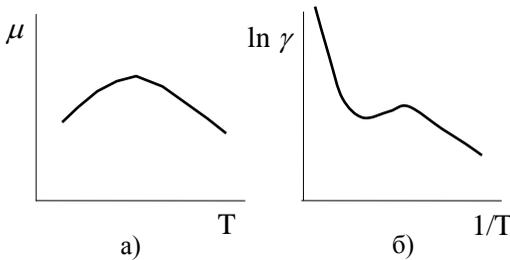


Рисунок 9.3 Типичные температурные зависимости подвижности носителей (а) и удельной проводимости полупроводника (б).

В связи с тем, что от температуры зависит и концентрация носителей заряда и их подвижность, температурная зависимость удельной проводимости полупроводников имеет сложный характер, зависящий к тому же от концентрации примесей (рисунок 9.3 б).

### 9.3 Неравновесные носители заряда

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, происходит тепловая генерация (т.е. образование) свободных электронов и дырок и обратный процесс - рекомбинация. Между этими двумя процессами устанавливается равновесие, которому соответствуют равновесные концентрации электронов  $n_0$  и дырок  $p_0$ . Кроме тепловой генерации возможны и другие механизмы образования носителей, например, при облучении светом. Это приводит к появлению дополнительных, неравновесных носителей заряда с концентрацией  $\Delta n$  и  $\Delta p$ . Полная (неравновесная) концентрация носителей в этом случае равна

$$n = n_0 + \Delta n \quad \text{и} \quad p = p_0 + \Delta p$$

При отключении источника света избыточная концентрация будет уменьшаться:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n); \quad (9.101)$$

где  $\Delta n_0$  - начальная избыточная концентрация в момент времени  $t=0$ ,

$\tau_0$  - время жизни неравновесных носителей.

Вследствие увеличения концентрации носителей при поглощении света, изменится удельная электрическая проводимость полупроводника на величину  $\Delta \gamma$ . Это явление называется фотопроводимостью.

$$\Delta \gamma = e \Delta n \mu_n + e \Delta p \mu_p$$

Количественно фотопроводимость равна разности проводимостей полупроводника на свету и в темноте.

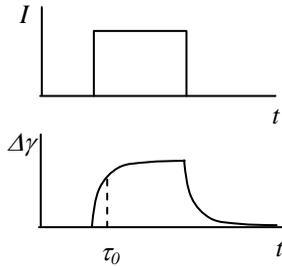


Рисунок 9.4 Релаксация фотопроводимости при возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света.  $I$  – интенсивность света,  $\Delta\gamma$  – фотопроводимость.

Крутизна фронтов нарастания и спада фотопроводимости определяется временем жизни неравновесных носителей заряда (рисунок 9.4). Знание инерционности фотопроводимости важно при разработке различных приборов, например, фоторезисторов, к которым предъявляются высокие требования по быстродействию.

## 10 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен ряд общих особенностей. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

Полупроводниковые материалы в зависимости от содержания элементов, можно разделить на две группы: простые и сложные. Например, кремний или германий состоят только из атомов одного элемента – кремния или германия и являются простыми. В состав арсенида галлия  $GaAs$  входят два элемента и этот полупроводник относится к группе сложных.

### 10.1 Простые полупроводники.

В промышленности из большого числа простых полупроводников применяют кремний, германий, реже селен. Кроме этих элементов полупроводниковые свойства проявляют бор, углерод, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, теллур, йод.

**Кремний** является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5% (по массе). По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния  $SiO_2$ . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого пес-

ка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается.

Для кремния характерна чисто ковалентная химическая связь. Кристаллизуется в решетку типа алмаза. Элементарная ячейка имеет форму куба. Кристаллическую решетку типа решетки алмаза можно рассматривать как наложение двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины. Каждый атом решетки находится в окружении четырех ближайших соседей, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

Ширина запрещенной зоны у кремния равна 1,12 эВ. Как следствие этого, кремний имеет высокое собственное сопротивление и приборы из кремния могут использоваться в интервале температур от  $-40$  до  $180^{\circ}\text{C}$ .

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют кремний с определенными добавками электрически активных примесей. Процесс введения примесей в основной материал называют легированием. За счет легирования свойства кремния можно изменять в широком диапазоне. Примесями акцепторного типа являются алюминий (*Al*), бор (*B*), галлий (*Ga*), индий (*In*); примесями донорного типа: азот (*N*), фосфор (*P*), мышьяк (*As*), сурьма (*Sb*).

Промышленность выпускает кремний в виде поликристаллических и монокристаллических слитков, а также готовые эпитаксиальные структуры на кремнии.

Поликристаллические слитки состоят из множества кристаллов – зерен, различно ориентированных относительно друг друга, монокристаллический слиток – из одного кристалла. Эпитаксиальная структура состоит из пластины-подложки толщиной  $200 - 300$  мкм, на которой выращена монокристаллическая пленка толщиной  $20 - 100$  мкм. Причем кристаллическая решетка пленки продолжает кристаллическую решетку подложки.

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

Кремний устойчив на воздухе при нагревании до  $900^{\circ}\text{C}$ . Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием  $\text{SiO}_2$ , в результате на его поверхности образуется плотная, прочно связанная с поверхностью пленка двуокиси кремния.

Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления

и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. В результате реакции кремния с углеродом образуется карбид кремния  $SiC$  — очень устойчивое химическое соединение с полупроводниковыми свойствами.

Таблица 10.1.

Параметр	Германий	Кремний
Атомный номер	32	14
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	5300	2300
Температура плавления, °С	937	1412
Собственное удельное сопротивление, Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$
Собственная концентрация носителей, м <sup>-3</sup>	$2,5 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{16}$
Ширина запрещенной зоны при T=20°С, эВ	0,66	1,12
Подвижность электронов при T=20°С, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,39	0,14
Подвижность дырок при T=20°С, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,19	0,05

Применяется кремний практически для всех типов приборов твердотельной электроники и интегральной схемотехники: диодов, транзисторов, фотодиодов, фототранзисторов, детекторов инфракрасного излучения и т.д.

**Германий** относится к числу сильно рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. По этой причине, получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения.

Так же, как кремний, германий чисто ковалентной химической связью и кристаллизуется в решетку типа алмаза. По химическим свойствам также подобен кремнию: не реагирует с разбавленными и концентрированными кислотами, растворяется в смесях кислот, например, азотной и плавиковой, азотной и соляной.

Чистый германий обладает металлическим блеском, характеризуется относительно высокими твердостью и хрупкостью. Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650°С он окисляется с образованием двуокиси  $GeO_2$ . Из-за нестабильности

свойств собственный окисел на поверхности германия, в отличие от собственного окисла кремния, не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотографии и локальной диффузии).

Германий обладает относительно невысокой температурой плавления ( $936^{\circ}\text{C}$ ) и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре. Отмеченное обстоятельство существенно упрощает выращивание монокристалла. Даже в расплавленном состоянии германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве тиглей и лодочек при проведении металлургических процессов

В качестве доноров и акцепторов наиболее часто используют соответственно элементы V и III групп Периодической системы.

Используется германий для изготовления большого числа полупроводниковых приборов: выпрямителей, диодов, транзисторов, датчиков Холла, тензодатчиков, фотодиодов и фототранзисторов. Однако, в отличие от кремниевых, германиевые приборы работают при температурах от  $-60$  до  $+80^{\circ}\text{C}$ . Это связано с малой шириной запрещенной зоны.

## 10.2 Сложные полупроводники

В состав сложных полупроводников входят два или более элемента: например, двойные соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

Для полупроводниковых химических соединений характерна ковалентно-ионная, т.е. смешанная связь.

### 10.2.1 Полупроводниковые соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Это соединения, образованные между элементами III группы Периодической системы элементов: бором, алюминием, галлием, индием и элементами V группы: азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой.

*Арсенид галлия ( $\text{GaAs}$ )* – один из очень перспективных полупроводниковых материалов. Отличается от кремния и германия более широкой запрещенной зоной. Вместе с тем, он обладает более высокой подвижностью электронов. Это и обуславливает области его применения. Приборы из арсенида галлия по частотному диапазону превосходят германиевые, а по максимальной рабочей температуре (до  $450^{\circ}\text{C}$ ) – кремниевые.

Наиболее эффективной акцепторной примесью в арсениде галлия является цинк с энергией ионизации  $\sim 0,08$  эВ, а наиболее эффективным донором является селен (энергия ионизации  $0,008$  эВ).

Арсенид галлия применяется для изготовления туннельных им-

пульсных диодов, фотодиодов и солнечных батарей.

**Фосфид галлия (*GaP*)** является полупроводником, отличительной особенностью которого является большая ширина запрещенной зоны по сравнению с арсенидом галлия, а также малая подвижность электронов и дырок.

Таблица 10.2.

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\mu_n, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\mu_p, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\varepsilon$
GaP	1467	2,3	0,019	0,012	10
InP	1070	1,3	0,46	0,015	12
GaAs	1238	1,4	0,95	0,045	13
InAs	942	0,36	3,3	0,046	14
GaSb	710	0,7	0,4	0,14	15
InSb	525	0,2	7,7	0,08	17

$\Delta E$  - ширина запрещенной зоны при  $T=300\text{K}$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок при  $T=300\text{K}$ ,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость.

Фосфид галлия имеет рабочий температурный предел, равный  $1000^\circ\text{C}$ . Применяется при изготовлении мощных транзисторов, фотодиодов с красным и оранжевым свечением.

### 10.2.2 Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ .

К полупроводниковым соединениям этой группы относятся соединения цинка, кадмия, ртути с серой, селеном и теллуром.

Таблица 10.3.

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\mu_n, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\mu_p, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\varepsilon$
ZnS	1780	3,7	0,014	0,0005	5
CdS	1750	2,5	0,034	0,011	5
CdSe	1264	1,8	0,072	0,0075	10
CdTe	1041	1,5	0,12	0,006	10
HgTe	670	0,08	2,5	0,02	-

$\Delta E$  - ширина запрещенной зоны при  $T=300\text{K}$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок при  $T=300\text{K}$ ,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость.

Для соединений этой группы характерен полиморфизм, т.е. они могут кристаллизоваться в кристаллические решетки различного типа.

Свойства соединений изменяются в соответствии с атомным номером: с увеличением его уменьшается температура плавления, ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление, увеличивается подвижность носителей.

Наиболее изучены и находят широкое применение соединения кадмия – сульфид кадмия ( $CdS$ ), селенид кадмия ( $CdSe$ ) и теллурид кадмия ( $CdTe$ ). Их отличительной особенностью является высокая чувствительность к свету, т.е. при освещении их проводимость резко меняется. Они применяются для изготовления приборов оптоэлектроники: фотодиодов, фотосопротивлений, фотодатчиков ультрафиолетового, рентгеновского,  $\gamma$ -излучения.

### 10.2.3 Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{IV}$ .

Представителем этого типа является карбид кремния ( $SiC$ ). Является полиморфным соединением, т.е. может кристаллизоваться в различные кристаллические модификации. Монокристаллический карбид кремния применяется для изготовления термисторов, светодиодов; поликристаллический используется для изготовления варисторов-регуляторов напряжения в высоковольтных линиях.

Среди полупроводниковых соединений этого типа наиболее изученными являются халькогениды свинца: сульфид ( $PbS$ ), селенид ( $PbSe$ ) и теллурид свинца ( $PbTe$ ). Эти соединения являются узкозонными полупроводниками и используются для изготовления фоторезисторов, инфракрасных лазеров, тензодатчиков.

Таблица 10.4

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E, эВ$	$\mu_n, м^2/(В \cdot с)$	$\mu_p, м^2/(В \cdot с)$	$\varepsilon$
$SiC (\alpha)$	2205	3,02	0,033	0,06	10
$PbS$	1114	0,39	0,06	0,07	17
$PbSe$	1076	0,27	0,12	0,10	-
$PbTe$	917	0,32	0,08	0,09	30

$\Delta E$  - ширина запрещенной зоны при  $T=300K$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок при  $T=300K$ ,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость.

## 11 СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 11.1 Сверхпроводимость

*Сверхпроводимостью* называется резкое (скачкообразное) уменьшение сопротивления до нуля в температурном интервале в несколько сотых долей градуса. Сверхпроводящее состояние при низких температурах наблюдается примерно у половины металлов, а также у некоторых полупроводников и оксидов.

Температура, при которой сопротивление резко обращается в нуль называется температурой сверхпроводящего перехода или критической температурой  $T_c$ .

Удельное сопротивление металла в сверхпроводящем состоянии оценивается не более чем  $10^{-23}$  Ом·см, что и позволяет называть его «нулевым». Методика измерения таких малых значений сопротивлений заключалась в следующем. Кольцо из сверхпроводящего материала помещалось в магнитное поле, затем поле выключалось и возникающее при этом изменение магнитного потока через кольцо приводило к возникновению в нем индукционного тока. Протекающий по кольцу ток в свою очередь создает магнитное поле, которое может быть измерено. Если проводник, из которого сделано кольцо, обладает сопротивлением, то протекающий ток уменьшается со временем в соответствии с выражением:

$$I = I_0 \exp(-Rt/L), \quad (11.1)$$

где  $L$  - индуктивность кольца,

$R$  - его сопротивление,

$I_0$  - начальный ток.

Время, требуемое для затухания тока в кольце из сверхпроводника, составляет не менее 100000 лет.

Следует подчеркнуть, что нулевое сопротивление, которое ожидается для идеального кристалла (т.е. без примесей и дефектов) при температуре абсолютного нуля, не является сверхпроводимостью (рисунок 11.1).

В то же время, сверхпроводимость может наблюдаться в сильно загрязненных материалах и в металлических сплавах. Более того, наиболее высокотемпературными сверхпроводящими материалами являются не металлические соединения, а оксиды, обладающие при комнатных температурах очень высоким сопротивлением.

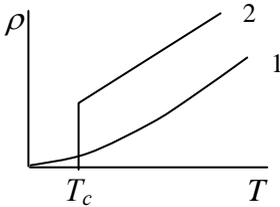


Рисунок 11.1 Зависимость удельного сопротивления от температуры.

1 – идеальный металл;  
2 – сверхпроводящий материал.

До 1986 насчитывалось более 1000 низкотемпературных сверхпроводников, причем наивысшая температура сверхпроводникового перехода не превышала 25 К. Такие материалы могли исследоваться и применяться только в устройствах с охлаждением жидким гелием. Начиная же с 1986 года были один за другим получены материалы, обладающие значительно более высокой температурой перехода, превышающей температуру кипения жидкого азота (77 К). Такие материалы стали называться высокотемпературными сверхпроводниками, а само явление высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП). В настоящее время достигнута величина  $T_C = 150$  К.

Таблица 11.1 Температура сверхпроводимости для некоторых материалов.

Материал	$T_c$ , К	Материал	$T_c$ , К
алюминий	1,19	Nb <sub>3</sub> Ge	23,4
ртуть	4,15	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110
молибден	0,92	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	125
ниобий	9,2	Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	150

Синтезировано большое количество высокотемпературных сверхпроводников и исследованы их свойства. Установлено, что все ВТСП в нормальной фазе менее проводящие, чем металлы. При  $T \geq T_C$  удельное сопротивление высокотемпературных сверхпроводников составляет примерно 2 мкОм·м, тогда как удельное сопротивление меди 0,0168 мкОм·м.

## 11.2 Магнитные свойства сверхпроводников.

В сверхпроводящем состоянии материалы становятся идеальными диамагнетиками, т. е. при помещении в магнитное поле магнитный поток выталкивается из образца и внутри образца магнитная индукция становится равной нулю ( $B=0$ ) (рисунок 11.2). Исчезновение магнитного поля внутри сверхпроводника связано с появлением незатухаю-

щих поверхностных токов, которые создают внутри образца магнитное поле, равное по величине и противоположное по знаку внешнему полю. Результатом является полная компенсация магнитного поля внутри образца. Это явление называется эффектом Мейсснера и наблюдается только при условии, что напряженность магнитного поля не превышает некоторое критическое значение  $H_c$ .

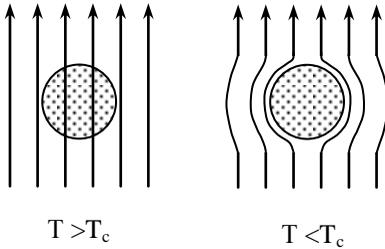


Рисунок 11.2 Выталкивание магнитного потока из сверхпроводящего образца (справа).

Таким образом, результатом эффекта Мейсснера является магнитная левитация, т.е. сверхпроводник выталкивается из магнитного поля.

Если же напряженность магнитного поля больше  $H_c$ , то сверхпроводящее состояние разрушается и образец переходит в нормальное состояние. Критическая напряженность магнитного поля зависит от температуры в соответствии с эмпирическим выражением:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - (T/T_c)^2 \right]. \quad (11.2)$$

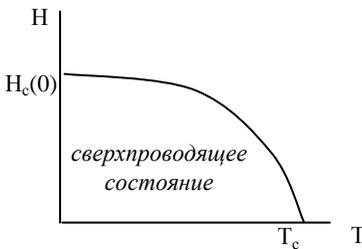


Рисунок 11.3 Зависимость критического магнитного поля от температуры.

Существование критического магнитного поля приводит к тому, что через сверхпроводник нельзя пропустить ток, плотность которого превышает некоторое критическое значение  $j_c$ . При плотности тока

больше  $j_c$ , создаваемое им магнитное поле превышает критическое значение  $H_c$  и сверхпроводящее состояние разрушается.

Таким образом, сверхпроводник можно перевести в нормальное состояние, увеличивая либо температуру, либо магнитное поле, либо величину пропускаемого через образец тока. Разрушение сверхпроводимости является обратимым.

Величина критической плотности тока может достигать величины  $5 \cdot 10^5$  А/мм<sup>2</sup>.

### 11.3 Физическая природа сверхпроводимости.

При переходе в сверхпроводящее состояние происходит изменение энергетического спектра электронов проводимости. В результате этих изменений около уровня Ферми возникает энергетическая щель шириной  $2\Delta$  - область запрещенных энергетических состояний. Размер энергетической щели зависит от температуры, достигая максимального значения при абсолютном нуле и исчезая при  $T = T_c$ . Причина изменения энергетического спектра – появление *куперовских* пар, т.е. электронов, связанных друг с другом через взаимодействие с решеткой. Наличие энергетической щели препятствует переходу электронов в возбужденное состояние, поэтому спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры, а, следовательно, не испытывают сопротивления. Объяснение такого поведения электронов дает теория сверхпроводимости, разработанная Бардином, Купером и Шриффером (теория БКШ).

Механизмы, приводящие к спариванию электронов, пока еще недостаточно изучены, особенно в высокотемпературных материалах – керамиках.

#### 11.3.1 Применение сверхпроводящих материалов.

Очень заманчиво использовать сверхпроводники в электротехнике и энергетике, где из-за джоулева нагрева проводов теряется 30 – 40% электроэнергии. КПД электродвигателей можно значительно повысить, а массу и габариты понизить, применяя обмотку из сверхпроводникового материала.

С помощью сверхпроводящих соленоидов создаются огромные магнитные поля для удержания плазмы в установках термоядерного синтеза. Для создания транспорта на магнитной подушке также необходимы сильные магнитные поля.

Широко применяются сверхпроводники в измерительной технике

для изготовления высокочувствительных приборов.

Практическое использование сверхпроводников сдерживается низкими температурами сверхпроводящего перехода, а также существование критического магнитного поля и критического тока. Проблема повышения критической температуры является наиболее важной и исследования в этом направлении продолжаются. В 1987 году был впервые получен материал с критической температурой, превышающей температуру кипения жидкого азота (керамика  $Y - Ba - Cu - O$ ). Это очень важно, т.к. жидкий азот в больших количествах производится промышленностью, достаточно дешев и с ним просто работать.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Материалы электронной техники : Учебник для вузов / В. В. Пасынков, В. С. Сорокин. - 6-е изд., - СПб. : Лань, 2004. – 366 с.
2. Электротехнические материалы : Учебник для вузов / Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. - 7-е изд., перераб. и доп. - Л. : Энергоиздат, 1985. - 304 с.
3. Материалы микроэлектронной техники. / Под ред. В.М.Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 352 с.
4. Электротехнические и конструкционные материалы / Под ред. В.А.Филикова. – М.: Мастерство: Высшая школа, 2000. – 280 с.
5. Материалы для производства изделий электронной техники. / Г.Н.Кадыкова, Г.С.Фонарев, В.Д.Хвостикова и др. – М.: Высшая школа, 1987. – 247 с.
6. Новые материалы в полупроводниковой электронике. / П.А.Арсеньев, А.И.Попов, В.А.Филиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 80 с.
7. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники: Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2001. –208 с.
8. Электротехнические материалы и изделия : справочник / И. И. Алиев, С. Г. Калганова. - М. : РадиоСофт, 2005. - 350 с.
9. Электротехническое материаловедение: учебное пособие / А. Н. Дудкин, В. С. Ким [Электронный ресурс] - Режим доступа: <https://e.lanbook.com/reader/book/96677/#2>