

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

**А.П. КОРОЛЁВ, Д.М. МОРДАСОВ**

# **ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

*Допущено Учебно-методическим объединением высших учебных заведений  
РФ по образованию в области материаловедения, технологии материалов  
и покрытий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 150100  
Материаловедение и технологии материалов*



---

Тамбов  
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
2012

УДК 621.315(085.8)  
ББК К206.331я73  
К682

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
*Т.И. Чернышова*

Доктор технических наук, профессор Тамбовского филиала МГУКИ  
*В.М. Тютюнник*

**Королёв, А.П.**

К682 Поведение материалов в электрическом поле : учебное пособие /  
А.П. Королёв, Д.М. Мордасов. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО  
«ТГТУ», 2012. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-1158-9.

Посвящено изучению физических основ поведения различных материалов в электрическом поле. Содержит полную информацию о проводниках, полупроводниках и диэлектриках.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 150100 Материаловедение и технологии материалов при изучении ими курса «Поведение материалов в электрическом и магнитном полях», а также для специалистов, занимающихся созданием, исследованием и эксплуатацией различных материалов.

УДК 621.315(085.8)  
ББК К206.331я73

**ISBN 978-5-8265-1158-9**

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012

## **ВВЕДЕНИЕ**

Совершенствование производства, оснащение современных предприятий электрооборудованием и различной аппаратурой невозможно без дальнейшего развития производства и освоения новых материалов.

Прогресс в энергетической отрасли тесно связан с созданием и освоением новых материалов, обладающих самыми разнообразными механическими и электрофизическими свойствами. В связи с этим актуальной является задача изучения физических механизмов, происходящих при воздействии электрических и магнитных полей на различные материалы.

В последние годы открыты новые материалы, обладающие особыми, ранее не известными или малоизученными свойствами. На основе этих материалов могут быть изготовлены принципиально новые микроэлектромеханические устройства и приборы: полупроводниковые приборы, нелинейные конденсаторы и резисторы с регулируемыми бесконтактно параметрами, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические устройства, фотоэлектрические приборы, квантовые генераторы, усилители-лазеры, жидкие кристаллы, ферритные устройства и другие аппараты и приборы новой техники.

Материал дисциплины «Поведение материалов в электрическом и магнитном полях» для специалистов в области материаловедения и технологии материалов – это современные представления о электрофизических свойствах и процессах, происходящих в материалах.

Предметом изучения дисциплины «Поведение материалов в электрическом и магнитном полях» при подготовке бакалавра по направлению 150100 Материаловедение и технологии материалов является исследование физических процессов при воздействии на металлические и неметаллические материалы электрических и магнитных полей. Процесс изучения

дисциплины направлен на приобретение студентами знаний о физических процессах, происходящих в материалах, работающих в электрических и магнитных полях, и умение использовать эти знания при решении практических конструкторских, технологических и инженерно-технических задач.

Цель изучения дисциплины – подготовка бакалавра в области материаловедения и технологии материалов к решению задач проектирования и использования материалов, работающих в условиях воздействия электрических и магнитных полей при проектировании высокотехнологичных процессов.

Материал учебного пособия посвящён изучению раздела дисциплины «Поведение материалов в электрическом и магнитном полях», затрагивающего вопросы поведения материалов в электрическом поле. Учебное пособие состоит из введения, пяти глав и списка литературы.

Рассмотренные в пособии вопросы направлены на усвоение студентом знаний об основных физических и структурных изменениях, происходящих в материалах при воздействии на них электрического поля.

Рациональный выбор электротехнических материалов и правильное их использование невозможно без подробного исследования связи их структур со свойствами и электрофизическими процессами, протекающими в этих материалах в условиях тепловых, магнитных, электромагнитных и других энергетических воздействиях.

Полученные знания позволят студентам грамотно подбирать материалы, работающие в условиях воздействия на них электрических полей и использовать их в приборостроении, микро- и наносистемной технике и медицинской технике как при выполнении курсовых и дипломных проектов в вузе, так и в процессе самостоятельной работы на производстве.

# 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ

## 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Функции, которые выполняют материалы, разнообразны: обеспечение протекания тока (в проводниковых материалах), сохранение определённой формы при механических нагрузках (в конструкционных материалах), обеспечение изоляции (в диэлектрических материалах), превращение электрической энергии в тепловую (в резистивных материалах). Обычно материал выполняет несколько функций. Например, диэлектрик помимо обеспечения электрической изоляции должен и сохранять свою форму при механических нагрузках, т.е. является конструкционным материалом. В практике различным материалам приходится встречаться с воздействием как отдельных сторон электромагнитного поля – электрическими и магнитными полями, так и с их совокупностью [1].

Характер поведения различных материалов в электрическом и магнитном полях играет определяющую роль в энергетике. Материалы, используемые в энергетике, подразделяют на электротехнические, конструкционные и специального назначения. Электротехническими называют материалы, характеризующиеся определёнными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учётом этих свойств.

По поведению в электрическом поле материалы подразделяются на проводниковые, полупроводниковые, диэлектрические и сверхпроводящие.

**Проводниковыми** называют материалы с сильно выраженной электропроводностью и низким удельным сопротивлением при нормальной температуре.

**Полупроводниковыми** называют материалы, являющиеся по удельной проводимости промежуточными между проводниками и диэлектриками, отличительным свойством которых является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также от внешних энергетических воздействий (температуры, излучения и т.д.).

**Диэлектрическими** называют материалы с большей шириной запрещённой зоны, электропроводность в которых (в идеальных диэлектриках) отсутствует. Реальный диэлектрик тем ближе к идеальному, чем меньше его удельная проводимость.

При применении диэлектриков, учитывая их активные и пассивные свойства, различают два типа диэлектриков.

*Пассивные* диэлектрики применяются в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов. Диэлектрическая проницаемость таких материалов должна быть как можно меньшей, чтобы не вносить в схемы и электрические сети паразитных ёмкостей.

*Активными* (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике, электреты и др.

**Сверхпроводники** – материалы, которые при определённых условиях (обычно при понижении температуры) обладают строго нулевым электрическим сопротивлением.

Условно к проводникам относят материалы с удельным сопротивлением  $\rho < 10^{-5}$  Ом·м, а к диэлектрикам – материалы, у которых  $\rho > 10^8$  Ом·м. При этом надо заметить, что удельное сопротивление хороших проводников может составлять всего  $10^{-8}$  Ом·м, а у лучших диэлектриков превосходить  $10^{18}$  Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условия их эксплуатации может изменяться в пределах  $10^{-5} - 10^8$  Ом·м. Хорошими проводниками являются металлы. Кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свойствами проводников, полупроводников и диэлектриков. Чёткую границу между различными классами материалов провести нельзя. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков – возбуждённым.

Сверхпроводимость не может быть описана просто как идеальная проводимость в классическом понимании. Это квантовое явление, которое характеризуется эффектом Мейснера, заключающемся в полном вытеснении магнитного поля из объёма сверхпроводника.

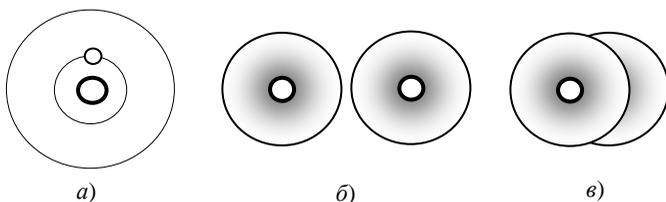
## 1.2. ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

При рассмотрении химических связей в материалах основными элементарными частицами являются протоны, нейтроны и электроны.

Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов; электроны располагаются на разрешённых оболочках вокруг ядра, компенсируя его заряд.

Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. В классическом представлении (планетарной модели) электрон вращается по орбите вокруг ядра (рис. 1.1, а). В квантовой механике движение электрона описывается волновой функцией, обладающей сферической симметрией, так что распределение заряда электрона образует размытое облако (рис. 1.1, б). В молекуле водорода (рис. 1.1, в) ядра атомов располагаются на расстоянии  $0,74 \cdot 10^{-10}$  м ( $0,74 \text{ \AA}$ ). Радиус электронного облака одного атома составляет примерно  $10^{-10}$  м ( $1 \text{ \AA}$ ).

В атоме разрешёнными для электронов орбитами являются только те, на длине которых ( $2\pi r$ ) укладывается целое число длин волн де-Бройля  $\lambda$ :



**Рис. 1.1. Структура атома и молекулы водорода:**

*a* – простейшая модель атома водорода в классическом представлении (внешняя орбита разрешённая, но не заполненная в невозбуждённом состоянии атома); *б* – модель атомов водорода, удалённых друг от друга, в квантовомеханическом представлении; *в* – молекула водорода (градиентной штриховкой показана плотность заряда электрона)

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv},$$

где  $r$  – радиус орбиты;  $\lambda$  – длина волны де-Бройля;  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса частицы;  $v$  – скорость частицы;  $n = 1, 2, 3, \dots$  – главное квантовое число.

Исходя из этого постулата, определим радиусы стационарных орбит  $r_n$  и соответствующие им энергетические уровни электронов [1]:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2}, \quad E_n = -\frac{m Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2},$$

где  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$  – диэлектрическая постоянная;  $Z$  – заряд ядра;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный электрический заряд;  $E_n$  – энергия электрона на соответствующем энергетическом уровне.

**Атомы, ионы, молекулы.** Газы, жидкости и твёрдые тела могут состоять из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов порядка одного или нескольких ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  м), размеры положительных ионов – атомов, лишённых части электронов, меньше размеров атомов, и размеры отрицательных ионов, присоединивших дополнительные электроны, больше размеров соответствующих атомов.

При достаточном сближении частиц между ними возникают силы взаимодействия. Независимо от природы этих сил, общий характер их остаётся одинаковым (рис. 1.2): на относительно больших расстояниях возникают силы притяжения  $F_{\text{пр}}$ , увеличивающиеся с уменьшением расстояния между частицами  $r$  (кривая 1); на небольших расстояниях возникают силы отталкивания  $F_{\text{от}}$ , которые с уменьшением  $r$  увеличиваются значительно быстрее, чем  $F_{\text{пр}}$  (кривая 3).

На расстоянии  $r = r_0$  силы отталкивания уравновешивают силы притяжения, и результирующая сила  $F$  обращается в нуль (кривая 2). Различают несколько видов химической связи.

**Гомеополярная (ковалентная) связь.** При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счёт электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного облака между положительными ядрами является наибольшей. Такую связь называют гомеополярной или ковалентной (рис. 1.3).

Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

Молекулы с гомеополярной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствии с симметричным или асимметричным строением (рис. 1.4).

**Неполярные вещества** (нейтральные) состоят из неполярных молекул, у которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов совпадают. Следовательно, неполярные молекулы не обладают электрическим моментом и их электрический момент равен нулю. Примером практически неполярных диэлектриков, применяемых в качестве электроизоляционных материалов, являются углеводороды, нефтяные электроизоляционные масла, полиэтилен, полистирол и др.

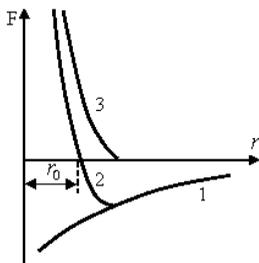


Рис. 1.2. Зависимость силы взаимодействия атомов от расстояния между ними

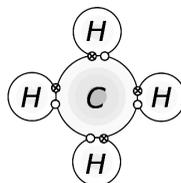
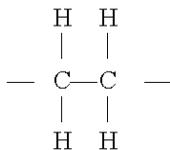
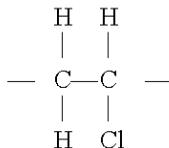


Рис. 1.3. Ковалентная связь:

○ – электроны водорода;  
⊗ – электроны углерода



полиэтилен



поливинилхлорид

Рис. 1.4. Примеры неполярной (полиэтилен) и полярной (поливинилхлорид) молекул

**Полярные вещества** (дипольные) состоят из полярных молекул, обладающих электрическим моментом. В таких молекулах из-за их асимметричного строения центры масс положительных и отрицательных зарядов не совпадают. При замещении в неполярных полимерах некоторой части водородных атомов другими атомами или неуглеводородными радикалами получаются полярные вещества. К полярным диэлектрикам относятся феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, кремнийорганические соединения, хлорированные углеводороды и др.

Гомеоплярная связь типична для органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у твёрдых веществ неорганического происхождения, если их кристаллические решётки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) и др.

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления.

**Гетерополярная (ионная) связь** возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному, что является причиной электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Другими словами, это прочная химическая связь, образуемая между атомами с большой разностью электроотрицательностей. Этот вид связи существует в ионных кристаллах.

Рассмотрим способ образования на примере хлорида натрия  $\text{NaCl}$ . Атомы натрия и хлора ( $\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ;  $\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ) – это атомы с незавершёнными энергетическими уровнями. Очевидно, для их завершения атому натрия легче отдать один электрон, чем присоединить семь, а атому хлора легче присоединить один электрон, чем отдать семь. При химическом взаимодействии атом натрия отдаёт один электрон, а атом хлора принимает его. В результате получаем ион натрия с устойчивой восьмиэлектронной  $1s^2 2s^2 2p^6$  оболочкой за счёт второго энергетического уровня и ион хлора с устойчивой восьмиэлектронной оболочкой третьего уровня  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение.

Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов.

Наименьшей электроотрицательностью обладают атомы щелочных металлов, которые легко отдают электрон и отличаются малой энергией сродства к электрону. Наоборот, наибольшую электроотрицательность имеют атомы галогенов, которые охотно принимают электрон для завершения внешней электронной оболочки.

**Металлическая связь** существует в системах, построенных из положительных ионов, находящихся среди свободных коллективизированных электронов. Металлическую связь можно рассматривать до некоторой

степени как ковалентную, поскольку в основе их лежит обобществление внешних валентных электронов.

Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществлённые электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ». Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, т.е. им свойственна пластичность при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокими электро- и теплопроводностью.

**Молекулярная связь**, или связь Ван-дер-Ваальса, наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентными связями. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах (рис. 1.5).

В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам).

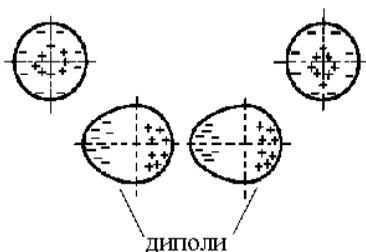
У одиночного атома электронная оболочка симметрична. При сближении двух атомов их электронные оболочки электрически взаимодействуют и деформируются (рис. 1.5).

Чем больше порядковый номер атома, тем больше у него электронных оболочек, а следовательно, связь валентных электронов с ядром ослабевает, и деформировать её становится легче. Следовательно, возрастает дипольный момент атома и увеличивается энергия связи между атомами.

Аналогичные процессы происходят и при сближении электрически нейтральных молекул.

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие состоит из трёх типов слабых взаимодействий:

– ориентационные силы, диполь-дипольное притяжение (осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями. Примером может служить HCl в жидком и твёрдом состоянии. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями);



**Рис. 1.5. Формирование молекулярной связи**

– дисперсионное притяжение (лондоновские силы) (взаимодействием между мгновенным и наведенным диполем. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями);

– индукционное притяжение (взаимодействие между постоянным диполем и наведенным (индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями).

Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия её примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина температура плавления составляет 50...52 °С).

Важно иметь в виду, что в одном и том же материале одновременно могут реализовываться несколько типов химических связей. Так, в алмазе атомы углерода связаны ковалентной связью, а у графита три электрона образуют ковалентную связь, один электрон идёт на образование металлической связи, и образующиеся плоские молекулы связаны молекулярной связью.

### 1.3. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА

Зонная теория является основой современных представлений о процессах, происходящих в твердых кристаллических проводниках при энергетическом воздействии на них.

Отдельные атомы имеют дискретный энергетический спектр, т.е. электроны могут занимать определённые энергетические уровни.

Часть этих уровней заполнена при нормальном, невозбуждённом состоянии атома, другие уровни свободны и могут быть заняты электронами при энергетическом воздействии на атом. При переходе электрона на более высокие энергетические уровни атомом поглощается энергия, при обратном переходе в устойчивое состояние энергия выделяется.

При малом расстоянии между атомами, например в кристалле, устанавливается взаимодействие между ними и энергетические уровни расщепляются в энергетические зоны. Эти зоны называются разрешёнными. Между разрешёнными зонами располагаются запрещённые зоны. Так как расщеплению подвергаются и возбуждённые энергетические уровни, то вверх по энергии ширина разрешённых зон увеличивается, а запрещённых уменьшается. Самая верхняя полностью заполненная зона (при  $T = 0\text{K}$ ) называется валентной зоной. Следующая за ней пустая зона называется зоной проводимости.

Благодаря перекрытию оболочек электроны могут без изменения энергии переходить от одного атома к другому. Такие электроны становятся

ся обобществлёнными и принадлежат не отдельному атому, а всему кристаллу.

Количество уровней в энергетической зоне зависит от количества атомов. В конечном кристалле расстояние между уровнями обратно пропорционально количеству атомов. В кристалле объёмом в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $10^{22} \dots 10^{23}$  атомов. Экспериментальные данные показывают, что энергетическая протяжённость зоны валентных электронов не превышает единиц электронвольт. Отсюда можно сделать вывод, что уровни в зоне отстоят друг от друга по энергии на  $10^{-22} \dots 10^{-23}$  эВ. Следовательно, достаточно ничтожно малого энергетического воздействия, чтобы вызвать переход электронов с одного энергетического уровня на другой, если имеются свободные состояния. Следует помнить, что, согласно принципу запрета Паули, на одном энергетическом уровне могут находиться только два электрона с разными спинами.

## 2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОВОДНИКАХ

Проводниками электрического тока могут служить твёрдые тела, жидкости и газы.

*Твёрдыми проводниками* являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода.

К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты.

Механизм прохождения тока по металлам в твёрдом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной проводимостью или проводниками первого рода.

Электролитами, или проводниками второго рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие проводники связано с переносом ионов, в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

Все *газы и пары*, в том числе и металлов, при низких напряжённостях электрического поля проводниками не являются. Если напряжённость электрического поля выше некоторого значения, обеспечивающего начало ударной ионизации, то газ может стать проводником, обладающим электронной и ионной электропроводностями. Сильно ионизированный газ называется *плазмой*.

## 2.2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В основе классической электронной теории металлов, развитой Друде и Лоренцом, лежит представление об *электронном газе*, состоящем из свободных (коллективизированных) электронов. Электронному газу приписываются свойства идеального газа, т.е. движение электронов подчиняется законам классической статистики. Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов и может быть рассчитана по формуле

$$n = \frac{d}{A} N_A,$$

где  $d$  – плотность материала;  $A$  – атомная масса;  $N_A$  – число Авогадро.

Плотность тока в проводнике определяется выражением

$$J = en\bar{v},$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость направленного движения носителей заряда.

В медном проводнике плотности тока  $10^6$  А/м<sup>2</sup> соответствует скорость дрейфа электронов порядка  $10^{-4}$  м/с. Средняя скорость теплового движения  $\bar{u}$  при температуре 300 К составляет порядка  $10^5$  м/с. Таким образом, можно считать, что в реальных условиях выполняется неравенство  $\bar{v} \ll \bar{u}$ .

Основным недостатком классической теории является не только представление о существовании свободных электронов, но, главное – применение к ним законов классической статистики Максвелла – Больцмана, согласно которой распределение электронов по энергетическим состояниям описывается экспоненциальной функцией

$$F(\mathcal{E}) = A \exp\left[-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right].$$

При этом в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов, что противоречит принципу Паули, согласно которому в каждом состоянии могут находиться только два электрона с разными спинами.

В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми:

$$F(\mathcal{E}) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{kT}\right) \right]^{-1},$$

где  $\mathcal{E}$  – энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется;  $\mathcal{E}_F$  – энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична (энергия Ферми). При  $T = 0$  К  $F(\mathcal{E}) = 1$ , если  $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$ .

Таким образом, величина  $\mathcal{E}_F$  определяет максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. Соответствующий ей потенциал  $\phi_F = \mathcal{E}_F / e$  называют электрхимическим потенциалом.

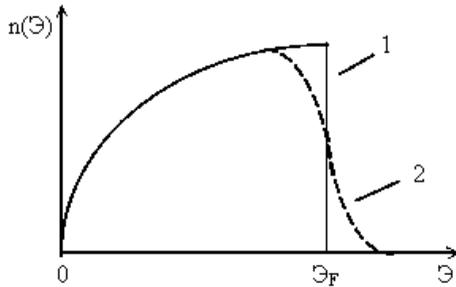
Распределение электронов по энергиям определяется вероятностью заполнения уровней и плотностью квантовых состояний в зоне:

$$dn(\mathcal{E}) = 2N(\mathcal{E})F(\mathcal{E})d\mathcal{E},$$

где  $dn$  – число электронов, приходящихся на энергетический интервал от  $\mathcal{E}$  до  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ ;  $N(\mathcal{E})$  – плотность разрешённых состояний в зоне.

Общая концентрация электронов в металле находится путём интегрирования по всем заполненным состояниям (рис. 2.1):

$$n = 2 \int_0^{\mathcal{E}_F} N(\mathcal{E})F(\mathcal{E})d\mathcal{E}.$$



**Рис. 2.1.** Распределение электронов по энергиям в металле:  
1 –  $T = 0$  К; 2 –  $T \neq 0$  К

Системы микрочастиц, поведение которых описывается статистикой Ферми – Дирака, называют *вырожденными*.

### 2.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

Из физики известно, что электронам свойственен корпускулярно-волновой дуализм. Поэтому движение электронов в металле можно рассматривать как распространение плоских волн, длина которых определяется соотношением де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v_{\text{тепл}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \mathcal{E}}}.$$

Так как в металлах концентрация электронного газа  $n$  практически не зависит от температуры, то зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  от температуры полностью определяется температурной зависимостью подвижности  $\mu$  носителей заряда – электронов вырожденного электронного газа. В достаточно чистом металле концентрация примесей невелика и подвижность вплоть до весьма низких температур определяется рассеянием электронов на колебаниях решётки.

В области **высоких температур** подвижность электронов обратно пропорциональна  $T$ . Известно, что удельная электропроводность определяется выражением

$$\sigma = en\mu .$$

Следовательно,

$$\sigma \sim \frac{1}{T} ,$$

а удельное сопротивление

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \alpha T ,$$

где  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления.

В области **низких температур** концентрация фононного газа пропорциональна  $T^3$ . Поэтому длина свободного пробега электронов, обусловленная рассеянием на фононах, должна быть обратно пропорциональна  $T^3$ :

$$L \sim T^{-3} .$$

Однако это соотношение не учитывает того факта, что при низких температурах средний импульс фононов оказывается настолько небольшим по сравнению с импульсом электронов проводимости, что для уничтожения движения электрона в данном направлении требуется не один, а  $v \sim T^2$  актов рассеяния его на фононах. Поэтому эффективная длина свободного пробега электрона  $L_{эф}$ , на протяжении которой происходит хаотизация его движения, равна

$$L_{эф} \sim T^{-5} .$$

Следовательно,

$$\sigma \sim T^{-5} \text{ и } \rho \sim T^5 .$$

## 2.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДРУГИХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решётки, но и статические дефекты кристаллической структуры, которые также нарушают периодичность потенциального поля кристалла. Рассеяние на статических дефектах не зависит от темпера-

туры. Поэтому в области низких температур сопротивление металлов стремится к постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением. Правило Матиссена заключается в том, что полное сопротивление металла есть сумма сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов решётки, и остаточного сопротивления, обусловленного рассеянием на статических дефектах структуры:

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}}.$$

Исключение составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление при достижении определённого низкого значения температуры стремится к нулю.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях, которые всегда присутствуют в проводниках в виде загрязнения или в виде легирующих элементов. Любая примесь повышает удельное сопротивление, даже если она обладает проводимостью выше, чем основной металл. Например, введение в медный проводник 0,01 атомной доли примеси серебра вызывает увеличение удельного сопротивления меди на 0,002 мкОм·м. Как показывает эксперимент, при малом содержании примеси удельное сопротивление возрастает пропорционально концентрации примесных атомов. Это связано с ограничением длины свободного пробега электрона. В реальном проводнике эта величина определяется выражением

$$\frac{1}{\bar{l}} = \frac{1}{\bar{l}_T} + \frac{1}{\bar{l}_\Pi},$$

где  $\bar{l}_T$  и  $\bar{l}_\Pi$  – средние значения длин свободного пробега при рассеянии на тепловых колебаниях решётки и на примесях.

Рассматривая примесный атом в виде сферы с поперечным сечением рассеяния  $S_\Pi$ , для длины свободного пробега  $\bar{l}_\Pi$  запишем

$$\frac{1}{\bar{l}_\Pi} \approx N_\Pi S_\Pi,$$

где  $N_\Pi$  – число примесных атомов в единице объёма.

Различные примеси по-разному влияют на остаточное сопротивление металлических проводников. Эффективность примесного рассеяния определяется возмущающим потенциалом в решётке, значение которого тем выше, чем сильнее различаются валентности примесных атомов и металла – основы.

Помимо примесей некоторый вклад в остаточное сопротивление вносят собственные дефекты структуры – вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зёрен. Концентрация точечных дефектов экспоненциально

возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления. Кроме того, вакансии и междоузельные атомы легко возникают в материале при его облучении частицами высокой энергии. По измеренному значению сопротивления можно судить о степени радиационного повреждения решётки. Таким же образом можно проследить и за восстановлением (отжигом) облученного образца.

Большое влияние на удельное сопротивление металлов и сплавов оказывают искажения, вызываемые напряжённым состоянием. Степень этого влияния определяется характером напряжений. Например, при всестороннем сжатии у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решётки.

При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются. Это сопровождается усилением рассеяния электронов и возрастанием  $\rho$ . Влияние упругого растяжения или сжатия при условии пропускания тока вдоль действующей силы учитывается формулой:

$$\rho = \rho_0(1 \pm \varphi\sigma),$$

где  $\varphi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \sigma}$  – коэффициент удельного сопротивления по давлению;  $\sigma$  – механическое напряжение в сечении образца.

Знак плюс в выражении соответствует деформации при растяжении, а знак минус – при сжатии. Обычно коэффициент  $\varphi = (1-5)10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ .

*Пластическая деформация и наклёп* всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов. Однако это повышение даже при значительном наклёпе чистых металлов составляет единицы процентов.

Термическая закалка приводит к повышению  $\rho$ , что связано с искажениями решётки, появлением внутренних напряжений. При рекристаллизационном отжиге удельное сопротивление может быть снижено до первоначального значения в результате устранения дефектов и снятия напряжений.

## 2.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Идеальная решётка металла имеет строго периодический потенциал (рис. 2.2, *а*).

Если часть атомов меди беспорядочно замещена атомами другого элемента, то поле вблизи примесных атомов не такое, как вблизи собственных. Потенциал решётки становится непериодическим (рис. 2.2, *б*). Он нарушается беспорядочно распределёнными примесями, что приводит к рассеянию носителей и дополнительному электрическому сопротивлению. В сплавах примеси вызывают наиболее сильное нарушение периодичности потенциала решётки, чем тепловые колебания. Поэтому сопротивле-

ние сплава  $\rho_{\text{спл}}$  значительно больше сопротивления  $\rho$  чистых металлов и определяется в основном рассеянием носителей на примесях.

Как показал Нордгейм, подвижность для бинарных сплавов, обусловленная рассеянием их на нарушениях периодичности потенциала решётки, определяется следующим приближённым соотношением

$$\mu_{\text{спл}} \sim [p(1-p)]^{-1},$$

где  $p$  и  $1-p$  – относительные доли металлов, образующих сплав.

Подставим в выражение  $\sigma = qn\mu$  соотношение для подвижности сплава, учитывая, что  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ , получим выражение для удельного сопротивления для бинарного (двойного) сплава

$$\rho_{\text{спл}} = \beta[p(1-p)],$$

где  $\beta$  – коэффициент пропорциональности.

Функция  $p(1-p)$  имеет максимум при  $p = \frac{1}{2}$ , т.е. при равном содержании в сплаве обоих компонентов. Если сплавляемые металлы при определённом соотношении компонентов образуют соединение с упорядоченной внутренней структурой, то периодичность решётки восстанавливается (рис. 2.2, в) и сопротивление, обусловленное рассеянием на примесях, практически полностью исчезает.

Этот факт является подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твёрдых материалов является не столкновение свободных электронов с атомами решётки, а рассеяние их на дефектах решётки, вызывающих нарушение периодичности потенциала.

Идеально правильная, бездефектная решётка, имеющая строго периодический потенциал, не способна рассеивать свободные носители заряда и поэтому должна обладать нулевым сопротивлением. Это не явление сверхпроводимости, а естественное поведение всех абсолютно чистых металлов при предельно низких температурах, вытекающее из квантовой природы их электрического сопротивления.

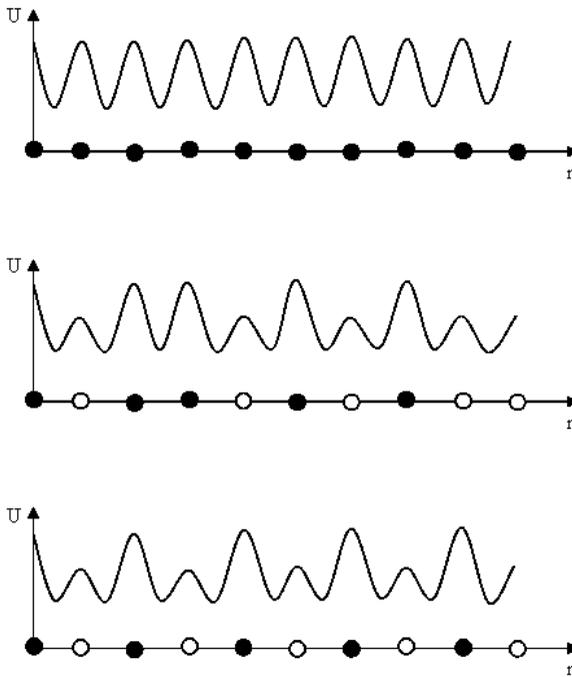
Сопротивление, определяемое рассеянием на примеси, не зависит от температуры и сохраняется при абсолютном нуле. Поэтому его называют остаточным сопротивлением  $\rho_{\text{ост}}$ .

При температуре, отличной от абсолютного нуля, к остаточному сопротивлению  $\rho_{\text{ост}}$  прибавляется сопротивление  $\rho_{\text{T}}$ , обусловленное рассеянием на тепловых колебаниях решётки, и общее сопротивление проводника

$$\rho = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{T}}.$$

Так как для сплавов  $\rho_{\text{ост}}$  обычно много больше  $\rho_{\text{T}}$ , то вплоть до высоких температур их удельное сопротивление меняется с температурой зна-

чительно слабее, чем у чистых металлов, и температурный коэффициент сопротивления сплавов, как правило, значительно ниже температурного коэффициента сопротивления чистых металлов.



**Рис. 2.2. Электропроводность сплавов:**

*a* – строго периодический потенциал идеальной решётки металла;  
*b* – нарушение периодичности потенциала решётки неравномерно распределёнными атомами примеси; *в* – периодичное распределение потенциала при равномерном распределении примеси

## 2.6. ПРОВОДИМОСТЬ ПРОВОДНИКОВ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников: плотность тока максимальна на поверхности и убывает по мере проникновения вглубь проводника. Это явление получило название поверхностного эффекта (скин-эффекта).

Неравномерное распределение тока объясняется действием магнитного поля того же проводника. Сцеплённый с проводом магнитный поток пропорционален току

$$\Phi = Li,$$

где  $L$  – индуктивность проводника.

Изменение магнитного потока вызывает появление эдс самоиндукции

$$\varepsilon_L = -L \frac{di}{dt}.$$

Если ток изменяется по синусоидальному закону  $i = I_m \sin \omega t$ , то индуцируемая эдс пропорциональна частоте

$$\varepsilon_L = -\omega LI_m \cos \omega t.$$

Эдс самоиндукции имеет направление, противоположное току в проводе и тормозит его изменение в соответствии с законом Ленца. При прохождении переменного тока переменное магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри его, причём по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся не в одинаковых условиях. Действительно, потокосцепление максимально для поверхностных слоёв проводника. Поэтому эдс самоиндукции максимальна в центре проводника и затухает в направлении к поверхности. Соответственно и плотность тока наиболее сильно ослабляется в центральных частях проводника и в меньшей степени у поверхности. С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как эдс самоиндукции пропорциональна частоте.

## 2.7. СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

Металлические плёнки широко используются в микроэлектронике в качестве межсоединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Электрические свойства тонких плёнок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств массивных проводниковых материалов. Одной из причин такого различия является разнообразие структурных характеристик тонких плёнок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме. При варьировании условий конденсации структура образующихся плёнок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфного) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя, получаемого эпитаксией. Другая причина изменения свойств материала в плёночном состоянии связана с проявлением размерных эффектов. В частности, в электропроводности размерный эффект возникает в том случае, когда толщина плёнки соизмерима с длиной свободного пробега электронов. В этом случае удельное сопротивление проводника зависит от толщины плёнки. Согласно правилу Маттиссена, сопротивление тонкого проводника складывается из удельного сопротивления, связанного с рассеянием в объёме и удельного сопротивления, связанного с рассеянием на поверхности плёнки

$$\rho = \rho_B + \rho_S.$$

Поскольку характер зарождения и роста плёнок зависит от условий их получения (даже при одинаковых способах получения существует множество случайных факторов), на практике трудно получить точное совпадение значений удельного сопротивления плёнок при одинаковой толщине. Поэтому при сравнении проводящих свойств тонких плёнок пользуются параметром *сопротивление квадрата*  $R$  (или сопротивление на безразмерный квадрат, или удельное поверхностное сопротивление), численно равным сопротивлению участка плёнки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки:  $R = \rho_\delta / \delta$ , где  $\rho_\delta$  – сопротивление, учитывающее размерный эффект и  $\delta$  – толщина плёнки.

Подбором толщины плёнки можно изменять  $R$  независимо от удельного сопротивления.

Сопротивление тонкоплёночного резистора можно рассчитать по формуле

$$R = R \ l/d,$$

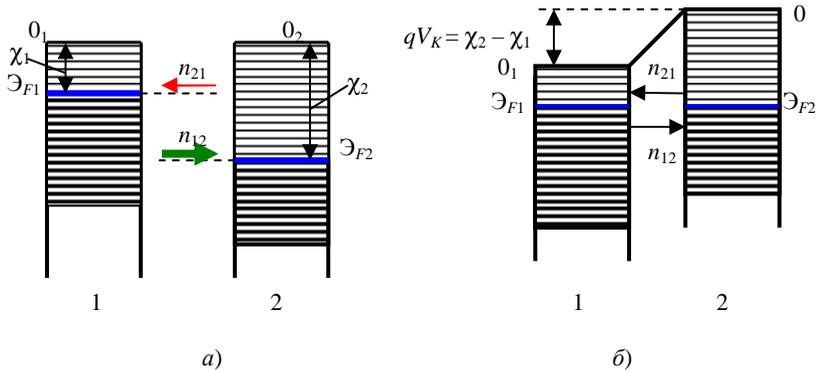
где  $l$  и  $d$  – длина и ширина резистора.

Для изготовления тонкоплёночных резисторов обычно требуются плёнки с поверхностным сопротивлением 500 – 1000 Ом/квadrat. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Плёночные резисторы из чистых металлов имеют то преимущество, что они постоянны по составу и поэтому легче обеспечивается однородность их структуры. А это приводит к повышенной стабильности электрических параметров.

## 2.8. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рассмотрим процессы, происходящие при сближении и контакте двух металлических проводников, энергетические схемы которых показаны на рис. 2.3, *a*. В изолированном состоянии электронный газ в этих проводниках характеризуется химическими потенциалами (уровнями Ферми)  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  и работами выхода  $\chi_1$  и  $\chi_2$ . В контакте между проводниками возможен обмен электронами. Из рис. 2.3, *a* видно, что в зоне проводимости проводника 2 заняты все состояния вплоть до уровня Ферми  $\mathcal{E}_2$ . Против этих состояний располагаются занятые уровни зоны проводимости проводника 1. Поэтому при абсолютном нуле электроны из проводника 2 не могут перейти в проводник 1. При температуре, отличной от 0 К, электроны проводника 2, термически возбуждённые на уровни, расположенные выше  $\mathcal{E}_1$ , могут переходить в проводник 1, но число таких электронов при обычных температурах невелико и поток  $n_{21}$  будет слабым.

Иная картина складывается для проводника  $1$ . В нём зона проводимости так же укомплектована до уровня Ферми  $\mathcal{E}_1$ , но вследствие меньшей работы выхода ( $\chi_1 < \chi_2$ ) против занятых состояний этого проводника, располагающихся выше уровня Ферми  $\mathcal{E}_2$ , размещаются свободные уровни зоны проводимости проводника  $2$ . Поэтому при наличии контакта (даже при абсолютном нуле) электроны с занятых уровней проводника  $1$  будут переходить на свободные уровни проводника  $2$ , образуя поток  $n_{12}$ , на первых порах значительно превосходящий поток  $n_{21}$ .



**Рис. 2.3. Возникновение контактной разности потенциалов между двумя металлами**

Теперь рассмотрим, как происходит установление равновесия между проводниками.

Проводник  $1$ , теряя электроны, заряжается положительно, проводник  $2$ , приобретая избыточные электроны, заряжается отрицательно. Возникновение этих зарядов вызывает смещение друг относительно друга энергетических уровней проводников  $1$  и  $2$ . В проводнике  $1$ , заряженном положительно, все уровни опускаются вниз, а в проводнике  $2$ , заряженном отрицательно, все уровни поднимаются вверх относительно своих положений в незаряженном состоянии этих проводников (рис. 2.3, б). Это легко понять из следующих простых рассуждений. Для перевода электрона, например, с нулевого уровня  $0_1$  металла  $1$  на нулевой уровень  $0_2$  металла  $2$ , находящегося под отрицательным потенциалом  $-V$ , относительно металла  $1$  необходимо совершить работу, численно равную  $qV$ . Эта работа переходит в потенциальную энергию электрона. Поэтому потенциальная энергия электрона, находящегося на нулевом уровне отрицательно заряженного проводника, будет на  $\Delta U = qV$  больше потенциальной энергии электрона, расположенного на нулевом уровне положительно заряженного

проводника. А это и означает, что нулевой уровень проводника 2 располагается на  $\Delta U = qV$  выше нулевого уровня положительно заряженного проводника.

Подобное смещение претерпевают все энергетические уровни проводников 1 и 2, в том числе и уровни Ферми  $\mathcal{E}_{F1}$  и  $\mathcal{E}_{F2}$ .

Как только непрерывно понижающийся уровень Ферми проводника 1 ( $\mathcal{E}_{F1}$ ) и непрерывно повышающийся уровень Ферми проводника 2 ( $\mathcal{E}_{F2}$ ) оказываются на одной высоте, причина, вызывавшая преимущественное протекание электронов из проводника 1 в проводник 2, исчезает, так как протит заполненных уровней проводника 1 располагаются теперь заполненные с той же степенью заселённости уровни проводника 2. Между проводниками устанавливается равновесие, которому отвечает равновесная разность потенциалов между ними, равная

$$V_K = \frac{1}{q}(\chi_2 - \chi_1).$$

Её называют *контактной разностью потенциалов*, определяемой разностью работ выхода электронов из контактирующих проводников. По абсолютному значению  $V_K$  колеблется от десятых долей до единиц вольт. Из рис. 2.3, б следует, что контактная разность потенциалов создаёт для электронов, переходящих в проводник с большей работой выхода, потенциальный барьер высотой  $qV_K$ .

## 2.9. ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

В 1823 г. Т. Зеебек установил, что в цепи, состоящей из двух разнородных проводников 1 и 2, возникает электродвижущая сила  $V_T$ , если контакты этих проводников А и В поддерживаются при различных температурах  $T_{\text{гор}}$  и  $T_{\text{хол}}$  (рис. 2.4). Эта ЭДС называется *термоэлектродвижущей силой*. Экспериментально доказано, что в относительно нешироком диапазоне температур она пропорционально разности температур контактов А и В:

$$V_T = \alpha(T_{\text{г}} - T_{\text{х}}),$$

где  $\alpha = dV_T / dT$  – коэффициент пропорциональности, называемый *дифференциальной* или *удельной* термо-ЭДС. Он зависит от природы соприкасающихся проводников и от температуры.

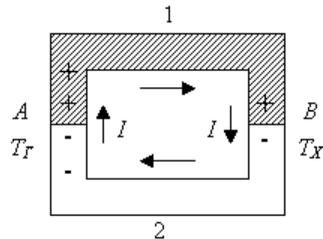


Рис. 2.4. Термоэлектродвижущая сила в цепи из двух разнородных проводников

Существует два основных источника возникновения термо-ЭДС: изменение контактной разности потенциалов с температурой (контактная составляющая  $V_K$ ) и образование направленного потока носителей в проводнике при наличии градиента температуры (объёмная составляющая  $V_{\text{об}}$ ).

## 2.10. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. На рис. 2.5 показана возможная схема классификации проводников, в основу построения которой легли классифицирующие признаки – состав, свойство и техническое назначение.

## 2.11. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более  $10^{-7}$  Ом·м. Наиболее распространёнными из них являются медь и алюминий.

### **Медь**

К преимуществам использования меди в качестве материала для проводников относятся:

- малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- достаточно высокая механическая прочность;
- удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии (интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах);
- хорошая обрабатываемость – прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку с толщиной до тысячных долей миллиметра;
- относительная лёгкость пайки и сварки.

После получения медь, предназначенную для электротехнических целей, подвергают электролитической очистке.

Методом холодной протяжки получают твёрдотянутую медь (маркируется МТ), которая в результате наклёпа имеет высокий предел прочности при растяжении.

После отжига медь получается мягкая (маркируется ММ), с меньшей прочностью, с большим коэффициентом удлинения и более высокой удельной проводимостью.

Стандартная медь в отожжённом состоянии при  $20^\circ\text{C}$  имеет удельное сопротивление  $1,7241 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

**Марки меди.** В качестве проводникового материала используют медь марок М1 и М0, отличающихся друг от друга содержанием примесей.

Медь марки М1 содержит 99,90% основного металла, причём на долю кислорода должно приходиться не более 0,08%. При повышенном содержании кислорода заметно ухудшаются механические и технологические свойства меди, затрудняется пайка и лужение.

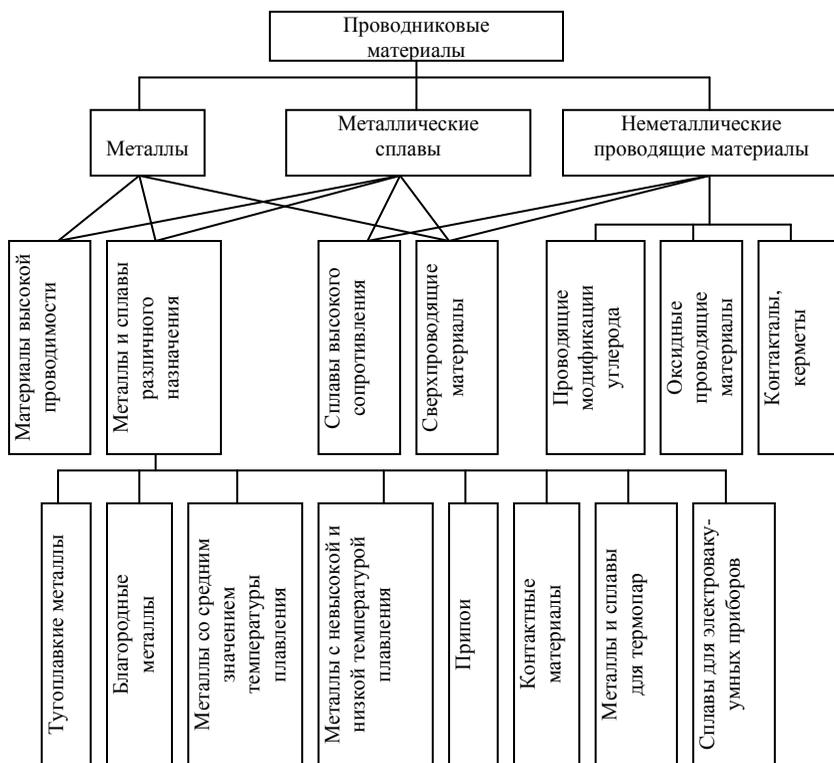


Рис. 2.5. Классификация проводниковых материалов

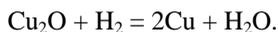
Лучшими механическими свойствами обладает медь марки М0 (99,95% основного металла, кислорода не свыше 0,02%). Из меди М0 может быть изготовлена наиболее тонкая проволока.

**Специальные сорта меди.** В электровакуумной технике применяют специальные сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа *СО*. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает в реакцию с закисью углерода и удаляется в виде углекислого газа. Эта медь содержит 99,97% основного металла. Ещё более чистой является вакуумная медь, выплавленная в вакуумных индукционных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка  $10^{-3}$  Па. Она содержит 99,99% основного металла. Свободная от кислорода медь по механической прочности и электрической проводимости мало отличается от электролитической меди, переплавленной обычным способом. Её существенное преимущество – высокая пластичность.

**Свойства меди.** Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей. Так, при содержании в меди 0,5% примеси Zn, Cd или Ag удельная проводимость её снижается на 5%. При том же содержании Ni, Sn или Al удельная проводимость меди падает на 25 – 40%. Ещё более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si или P, снижающие её удельную проводимость на 55% и более. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твёрдость меди как в холоднотянутом, так и отожжённом состояниях.

Недостатком меди является её подверженность атмосферной коррозии с образованием окисных и сульфидных плёнок. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании, однако прочность сцепления окисной плёнки с металлом невелика. Вследствие окисления медь не пригодна для слаботочных контактов. Металлическое отслаивание и термическое разложение окисной плёнки вызывает повышенный износ медных контактов при больших токах.

Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. После водородного отжига твёрдость меди может уменьшиться в несколько раз. Разрушительное действие водорода сказывается особенно сильно в присутствии кислорода в технической меди в виде закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Водород, легко проникая вглубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию:



Давление образующегося в металле водяного пара, из-за незначительной скорости его диффузии, может достигать нескольких тысяч атмосфер. Это приводит к образованию микротрещин, нарушающих вакуумную плотность материала и придающих ему хрупкость и ломкость. В производстве это явление называют «водородной болезнью». В меди, содержащей менее 0,001% кислорода, «водородной болезни» практически нет.

**Применение меди.** Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальванотехнике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твёрдую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твёрдость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления изолированных проводов. Если требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов).

Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осаждённых на подложки плёнок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

## Алюминий

Вторым по значению после меди проводниковым материалом является алюминий. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди.

Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность (в три раза меньше прочности меди).

**Марки алюминия.** Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5% примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожжённая при температуре  $350 \pm 20$  °С проволока обладает удельным сопротивлением при 20 °С не более  $2,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03% примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001%. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать  $4 \cdot 10^{-12}$  Ом·м.

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия. Примеси, не образующие твёрдых растворов с алюминием, мало влияют на электрическую проводимость, а примеси, образующие твёрдый раствор, заметно снижают её. Закалка увеличивает сопротивление алюминия в присутствии тех примесей, которые увеличивают свою растворимость при нагревании.

При температуре жидкого азота алюминий по значению удельного сопротивления почти сравнивается с медью, а при ещё более низких температурах становится даже лучше её. Поэтому перспективно использование алюминия в качестве криопроводника.

**Поверхность алюминия.** Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой плёнкой оксида с большим электрическим сопротивлением. Эта плёнка предохраняет алюминий от коррозии, но создаёт большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припои, а в микротехнологии – ультразвуковую сварку. Более толстый слой оксида, который выдерживает сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия. Оксидная изоляция очень прочна: слой толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0,04 мм – около 250 В.

Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной междувитковой и междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции является её ограниченная гибкость (особенно при большой толщине) и заметная гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой нагревостойкости, её покрывают лаком).

На практике большое значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением ЭДС. Полярность этой пары такова, что ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть защищены от влаги (покрыты лаком и т.п.).

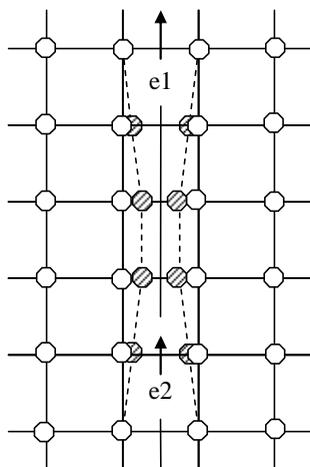
В интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений широко используют плёнки алюминия. Нанесение плёнок на кремниевые подложки обычно производят методами испарения и конденсации в вакууме. Преимущества алюминия как контактного материала состоят в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и слою изоляции из  $\text{SiO}_2$ , широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии, обеспечивает хороший омический контакт с кремнием.

## 2.12. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками с критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удаётся. Ещё 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др.

Явление сверхпроводимости возникает в тех случаях, когда электроны проводимости (находящиеся вблизи уровня Ферми) притягиваются друг к другу. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы отталкивания между электронами. Притягивающиеся друг к другу электроны образуют пары, называемые *куперовскими*. Образование куперовских пар проиллюстрировано на рис. 2.6.

Электрон, пролетая между положительными ионами решётки, электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. В окрестности траектории движения электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся за первым, притягивается этим положительным зарядом повышенной плотности. В результате за счёт взаимодействия с решёткой между электронами 1 и 2 возникает притяжение – образуется куперовская пара. Поскольку силы притяжения невелики, эти парные образования постоянно распадаются и образуются снова.



**Рис. 2.6.** Схема образования электронных пар в сверхпроводнике

Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками при нормальных условиях. К ним относятся золото, медь, серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решёткой. Такое слабое взаимодействие не создаёт вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество известных на данный момент сверхпроводников составляет около 2000.

**Магнитные свойства сверхпроводников.** Важнейшая особенность сверхпроводников состоит в том, что внешнее магнитное поле совершенно не проникает в толщу образца, затухая в тончайшем слое. Силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Глубина, на которую проникает магнитное поле, обычно составляет  $10^{-7} - 10^{-8}$  м. Таким образом, сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью  $\mu = 0$ . Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен так сильно, что можно удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля.

Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряжённость магнитного поля превысит некоторое критическое значение.

**Применение сверхпроводников.** Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей.

Широкие перспективы применения сверхпроводников в измерительной технике. Сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации.

### 2.13. СПЛАВЫ ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР

**Сплавы высокого сопротивления.** Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения  $\rho$  в нормальных условиях составляют не менее  $3 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревателей. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространёнными в практике являются сплавы на медной основе – манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

*Манганин* – сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов (состав и свойства приведены в табл. 2.1). Манганин имеет желтоватый оттенок, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм.

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

*Константан* – сплав меди и никеля (табл. 2.1). Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400...450 °С.

При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется плёнка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки требуется быстрый (не

более 3 с) нагрев до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

*Хромоникелевые сплавы (нихромы)* (табл. 2.1) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т.д.

## 2.1. Основные свойства сплавов высокого сопротивления

Сплав	Удельное сопротивление, мкОм·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_p \cdot 10^6, K^{-1}$	Предельная рабочая температура, °С
Манганин (80% Cu, 12% Mn, 2% Ni)	0,42...0,48	5...30	100...200
Константан (60% Cu, 40% Ni)	0,48...0,52	-(5...25)	450...500
Хромоникелевые сплавы			
X15Н60 (55 – 61% Ni, 15 – 18% Cr, 1,5% Mn, остальное – Fe)	1,0...1,2	100...200	1000
X20Н80 (75 – 78% Ni, 20 – 23% Cr, 1,5% Mn, остальное – Fe)	1,0...1,1	100...200	1100

Высокая жаростойкость нихрома объясняется стойкостью этого сплава к окислению на воздухе при высоких температурах. Стойкость при высоких температурах на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных плёнок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от сплава.

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделывать спирали в твёрдую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Окисные плёнки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

**Сплавы для терморпар.** В силу простоты изготовления большинство терморпар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют: копель (56% Cu и 44% Ni); алюмель (95% Ni, остальные – Al, Si и Mn); хромель (90% Ni и 10% Cr); платинородий (90% Pt и 10% Rh).

Термопары можно использовать для измерения следующих температур: платинородий – платина до 1600 °С; медь – константан и медь – копель до 350 °С; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600 °С; хромель – алюмель до 900 – 1000 °С.

Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-ЭДС при данной разности температур имеет термопара хромель – копель.

## 2.14. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

### Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления более 1700 °С. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять только в качестве нагревательных элементов, работающих в вакууме или защитной среде.

Основные применяемые тугоплавкие металлы – это вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, рений.

### Благородные металлы

Кроме тривиальных золота, серебра и платины, существуют ещё пять менее известных благородных металлов. Они носят название платиновых, потому что вместе с платиной входят в восьмую группу периодической системы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий.

Названием «благородных» эти металлы обязаны своему «аристократическому характеру»: они гораздо реже, чем остальные металлы, вступают в химические реакции и образуют соединения. Именно поэтому они встречаются в природе почти исключительно в самородном, более менее чистом виде.

В электронной технике **золото** используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких плёнок алюминия и золота ненадежны.

**Серебро** от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением. Применяется широко для изготовления контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоёмкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек.

Недостатком серебра является склонность к образованию непроводящих тёмных плёнок сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  в результате взаимодействия с сероводородом, присутствующим в атмосфере.

**Платина** в отличие от серебра не образует сернистых плёнок, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление.

Платину применяют для изготовления термопар в паре со сплавом платинородий, рассчитанных на рабочие температуры до 1600 °С.

Вследствие малой твёрдости платина редко используется для контактов в чистом виде. В электротехнике сплавы платины применяют в качестве материалов, обеспечивающих высокую надёжность и точность срабатывания различных переключающих устройств.

Наиболее распространёнными являются сплавы платины с иридием, но они очень дороги и применяются, когда необходимо обеспечить высокую надёжность контактов.

Платиновые металлы редко применяются в чистом виде.

**Палладий** – по свойствам близок к платине и часто служит заменителем платины, так как дешевле её в 4–5 раз.

**Родий**, как и палладий, служит преимущественно для легирования платиновых сплавов. Из родиевой ленты изготавливают электронагреватели с рабочей температурой 1800 °С.

#### **Металлы со средним значением температуры плавления**

Из металлов со средним значением температуры плавления рассмотрим наиболее часто применяемые в электронной технике – железо, никель и кобальт. При любом применении их в аппаратуре и приборах следует иметь в виду, что они ферромагнитны. Кроме того, они обладают повышенным температурным коэффициентом удельного сопротивления. Очень важное практическое значение имеют сплавы рассматриваемых металлов.

#### **Припой**

Припои представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке.

Припои принято делить на две группы – *мягкие* и *твёрдые*. К мягким относятся припои с температурой плавления до 300 °С, к твёрдым – выше 300 °С. Кроме того, припои существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16...100 МПа, твёрдые – 100...500 МПа.

Выбирают припои с учётом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности соединения и удельного сопротивления.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы (ПОС) с содержанием олова от 10 (ПОС – 10) до 90% (ПОС – 90), остальное свинец.

Наиболее распространёнными твёрдыми припоями являются медноцинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр) с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надёжной пайки называют *флюсами*. Они должны:

- растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов;
- защищать в процессе пайки поверхности от окисления (в том числе и припой);
- уменьшать поверхностное натяжение припоя;
- улучшать растекаемость и смачиваемость припоем соединяемых частей.

## 2.15. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

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

**Углеродистые материалы.** Среди твёрдых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил графит – одна из форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость, лёгкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

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

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики.

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают контактолы и керметы.

*Контактолы*, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие или пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества в них ис-

пользуют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические и др.). Токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т.д.).

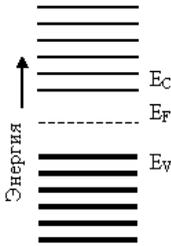
*Керметами* называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкоплёночных резисторов.

**Проводящие материалы на основе окислов.** Подавляющее большинство чистых окислов металлов в нормальных условиях являются хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счёт образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость окислов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес в этом плане представляет двуокись олова. Тонкие слои двуокиси олова обладают высокой оптической прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра. Сочетание высокой электропроводности и оптической прозрачности позволяет использовать двуокись в качестве прозрачных проводящих слоёв.

Кроме двуокиси олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают плёнки окиси индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Они имеют аналогичное применение.

### 3. ПОЛУПРОВОДНИКИ И ИХ СВОЙСТВА

К полупроводникам относятся материалы с электронно-дырочной проводимостью, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. Основной особенностью полупроводников является значительная зависимость их свойств от различных внешних факторов: температуры, освещения, электрического и магнитного полей, внешнего давления и т.д. В отличие от металлов полупроводники в широком диапазоне температур имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. В энергетических спектрах полупроводников имеется область запрещённых энергий, в которой не может быть электронных состояний. Разрешённые состояния образуют разрешённые энергетические зоны выше и ниже области запрещённых энергий. Верхнюю из разрешённых зон, полностью заполненную электронами при абсолютном нуле, называют валентной зоной. За ней следует запрещённая зона, а следующая разрешённая зона – зона проводимости. Она пуста при абсолютном нуле и имеет электроны проводимости (частично заполнена) при температуре, отличной от нуля. Упрощённая энергетическая диаграмма полупроводника изображена на рис. 3.1.



**Рис. 3.1. Энергетические зоны собственного полупроводника**

зависит не только величина проводимости, но и характер её температурной зависимости.

### 3.1. СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ОСНОВНЫЕ И НЕОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА

**Собственные** полупроводники – это полупроводники, в которых можно пренебречь влиянием примесей на электропроводность при данной температуре ввиду их малого количества. В них отсутствуют легирующие элементы, которые вводят на этапе выращивания кристалла для обеспечения нужной величины удельного сопротивления.

При температурах, отличных от нуля, некоторые из электронов за счёт тепловых флуктуаций преодолевают потенциальный барьер и оказываются в зоне проводимости. В собственном полупроводнике при переходе электрона в зону проводимости в валентной зоне образуется дырка – положительный заряд, по модулю равный заряду электрона. Благодаря существованию дырок электроны валентной зоны тоже принимают участие в процессе электропроводности за счёт перехода по дыркам на более высокие разрешённые уровни валентной зоны. Таким образом, в этой зоне дырки движутся навстречу электронам, неся положительный заряд и обладая некоторой эффективной массой.

Чем выше температура и меньше ширина запрещённой зоны, тем выше скорость тепловой генерации носителей заряда – электронов и дырок. Одновременно с генерацией в полупроводнике происходит противоположный процесс – рекомбинация, т.е. возвращение электрона в валентную зону и исчезновение пары свободного электрона и дырки.

**Примесные полупроводники** или легированные – это полупроводники, содержащие донорные или акцепторные атомы или стехиометрически избыточные атомы в количестве, сравнимом с количеством собственных носителей заряда. Количеством примесей в полупроводниках и поло-

В собственном полупроводнике уровень Ферми  $E_F$  находится в середине запрещённой зоны ( $E_C$  – дно зоны проводимости,  $E_V$  – потолок валентной зоны) между  $E_C$  и  $E_V$  находится запрещённая зона. В отличие от металлов, где свободные электроны существуют всегда, в полупроводниках электроны, чтобы стать свободными, должны преодолеть запрещённую зону и попасть в зону проводимости.

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах. От наличия примеси

жением примесных уровней в запрещённой зоне существенно определяются кинетические явления в полупроводниках, в том числе величина и тип проводимости, а также оптические свойства полупроводниковых материалов.

**Примеси в полупроводниках** – это инородные атомы, растворённые в полупроводниках. Примеси в полупроводниках либо замещают в кристаллической решётке атомы основного вещества, образуя твёрдые растворы замещения, либо располагаются в междоузлиях, образуя твёрдые растворы внедрения.

Следует различать остаточные примеси, которые не были удалены из полупроводника при очистке или случайно были введены в полупроводниковый материал при последующих технологических операциях, и легирующие примеси, намеренно вводимые в заданных количествах в полупроводник при легировании как в процессе приготовления поликристаллической шихты или выращивания монокристалла, так и в процессе изготовления p-n-переходов с целью придания всему материалу или определённым его участкам требуемых электрофизических свойств (например, определённой величины и типа проводимости). Введение легирующих примесей может обеспечивать воспроизводимые результаты только в том случае, если их концентрация в полупроводнике (которая должна быть ниже их предела растворимости при температурах, близких к комнатной) значительно выше концентрации остаточных примесей. Примеси в соответствии с их воздействием на физические свойства полупроводника могут находиться в электрически активном и электрически неактивном состояниях (в зависимости от условий введения и обработки). Электрически активные примеси могут быть однозначно активными, т.е. проявлять себя либо как доноры, либо как акцепторы, или амфотерно-активными: часть примесных атомов может проявлять донорные свойства, а другая – акцепторные.

Электрическая активность примеси характеризуется в основном числом и распределением связей атома примеси с соседними атомами полупроводника. Например, в полупроводниковых кристаллах со структурой типа алмаза (алмаз, Si, Ge) акцепторами являются элементы III группы периодической системы Менделеева (атомы которых устанавливают связь только с тремя из четырёх окружающих их атомов и вызывают появление дырки), а донорами – элементы V гр. (у которых после установления связей со всеми четырьмя соседними атомами остаётся один свободный электрон). Энергия ионизации примесных атомов III и V групп в Si и Ge близки к 0,01 эВ, поэтому при комнатных температурах такие примеси почти полностью ионизированы. При малых концентрациях примеси создают локализованные энергетические уровни, расположенные в запрещённой зоне (примесные уровни). В зависимости от того, мало или сравнимо с шириной запрещённой зоны расстояние от примесного уровня до бли-

жайшей разрешённой зоны, различают мелкие и глубокие примесные уровни. При больших концентрациях уровни сливаются, образуя примесные зоны, примыкающие к разрешённым зонам (такие полупроводники называются сильнолегированными). При изготовлении полупроводниковых приборов для создания р-п-переходов нужной конфигурации иногда приходится локально перекомпенсировать примесь одного типа (например, акцепторную) примесью другого типа (донорной), чтобы создать слой материала требуемого типа проводимости.

К группе электрически неактивных примесей (при определённых условиях, например при комнатной температуре) относятся атомы тех групп периодической системы, которые для данного полупроводника не являются однозначно легирующими примесями. Эти примеси в полупроводнике создают в запрещённой зоне два (иногда и более) глубоких примесных уровня. Их иногда намеренно вводят в полупроводник для придания ему особых свойств, например резкого уменьшения времени жизни неосновных носителей заряда. Примеси такого типа создают глубокие уровни, которые часто являются эффективными центрами захвата и рекомбинации носителей заряда. В некоторых случаях, например при изготовлении полупроводниковых кристаллофосфоров, осуществляется легирование примесями, создающими глубокие уровни, и необходимая излучательная рекомбинация происходит между краем одной из разрешённых зон и глубоким уровнем или между двумя примесными уровнями, один из которых глубокий.

В полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$  или  $A^{II}B^{VI}$  однозначно активными акцепторами являются атомы элементов, имеющие степень окисления на единицу меньше, чем компонент А или В, а донорами – атомы элементов, имеющие степень окисления на единицу больше, чем А или В. Например, в GaAs акцепторами служат атомы элементов II группы, а донорами – атомы элементов VI группы, атомы элементов IV группы – амфотерно активные примеси: атом Ge, замещающий атом Ga, – донор, а замещающий атом As, – акцептор.

В полупроводниковых соединениях роль примеси могут играть избыточные по отношению к стехиометрическому составу атомы компонентов самого соединения, т.е. точечные дефекты.

В любом полупроводниковом кристалле, очищенном до практически возможного предела, всегда имеются как остаточные примеси, так и термически равновесные (и неравновесные) точечные дефекты. Поскольку все примесные атомы и точечные дефекты склонны к ионизации, в полупроводниках устанавливаются сложные взаимодействия между всеми заряженными дефектами и носителями зарядов.

**Пробой в полупроводниках** – явление резкого возрастания электрического тока через полупроводниковый образец при малом изменении приложенной к образцу разности потенциалов, приводящее к необрати-

тому тепловому разрушению образца или какого-либо его участка. Характер такого пробоя связан с экспоненциальным ростом в полупроводнике концентрации свободных носителей заряда при увеличении температуры: локальный разогрев участка полупроводника сопровождается увеличением концентрации носителей заряда и локальной плотности тока, что ведёт к дальнейшему повышению температуры этого участка и т.д.

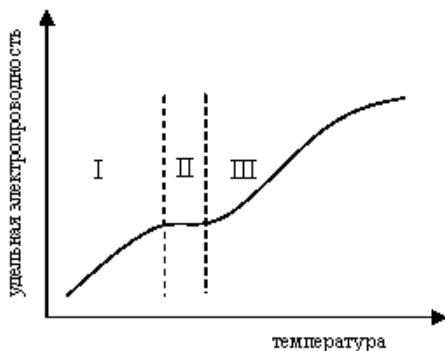
**Удельная электропроводность** полупроводника сильно зависит от концентрации носителей заряда и выражается зависимостью

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p),$$

где  $n$  и  $p$  – концентрации электронов и дырок, соответственно;  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижности электронов и дырок, соответственно.

Концентрация носителей заряда положительно зависит от температуры. Следовательно, и удельная электропроводность полупроводника зависит от температуры. Температурная зависимость удельной электропроводности схематично легированного полупроводника (не в масштабе) показана на рис. 3.2.

Участок I графика соответствует термогенерации неосновных носителей заряда от примесных атомов, так как они ионизируются при меньших температурах, чем собственные атомы. На участке II все примесные атомы ионизированы, а ионизация собственных атомов ещё не началась, поэтому нет роста электропроводности. На участке III происходит ионизация собственных атомов полупроводника и рост концентрации основных носителей заряда, что приводит к дальнейшему росту удельной электропроводности.



**Рис. 3.2. Температурная зависимость удельной электропроводности легированного полупроводника:**

I – участок примесной проводимости; II – отсутствия термогенерации;  
III – примесной и собственной проводимости

При увеличении температуры изменяется и подвижность носителей, которая уменьшается в результате увеличения рассеяния на тепловых колебаниях решётки. Но изменение подвижности незначительно по сравнению с изменением концентрации носителей, и поэтому она не играет практически роли в изменении удельной электропроводности при нагревании и охлаждении.

## 4. ДИЭЛЕКТРИКИ. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И СВОЙСТВА

### 4.1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*Поляризацией* называют состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объёма.

Различают поляризацию, возникающую под действием внешнего электрического поля, и спонтанную, существующую в отсутствие поля. Поляризация в некоторых случаях возникает и под действием механических напряжений.

Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле характеризуется относительной *диэлектрической проницаемостью*

$$\varepsilon = C_d / C_0,$$

где  $C_d$  – ёмкость конденсатора с данным диэлектриком;  $C_0$  – ёмкость того же конденсатора в вакууме.

Абсолютную диэлектрическую проницаемость диэлектрика следует определять как произведение

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{диэл}},$$

где  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума).

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряжённость поля внутри вещества. Количественной характеристикой поляризации служит *поляризованность* диэлектрика. Поляризованностью  $P$  называют векторную физическую величину, равную отношению электрического момента  $dP$  элемента диэлектрика к объёму  $dV$  этого элемента и выражаемую в Кл/м<sup>2</sup>

$$P = \frac{dp}{dV}.$$

Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов. Для большинства диэлектриков в слабых электрических полях поляризованность пропорциональна напряжённости поля

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

где  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость.

В изотропных диэлектриках направления векторов  $P$  и  $E$  совпадают. В сильных электрических полях нарушается линейная зависимость между поляризованностью и напряжённостью поля.

#### 4.2. ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

**Электронная поляризация** представляет собой деформацию и упругое смещение электронных облаков атомов и ионов. На рис. 4.1 показана схема атомов в отсутствии и при наличии электрического поля. Время установления электронной поляризации ничтожно мало (около  $10^{-15}$  с). Поэтому электронная поляризация проявляется при всех частотах, вплоть до  $10^{14} - 10^{16}$  Гц.

Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков. Поляризуемость частиц при электронной поляризации не зависит от температуры, а диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  уменьшается с повышением температуры в связи с расширением и уменьшением числа частиц в единице объёма.

**Ионная поляризация** характерна для твёрдых тел с ионным строением и обусловлено смещением ионов на расстояния, меньшие периода решётки. На рис. 4.2 показана ионная поляризация кристалла каменной соли, где смещаются ионы натрия по направлению электрического поля и ионы хлора – против направления поля.

Смещению ионов под действием поля препятствуют упругие силы химической связи. Смещение двух разноимённо заряженных ионов приводит к появлению элементарного электрического момента. Сумма всех таких элементарных моментов, приходящихся на единицу объёма, определяет ионный вклад в поляризованность диэлектрика.

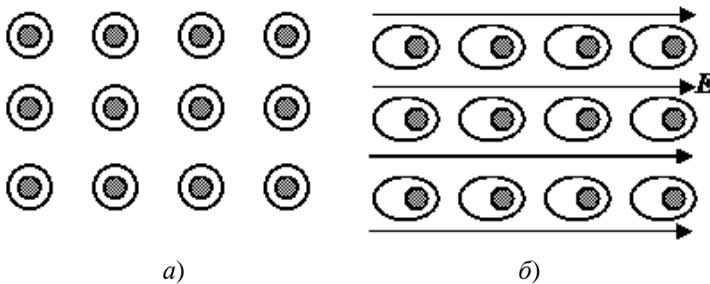
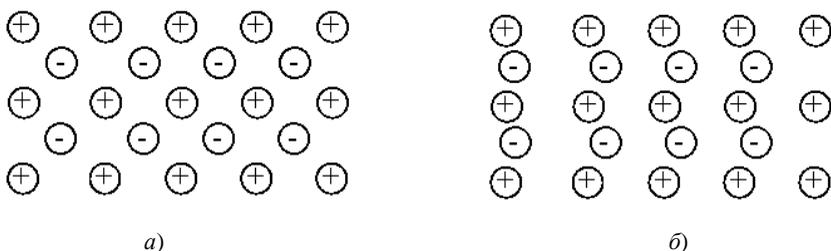


Рис. 4.1. Атомы:

$a$  – в отсутствии электрического поля;  $b$  – при наложении поля



**Рис. 4.2. Ионная решётка каменной соли:**

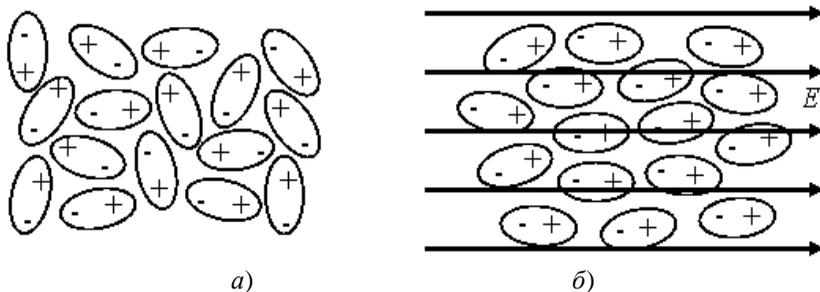
*a* – в отсутствии электрического поля; *б* – смещение ионов при воздействии поля

С повышением температуры расстояния между ионами вследствие теплового расширения материала увеличиваются. В большинстве случаев это сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием поляризованности диэлектрика. Время установления ионной поляризации – порядка  $10^{-13}$  с.

**Дипольно-релаксационная поляризация** отличается от электронной и ионной тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, частично ориентируются под действием поля (рис. 4.3), что и является причиной поляризации.

Дипольно-релаксационная поляризация возможна, если молекулярные силы не мешают диполям ориентироваться вдоль электрического поля. С увеличением температуры молекулярные силы ослабевают, что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля.

Поворот диполей в направлении поля в вязкой среде требует преодоления некоторого сопротивления, а потому дипольно-релаксационная поляри-



**Рис. 4.3. Расположение дипольных молекул:**

*a* – без поля; *б* – при наложении электрического поля

зация связана с потерями энергии и нагревом диэлектрика. В вязких жидкостях сопротивление поворотам молекул настолько велико, что в высокочастотных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, и дипольно-релаксационная поляризация уменьшается с увеличением частоты приложенного напряжения.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным жидкостям; этот вид поляризации может наблюдаться также и в твёрдых полярных органических веществах.

**Ионно-релаксационная поляризация** наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковкой ионов, например в неорганических стёклах, и в некоторых кристаллических веществах.

В этом случае слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля среди хаотических тепловых перебросов получают избыточные перебросы в направлении поля и смещаются на расстояния, превышающие постоянную решётки. После снятия электрического поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия, т.е. этот механизм можно отнести к релаксационной поляризации.

#### 4.3. СВЯЗЬ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Значение относительной диэлектрической проницаемости вещества характеризуется степенью его поляризуемости, поэтому, в первую очередь, определяется механизмами поляризации. Однако величина  $\epsilon$  в большей мере зависит и от агрегатного состояния вещества, так как при переходах из одного состояния в другое существенно меняются плотность вещества, его вязкость и изотропность.

**Диэлектрическая проницаемость газов.** Газообразные вещества характеризуются весьма малыми плотностями вследствие больших расстояний между молекулами. Благодаря этому поляризация всех газов незначительна и относительная диэлектрическая проницаемость их близка к единице. Диэлектрическая проницаемость различных газов тем больше, чем больше молекула газа.

У воздуха в нормальных условиях относительная диэлектрическая проницаемость равна 1,0006.

**Диэлектрическая проницаемость жидких диэлектриков.** Жидкие диэлектрики могут состоять из неполярных или полярных молекул.

Значение относительной диэлектрической проницаемости неполярных жидкостей определяется электронной поляризацией, поэтому оно

невелико, близко к значению квадрата показателя преломления света  $\epsilon \approx n^2$  и обычно не превышает 2,5.

Зависимость диэлектрической проницаемости неполярной жидкости от температуры связана с уменьшением числа молекул в единице объёма, т.е. с уменьшением плотности.

Поляризация жидкостей, содержащих дипольные молекулы, определяется одновременно электронной и дипольно-релаксационной составляющими. Такие жидкости обладают тем большей диэлектрической проницаемостью, чем больше значение электрического момента диполей и чем больше число молекул в единице объёма.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в случае полярных жидкостей имеет более сложный характер, чем в случае неполярных. Значительное влияние на величину  $\epsilon$  полярной жидкости оказывает частота. Пока частота настолько мала, что диполи успевают следовать за изменением поля,  $\epsilon$  велика и близка к значению, определённому при постоянном напряжении. Когда же частота становится настолько большой, что молекулы уже не успевают следовать за изменением поля, диэлектрическая проницаемость уменьшается и её значение приближается к величине, обусловленной электронной поляризацией.

**Диэлектрическая проницаемость твёрдых диэлектриков.** Диэлектрическая проницаемость твёрдых тел может принимать самые различные числовые значения в соответствии с разнообразием структурных особенностей твёрдого диэлектрика. В твёрдых телах возможны все виды поляризации. Наименьшее значение диэлектрической проницаемости имеют твёрдые диэлектрики, состоящие из неполярных молекул и обладающие только электронной поляризацией.

Твёрдые диэлектрики, представляющие собой ионные кристаллы с плотной упаковкой частиц, обладают электронной и ионной поляризацией и имеют значение диэлектрической проницаемости, лежащее в широких пределах. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ионных кристаллов в большинстве случаев положителен вследствие того, что при повышении температуры наблюдается не только уменьшение плотности вещества, но и возрастание смещения ионов; причём влияние этого фактора сказывается на величине  $\epsilon$  сильнее, чем изменение плотности. Исключением являются кристаллы, которые содержат ионы титана – рутил ( $\text{TiO}_2$ ) и некоторые керамические материалы на его основе, имеющие отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости. Отрицательный знак температурного коэффициента этих материалов обусловлен специфическим взаимодействием электронных

оболочек ионов титана и кислорода. Специфика этого взаимодействия состоит в том, что с повышением температуры, когда ослабляется перекрытие электронных оболочек взаимодействующих ионов, упругая связь между ионами в решетке  $\text{TiO}_2$  не уменьшается, а наоборот, возрастает. Соответственно, затрудняется смещение ионов под действием поля.

**Диэлектрическая проницаемость различных неорганических стёкол**, приближающихся по строению к аморфным диэлектрикам, лежит в сравнительно узких пределах – примерно от 4 до 20; причём температурный коэффициент диэлектрической проницаемости стёкол, как правило, положителен.

Полярные органические диэлектрики обладают, как отмечалось, в твёрдом состоянии дипольно-релаксационной поляризацией. Диэлектрическая проницаемость этих материалов в большей степени зависит от температуры и частоты приложенного напряжения, подчиняясь тем же закономерностям, что и  $\epsilon$  дипольных жидкостей.

#### 4.4. ТОКИ СМЕЩЕНИЯ. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Поляризационные процессы смещения любых зарядов в веществе, протекая во времени до момента установления и получения равновесного состояния, обуславливают появление *поляризационных токов*, или *токов смещения* в диэлектриках. Токи смещения упруго связанных зарядов при электронной и ионной поляризациях настолько кратковременны, что их обычно не удаётся зафиксировать прибором.

При постоянном напряжении токи смещения, меняя своё направление, проходят только в периоды включения и выключения напряжения. При переменном напряжении они имеют место в течение всего времени нахождения материала в электрическом поле.

Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов, а также инжекция их из электродов приводят к возникновению небольших *токов сквозной электропроводности* (или сквозных токов).

Таким образом, полная плотность тока в диэлектрике, называемого *током утечки*, представляет собой сумму плотностей токов смещения и сквозного

$$J_{\text{ут}} = J_{\text{см}} + J_{\text{скв}}.$$

Плотность тока смещения определяется скоростью изменения вектора электрического смещения (индукции)  $D$

$$J_{\text{см}} = \frac{dD}{dt}.$$

После завершения процессов поляризации через диэлектрик проходит только сквозной ток.

Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется по сквозному току, который сопровождается выделением и нейтрализацией зарядов на электродах. При переменном напряжении активная проводимость определяется не только сквозным током, но и активными составляющими поляризационных токов.

В большинстве случаев электропроводность диэлектриков ионная, реже – электронная.

Сопротивление диэлектрика, заключённого между двумя электродами, при постоянном напряжении можно вычислить по формуле

$$R_{\text{диэл}} = \frac{U}{I_{\text{ут}} - \sum I_{\text{поляр}}},$$

где  $\sum I_{\text{поляр}}$  – суммарный ток, вызванный поляризацией диэлектрика.

У твёрдых изоляционных материалов различают *объёмную* и *поверхностную электропроводности*.

Для сравнительной оценки объёмной и поверхностной электропроводности разных материалов используют также удельное объёмное  $\rho$  и удельное поверхностное  $\rho_S$  сопротивления.

*Удельное объёмное сопротивление*  $\rho$  численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит через две противоположные грани этого куба;  $\rho$  выражают в Ом·м.

В случае плоского образца материала при однородном поле удельное объёмное сопротивление рассчитывают по формуле

$$\rho = R \frac{S}{h},$$

где  $R$  – объёмное сопротивление, Ом;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $h$  – толщина образца, м.

*Удельное поверхностное сопротивление*  $\rho_S$  численно равно сопротивлению квадрата (любых размеров), мысленно выделенного на поверхности материала, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата ( $\rho_S$  выражают в омах)

$$\rho_S = R_S \frac{d}{l},$$

где  $R_S$  – поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной  $d$ , отстоящими друг от друга на расстоянии  $l$ .

По удельному объёмному сопротивлению можно определить удельную объёмную проводимость  $\gamma = 1/\rho$  и соответственно удельную поверхностную проводимость  $\gamma_s = 1/(\rho_s)$ .

Полная проводимость твёрдого диэлектрика, соответствующая его сопротивлению  $R_{\text{диэл}}$ , складывается из объёмной и поверхностной проводимостей.

Электропроводность диэлектриков зависит от их агрегатного состояния, а также от влажности и температуры окружающей среды.

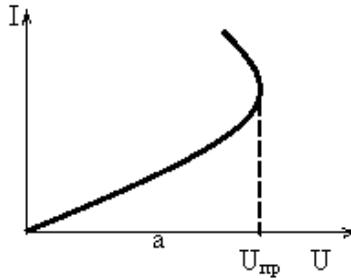
При длительной работе под напряжением сквозной ток через твёрдые или жидкие диэлектрики с течением времени может уменьшаться или увеличиваться. Уменьшение сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счёт электрической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

#### 4.5. ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектрик, находясь в электрическом поле, может потерять свойства изоляционного материала, если напряжённость поля превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала в диэлектрике под действием электрического поля называют пробоем.

Минимальное, приложенное к диэлектрику напряжение, приводящее к его пробую, называют *напряжением пробоя (пробивное напряжение)*  $U_{\text{пр}}$ .

Предпробойное состояние диэлектрика характеризуется резким возрастанием тока, отступлением от закона Ома в сторону увеличения проводимости. Формально за пробивное принимают такое напряжение, при котором  $dI/dU \rightarrow \infty$ , т.е. дифференциальная проводимость становится бесконечно большой (рис. 4.4). Значение пробивного напряжения зависит от толщины диэлектрика  $h$  и формы электрического поля, обусловленной конфигурацией электродов и самого диэлектрика. Поэтому оно характеризует не столько свойства материала, сколько способность конкретного образца противостоять сильному электрическому полю. Для сравнения свойств различных материалов более удобной характеристикой является электрическая прочность. Электрической прочностью называют минимальную напряжённость однородного электрического поля, приводящую к пробую диэлектрика:  $E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}}/h$ .



**Рис. 4.4. Вольт-амперная характеристика диэлектрика**

Если пробой произошёл в газообразном диэлектрике, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливает свои электрические свойства. В противоположность этому пробой твёрдых диэлектриков заканчивается разрушением изоляции. Однако разрушение материала можно предупредить, ограничив нарастание тока при пробое допустимым пределом.

Пробой диэлектриков может возникать в результате чисто электрических, тепловых, а в некоторых случаях и электрохимических процессов, обусловленных действием электрического поля.

#### **Пробой твёрдых диэлектриков**

У твёрдых диэлектриков могут наблюдаться три основных механизма пробоя: 1) электрический; 2) тепловой; 3) электрохимический. Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место в одном и том же материале в зависимости от характера электрического поля, в котором он находится – постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты; времени воздействия напряжения; наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор; толщины материала; условий охлаждения и т.д.

**Электрический пробой** твёрдых диэлектриков характеризуется весьма быстрым развитием. Он протекает за время не более  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  с, не обусловлен тепловой энергией, хотя электрическая прочность при электрическом пробое в некоторой степени зависит от температуры, и сопровождается в своей начальной стадии разрушением диэлектрика в очень узком канале.

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

узлам решётки и разогревают её вплоть до плавления. В разрядном канале создаётся значительное давление, которое может привести к появлению трещин или полному разрушению изолятора.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, обуславливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений.

В случае однородного поля и полной однородности структуры материала пробивные напряжённости при электрическом пробое могут служить мерой электрической прочности вещества. Такие условия удаётся наблюдать у монокристаллов многих окислов, щёлочно-галогидных соединений и некоторых органических полимеров. При этом  $E_{пр}$  достигает более 1000 МВ/м. Электрический пробой наблюдается у большинства диэлектриков при кратковременном (импульсном) воздействии напряжения.

Тонкие плёнки могут обладать существенно более высокой электрической прочностью, нежели массивные образцы. Это свойство получило название *электрического упрочнения материалов*. Его использование позволяет повысить надёжность плёночной изоляции микроселектронных элементов и устройств, поскольку эксплуатационные значения напряжённости поля в тонких плёнках ( $\sim 10^8$  В/м) близки к пробивным для объёмных образцов.

**Тепловой пробой** возникает в том случае, когда количество тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике за счёт диэлектрических потерь, превышает то количество энергии, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие, а процесс приобретает лавинообразный характер.

Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, обугливанию и пр. Электрическая прочность при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия из него, 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 и др. Кроме того, «электротепловое пробивное напряжение» зависит от *нагревостойкости* материала; органические диэлектрики (например, полистирол) имеют более низкие значения электротепловых пробивных напряжений, чем неорганические (кварц, керамика), при прочих равных условиях вследствие их малой нагревостойкости.

Типичными признаками теплового пробоя является экспоненциальное уменьшение пробивного напряжения с ростом температуры окружающей среды, а также снижение электрической прочности с увеличени-

ем времени выдержки диэлектрика в электрическом поле (при относительно малых значениях  $t$ ).

Механизм теплового пробоя наиболее вероятен при повышенных температурах, когда можно ожидать, что преобладающими будут потери сквозной электропроводности. Для рассеиваемой мощности известно выражение:

$$P_a = \frac{U^2 f \varepsilon S t g \delta_0 \exp[\alpha(T - T_0)]}{1,8 \cdot 10^{10} h},$$

где  $U$  – приложенное напряжение;  $f$  – частота;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (считаем её не зависящей от температуры);  $t g \delta_0$  – тангенс угла потерь диэлектрика при температуре окружающей среды;  $\alpha$  – температурный коэффициент тангенса угла диэлектрических потерь;  $T$  – температура нагретого за счёт диэлектрических потерь материала;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $S$  – площадь электрода;  $h$  – толщина диэлектрика.

Температура  $T$  по всему объёму материала, находящемуся в поле между электродами (краевым эффектом пренебрегаем), одинакова, если толщина диэлектрика не очень велика и теплопроводность его не слишком плохая (достаточно справедливое допущение).

Так как теплопроводность металла электродов за редким исключением на два-три порядка больше, чем теплопроводность диэлектрика, будем считать, что теплоотвод из нагревающегося объёма производится в окружающую среду через электроды (теплоотводом через торцевую поверхность диэлектрика пренебрегаем). Мощность, отводимая от диэлектрика, выражается с помощью формулы Ньютона

$$P_T = 2\sigma S(T - T_0),$$

где  $\sigma$  – суммарный коэффициент теплопередачи от диэлектрика во внешнюю среду.

Пробивное напряжение при тепловом пробое рассчитывается по формуле

$$U_{пр} = K \sqrt{\frac{\sigma h}{f \varepsilon \alpha t g \delta_0}},$$

где  $K$  – числовой коэффициент, равный  $1,15 \dots 10^5$ , если все величины, имеющие размерности, выражены в единицах СИ.

Полученное выражение показывает, что напряжение теплового пробоя будет выше, если условия теплоотвода лучше ( $\sigma$  больше), а диэлектрик толще; оно будет меньше при высоких частотах, больших коэффици-

енте диэлектрических потерь  $\epsilon tg\delta$  и температурном коэффициенте тангенса угла потерь  $\alpha$ .

В реальных условиях явление теплового пробоя протекает более сложно, чем было рассмотрено. По толщине диэлектрика получается перепад температуры, средний слой оказывается нагретым выше, чем прилегающие к электродам, сопротивление его резко падает, что ведёт к искажению электрического поля и повышенным градиентам напряжения в поверхностных слоях. Имеет значение также и теплопроводность материала электродов. Все это способствует пробоем образцов при более низких напряжениях, чем получаемые из приближённого расчёта.

Разновидностью теплового пробоя можно считать *ионизационный пробой*. Он характерен для твёрдых пористых диэлектриков и обусловлен ионизацией газа в порах. За счёт ионизационных потерь разогревается поверхность закрытых пор, возникают локальные перепады температуры в диэлектрике и связанные с ними термомеханические напряжения. Такие процессы особенно опасны в хрупких материалах, поскольку термомеханические напряжения могут превзойти предел прочности материала и вызвать растрескивание диэлектрика.

**Электрохимический пробой.** Электрохимический пробой электротехнических материалов имеет существенное значение при повышенных температурах и высокой влажности воздуха. Этот вид пробоя наблюдается при постоянном и переменном напряжениях 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, окислов металлов переменной валентности.

Для развития электрохимического пробоя требуется длительное время, поскольку он связан с явлением электропроводности. В керамике, содержащей окислы металлов переменной валентности (например,  $TiO_2$ ), электрохимический пробой встречается значительно чаще, чем в керамике, состоящей из окислов алюминия, кремния, магния, бария. Электрохимический пробой наблюдается и у многих органических материалов; он во многом зависит от материала электродов.

**Поверхностный пробой.** При испытании и эксплуатации твёрдых диэлектриков с высокой электрической прочностью может наблюдаться явление поверхностного пробоя, под которым понимают пробой газа или жидкости вблизи поверхности твёрдого диэлектрика. По существу в случае поверхностного пробоя электрическая прочность твёрдого диэлектри-

ка не нарушается, однако образование проводящего канала на поверхности существенно ограничивает рабочие напряжения изолятора.

Значение поверхностного пробивного напряжения во многом определяется конфигурацией электродов, габаритными размерами и формой твёрдого диэлектрика. Если изолятор эксплуатируется на воздухе, то напряжение поверхностного пробоя зависит от давления, температуры, относительной влажности воздуха, частоты электрического поля. В некоторых конструкциях напряжение поверхностного пробоя может быть даже ниже напряжения пробоя газа в тех же условиях. Одной из причин подобного эффекта является искажение однородности электрического поля, вызываемое перераспределением зарядов в адсорбированной плёнке влаги. В результате смещения ионов по поверхности твёрдого диэлектрика сильно возрастает напряжённость поля у электродов.

Чем резче выражены гидрофильные свойства диэлектрика, тем сильнее падает поверхностное пробивное напряжение в условиях повышенной влажности. Однако влияние влажности воздуха на это пробивное напряжение слабо сказывается в радиочастотном диапазоне, когда поверхность диэлектрика подсушивается благодаря повышенным диэлектрическим потерям в адсорбированной плёнке.

Для предотвращения поверхностного пробоя необходимо по возможности увеличивать длину разрядного пути вдоль поверхности твёрдого диэлектрика. Этому способствует создание ребристой поверхности изоляторов, проточка разного рода канавок, изготовление конструкций с «утопленными» электродами. Повышение рабочих напряжений достигается также сглаживанием неоднородностей электрического поля за счёт изменения формы электродов или оптимизации конструкции изолятора. Аналогичный эффект может быть получен при нанесении на поверхность изолятора полупроводящих покрытий или диэлектрических плёнок с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Эффективной мерой борьбы с поверхностным пробоем является замена воздуха жидким диэлектриком, например, трансформаторным маслом. Как известно, многие жидкости обладают более высокой электрической прочностью. Кроме того, повышенная по сравнению с воздухом диэлектрическая проницаемость жидкостей способствует снижению напряжённости поля на поверхности твёрдого диэлектрика. Поэтому погружением изолятора в жидкий диэлектрик можно добиться повышения предельных рабочих напряжений.

#### 4.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Функции, выполняемые диэлектриками в аппаратуре и приборах, можно подразделить на электроизоляционные и конденсаторные материалы (пассивные диэлектрики) и управляемые материалы (активные диэлектрики) (рис. 4.5).

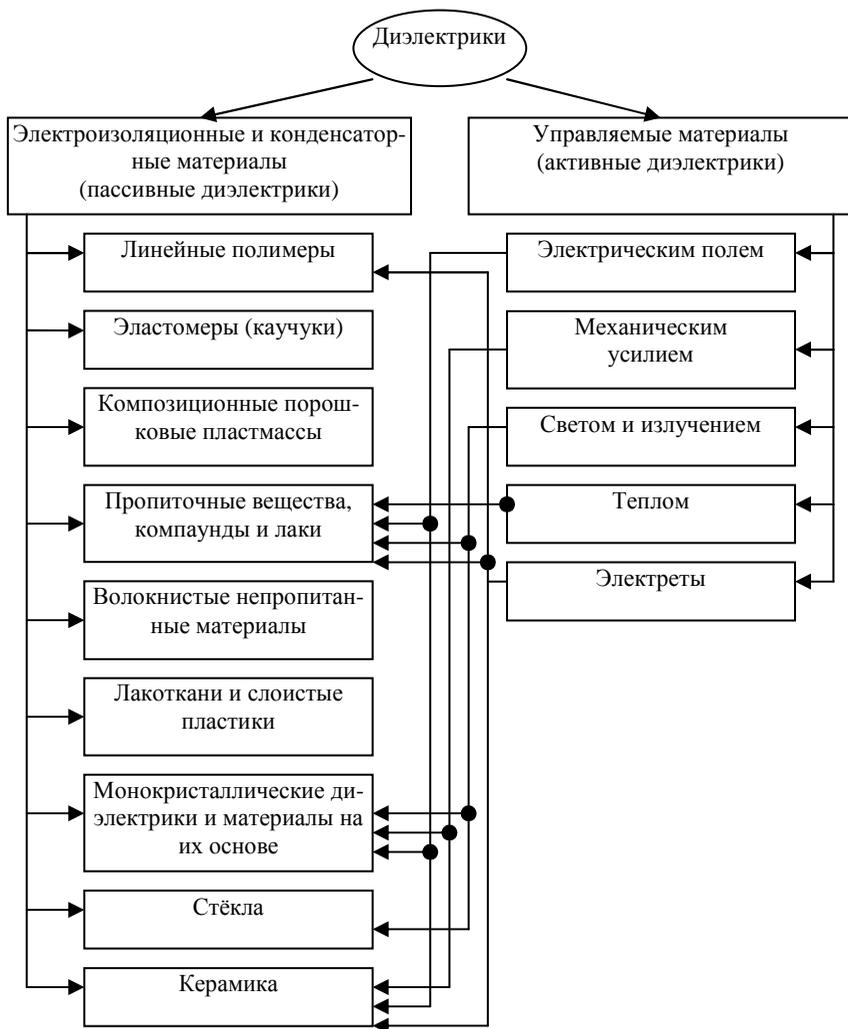
Электроизоляционные материалы используют для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемые значения ёмкости, а в некоторых случаях обеспечивает определённый характер зависимости этой ёмкости от внешних факторов. Диэлектрик конденсатора может запасать, а потом отдавать в цепь электрическую энергию (ёмкостный накопитель). Иногда конденсатор используют для разделения цепей постоянного и переменного токов, для изменения угла фазового сдвига и т.д.

Некоторые диэлектрики применяют как для создания электрической изоляции, так и в качестве конденсаторных материалов (например, слюда, керамика, стекло, полистирольные и другие плёнки). Тем не менее, требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется невысокая относительная диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление, то диэлектрик конденсатора, наоборот, должен иметь повышенную  $\epsilon$  и малое значение  $\text{tg}\delta$ . Роль диэлектрика в конденсаторе также нельзя считать активной, но конденсатор уже является функциональным элементом в электрической схеме.

Конденсаторы с управляемыми (активными) диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, элементов памяти, датчиков ряда физических процессов и генерации колебаний. В классификационной схеме рис. 4.5 управляемые диэлектрики в свою очередь подразделены по принципу управления.

В дальнейшем классификация материалов осуществлена на основе особенностей строения их в тех состояниях, в которых их применяют на практике, а следовательно, на основе особенностей их свойств. К таким особенностям относятся: инертная высокополимерная структура пластичных в технологии материалов – пластмасс, высокоэластичное состояние других полимерных материалов – эластомеров (каучуков), волокнистое строение, монокристалличность, поликристалличность, стеклообразное



**Рис. 4.5. Классификация диэлектриков**

состояние или многофазность. Из-за разнообразия применяемых на практике диэлектриков, различия их свойств и некоторых исторически сложившихся традиций подразделения материалов такую классификацию не всегда удаётся строго выдерживать.

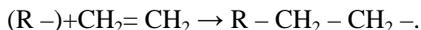
## 4.7. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

**Реакции образования полимеров.** Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. *Полимерами* называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев – мономеров.

Реакцию образования полимера из мономеров называют *полимеризацией*. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояния в состояние весьма густой жидкости или твёрдое. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов; при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом. Полимеризация соединений с двойными связями, как правило, протекает по *цепному механизму*. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной инертной массе зародились активные частицы. В цепных реакциях одна активная частица вовлекает в реакцию тысячи неактивных молекул, образующих длинную цепь. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы.

*Радикалы* – это части молекулы, образующиеся при разрыве электронной пары и содержащие неспаренный электрон (например, метил  $\text{CH}_3\cdot$ , фенил  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ , этиловая группа  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  и т.д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов.

Рассмотрим в качестве примера полимеризацию этилена ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ), который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Предположим, что инициатором полимеризации является некоторый свободный радикал  $\text{R}\cdot$ , который, имея свободную валентность, обладает большой реакционной способностью. Такой радикал присоединяется к молекуле этилена, раскрывая двойную связь, и тем самым превращает её в новый радикал со свободной валентной связью на конце:



Образовавшийся комплекс очень активен и, в свою очередь, способен присоединить новую молекулу с образованием более длинного радикала. Реакция полимеризации продолжается до тех пор, пока не произойдёт обрыв полимерной цепочки. В реакционной системе вблизи от растущей полимерной цепи может оказаться другой свободный радикал или другая

растущая полимерная цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом и полимерная цепь прекращает дальнейший рост.

**Линейные и пространственные полимеры.** В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на два основных типа – линейные и пространственные. В *линейных полимерах* макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к её поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1000.

В *пространственных полимерах* макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, а некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называют полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчаются и расплавляются. Пространственные полимеры обладают большей жёсткостью, расплавление их происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются и т.п.).

В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют *термопластичными* материалами, а пространственные – *термореактивными*.

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные плёнки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима. Типичными пространственными полимерами являются феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

**Гибкость и химическая связь.** Высокая гибкость линейных полимеров определяется двумя одинаково важными факторами – размером макромолекул и природой химической связи между атомами. Например, в полиэтилене, как и в других насыщенных углеводородах, каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи, направленные к углам правильного тетраэдра. Нормальный тетраэдрический угол между связями равен  $109^{\circ}28'$ , и поэтому выпрямленная цепь макромолекулы полиэтилена

выглядит как змейка. Растянуть такую змейку, не разрушив её, нельзя, так как ковалентные связи имеют определённую длину и направленность.

Тепловые толчки не в состоянии вызвать движение всей макромолекулы в структуре полимера. Однако благодаря гибкости молекулярных цепей в тепловом движении могут участвовать отдельные участки макромолекулы, называемые *сегментами*. Чем меньше размер сегментов, способных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекулы. У линейных полимеров сегменты обычно состоят из нескольких десятков звеньев. Сегментальная подвижность молекулярных цепей является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трёх физических состояниях.

1. *Стеклообразное состояние*. Материал в этом состоянии обладает хрупкостью и при весьма больших механических напряжениях он лишь незначительно деформируется перед разрушением. Температуру, при которой полимер в процессе нагревания перестаёт быть стеклообразным и приобретает высокую эластичность или, наоборот, при которой в процессе охлаждения он переходит в стеклообразное состояние, называют температурой стеклования ( $T_c$ ).

2. *Высокоэластичное состояние*. В этом состоянии материалы при сравнительно небольших механических напряжениях обладают весьма большой упругой деформацией. Так, каучуки могут растягиваться почти в 10 раз. При дальнейшем нагревании и достижении температуры  $T_T$  полимер переходит в состояние текучести.

3. *Вязкотекучее состояние*. Материал в этом состоянии под влиянием небольших усилий проявляет необратимую пластическую деформацию, что может быть использовано для его технологической обработки.

При понижении температуры линейные полимеры вновь проходят через все перечисленные стадии. Нахождение в той или иной стадии обусловлено изменением структуры вещества и силами сцепления между макромолекулами линейных полимеров.

Пространственные полимеры на высокой стадии полимеризации полностью инертны к изменениям температуры окружающей среды.

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

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

**Электрические свойства.** Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны из-за различия электроотрицательностей атомов, участвующих в связи. Суммарный дипольный момент молекулы определяется векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравновешивать друг друга, благодаря чему суммарный дипольный момент равен нулю.

Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул являются дипольными и обычно обладают известной гигроскопичностью, невысокими или средними электрическими характеристиками. Высокомолекулярные углеводороды с симметрично построенными молекулами практически неполярны или слабополярны, гигроскопичность их ничтожно мала и поэтому они имеют малое значение тангенса угла диэлектрических потерь и низкую удельную проводимость.

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

#### 4.8. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

**Политетрафторэтилен** (ПТФЭ) называют фторопластом-4 (фторлоном-4). Его получают путём полимеризации **тетрафторэтилена**  $F_2C = CF_2$  (этилен, в молекуле которого все четыре атома водорода замещены атомами фтора). Макромолекула ПТФЭ имеет регулярное симметричное строение.

Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300 °С) и очень высокой стойкостью к действию химических реагентов. Так, на него совершенно не действуют серная, соляная, азотная и плавиковая кислоты, щёлочи и т.п. Некоторое действие на

него оказывают лишь расплавленные щелочные металлы и атомарный фтор при повышенных температурах. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину. Он негорюч, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

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

**Поливинилхлорид (ПВХ)** – твёрдый продукт полимеризации газообразного винилхлорида  $H_2C = CH - Cl$ , представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом Н замещён атомом Cl. Название винилхлорид происходит от слова «винил» для группы атомов  $H_2C = CH -$  (стирол может быть назван винилбензолом).

Благодаря сильным полярным межмолекулярным связям, прочно сцепляющим молекулярные цепи, поливинилхлорид является материалом жёстким и негибким. Для придания эластичности к ПВХ добавляют пластификаторы, в качестве которых используют органические полярные жидкости с высокой точкой кипения. Пластификатор раздвигает молекулярные цепи, ослабляет взаимодействие между ними, благодаря чему макромолекулы приобретают возможность перемещаться друг относительно друга; иными словами, пластификатор играет роль своеобразной «молекулярной смазки». Введение полярного пластификатора ухудшает электрические свойства полимера.

**Полиэтилентерефталат (лавсан)** – это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и терефталевой кислоты  $C_6H_4(COOH)_2$ . Он обладает значительной механической прочностью и достаточно высокой температурой размягчения.

Лавсан применяют для изготовления волокон, плёнок и для других целей. При повышенных температурах он быстро окисляется на воздухе, так что обработку размягчённого нагревом материала производят в атмосфере нейтрального газа (азота).

**Полиамидные смолы** также имеют линейное строение молекул и являются термопластичными веществами. Они отличаются высокой механической прочностью и эластичностью, растворимы лишь в незначительном числе растворителей (в частности, в крезоле и расплавленном фено-

ле). Применяют их для изготовления искусственных волокон и пластических масс.

Полиамиды стареют под действием света, влаги, температурных изменений. Это проявляется в ухудшении пластичности, снижении механической прочности. Полиамидам присуща относительно высокая гигроскопичность, лёгкая деформируемость при повышенных температурах.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Из непластифицированного ПВХ изготавливают изделия, способные работать в химически агрессивных средах. Плёнки из полиэтилентерефталата (лавсана) используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты магнитной записи. Из этого материала можно получать тонкие плёнки для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру до +150 °С. Плёнки из лавсана с наиболее высокой механической прочностью имеют толщину около 6,5 мкм. Конденсаторы из таких плёнок обладают большей рабочей температурой (до 150 °С) по сравнению с бумажными и меньше последних по размерам.

Органическое стекло в основном применяется как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в производстве различных конструкционных деталей радиоаппаратуры (корпусы приборов, ручки и кнопки управления, клавиши переключения диапазонов, каркасы индуктивных катушек и т.п.). На основе полиамидов изготавливают эмали и лаки, образующие прочные эластичные диэлектрические покрытия на металлических проводах.

#### 4.9. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПЛАСТМАССЫ И СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Композиционные порошковые пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества (искусственные смолы – пространственные или линейные полимеры) и наполнителей (древесная мука, очесы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т.д.). Кроме того, в массу добавляют красители и для получения наилучших технологических свойств – пластификаторы.

Наполнитель удешевляет пластмассу и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполни-

теля (например, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков. При массовом производстве изделий одинаковой формы и размеров применение пластических масс обеспечивает высокую производительность труда.

В качестве связующего вещества используют феноло-формальдегидные, крезоло-формальдегидные, анилино-формальдегидные, карбамидо-формальдегидные, меламино-формальдегидные, фурфурольные, кремний-органические и другие смолы. На основе этих смол с разными наполнителями отечественная промышленность выпускает более 60 марок порошков, обладающих различными свойствами, для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры.

**Феноло-формальдегидные смолы** получают посредством нагревания в закрытом котле водяного раствора фенола.

В результате реакции поликонденсации выделяется и осаждается на дне котла коричневая масса, которая и является синтетической смолой.

**Гетинакс** получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной смолой или другими смолами этого же типа. Для производства используется прочная и нагревостойкая пропиточная бумага. Пропитку производят с помощью водной суспензии формальдегидной смолы. Листы бакелизированной бумаги после их сушки собирают в пакеты, и эти пакеты прессуют на гидравлических прессах при температуре 160 °С под давлением 10...12 МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняя поры между листами и волокнами, а затем затвердевает. В результате волокнистая основа связывается в прочный монолитный материал.

Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так, удельное объёмное сопротивление гетинакса вдоль слоёв в 50 – 100 раз ниже, чем поперек; электрическая прочность вдоль слоёв в 5 – 8 раз ниже, чем поперёк.

Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как волокнистая основа и пропитывающее вещество обладают полярными свойствами. Его электрическая прочность (перпендикулярно слоям) составляет около 30 МВ/м.

Для изготовления печатных схем низкочастотных цепей радиоаппаратуры используют фольгированный гетинакс. В настоящее время выпускается около десяти марок такого материала. Он представляет собой гетинакс, облицованный с одной или с двух сторон электрической красномедной фольгой толщиной 0,035...0,05 мм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путём избирательного травления.

Текстолит–пластик, аналогичный гетинаксу, но его изготавливают из пропитанной хлопчатобумажной ткани.

#### 4.10. ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смола, битумов, эфиров, целлюлозы и т.д.), которые переводят в жидкое состояние чаще всего путём разогрева до достаточно высокой температуры; затвердевание происходит при охлаждении расплавленного компаунда. Такие компаунды часто называют *термокомпаундами*.

Для электронной аппаратуры, состоящей из элементов, чувствительных к воздействию повышенной температуры, большое значение получили компаунды, отверждающиеся при комнатной или несколько более высокой температуре вследствие полимеризации, протекающей благодаря вводимым в их состав специальным отвердителям.

По назначению различают две основные группы компаундов: пропиточные и заливочные. Последние используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты изоляции от увлажнения, для увеличения пробивного напряжения, для улучшения теплоотвода, повышения механической прочности и т.д.

По свойствам компаунды подразделяют на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные компаунды размягчаются при нагревании (для пропитки или заливки) и отвердевают при охлаждении. К их числу относятся битумные компаунды. *Битумами* называют группу нефтяных аморфных термопластичных материалов, которые представляют собой сложные смеси углеводородов.

Терморезистивные компаунды необратимо отверждаются в результате происходящих в жидком состоянии химических реакций. Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными компаундами, так как при нагревании уже не размягчаются. Однако заливка терморезистивным компаундом практически исключает возможность ремонта детали или прибора в случае их повреждения. К числу терморезистивных относятся компаунды на основе полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Наиболее широкое распространение в электронной технике получили *эпоксидные компаунды*, отличающиеся высокой механической прочностью, высокой нагревостойкостью, а также хорошими электрическими свойствами. Эти компаунды представляют собой композиции на основе эпоксидных смол и отвердителей (различных химических соединений, вступающих в реакцию с функциональными группами эпоксидных смол или являющихся катализатора-

ми отверждения). Кроме смолы и отвердителя в компаундах могут быть пластификаторы, наполнители, разбавители и т.д. В зависимости от состава имеются компаунды, отверждающиеся при комнатной температуре или при подогреве.

Эпоксидные смолы являются продуктами поликонденсации хлорированных глицеринов с двухатомными фенолами в щелочной среде.

Эпоксидная смола как таковая не обладает технически необходимыми свойствами и поэтому не интересна для практического использования. Под влиянием отвердителей на холоде или при нагревании эпоксидные смолы претерпевают такое химическое изменение, которое делает их ценными для практического применения.

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

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Благодаря этим свойствам они находят применение в качестве оптических согласующих (иммерсионных) сред при выводе излучения из светодиодов.

#### 4.11. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЁКЛА

Стёкла – неорганические квазиаморфные твёрдые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц.

По химическому составу неорганические стёкла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь *оксидные стёкла*. Основу оксидного стекла составляет стеклообразующий окисел. К числу стеклообразующих окислов относятся  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Наибольшее распространение получили силикатные стёкла (т.е. на основе  $\text{SiO}_2$  благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определённых физических свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стёкол вводят окислы различных металлов (наиболее часто – щелочных и щелочно-земельных).

Сырьем для изготовления стёкол служат следующие материалы: кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ , сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , известняк  $\text{CaCO}_3$ , доломит  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ , сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , бора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и др.

Сырьевые материалы измельчают, отвешивают в нужных соотношениях и тщательно перемешивают; полученную при этом шихту загружают в стекловарочную печь. В крупном производстве применяют ваннные печи, а для получения небольшого количества стекла с точно выдержанным составом – горшковые печи. При нагреве шихта плавится, летучие составные части ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) из неё удаляются, а оставшиеся окислы химически реагируют между собой, в результате чего образуется однородная стекломасса, которая и идёт на выработку листового стекла или стеклянных изделий.

Формовку изделий из стекла осуществляют путём выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т.п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, стекло теряет прозрачность из-за нарушения однородности, а отформованные изделия обладают при этом невысокой механической прочностью.

Изготовленные стеклянные изделия подвергают отжигу, чтобы устранить опасные местные механические напряжения в стекле, возникшие при быстром и неравномерном его остывании. При отжиге изделие нагревают до некоторой достаточно высокой температуры («температура отжига»), а затем медленно охлаждают.

#### 4.12. СИТАЛЛЫ

Ситаллы – это стеклокристаллические материалы, получаемые путём почти полной стимулированной кристаллизации стёкол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стёклами и керамикой. Недостатком стёкол считается процесс местной кристаллизации – расстекловывание, приводящий к появлению неоднородности и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стёкол, склонных к кристаллизации, ввести одну или несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удаётся стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объёму 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 из

обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500...700 °С и 900...1100 °С. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй – развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает 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 стёкол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики – значительно меньшим размером кристаллических зёрен.

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. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно при проявлении материал приобретает определённую окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами*. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определённые участки, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объёме.

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. К числу таких соединений относятся  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называют *термоситаллами*.

По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы белого и от светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики.

Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью к действию сильных кислот (кроме HF) и щелочей. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий.

По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкоплёночные резисторы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

#### 4.13. КЕРАМИКА

Под керамикой понимают большую группу диэлектриков с разнообразными свойствами, объединённых общностью технологического цикла.

Слово «керамика» произошло от греческого «керAMOS», что значит «горшечная глина». Раньше все материалы, содержащие глину, называли керамическими. В настоящее время под словом «керамика» понимают не только глиносодержащие, но и другие неорганические материалы, обладающие сходными свойствами. При изготовлении из них изделий требуется высокотемпературный обжиг.

Для современной электротехники важное значение имеют керамические диэлектрики, которым присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надёжность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырьё для производства основных радиокерамических изделий доступно и дёшево.

#### 4.14. КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий и использовать эти воздействия для создания функциональных элементов электроники. Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, запоминание или преобразование информации. По мере наращивания сложности электронной аппаратуры и перехода к функциональной электронике роль и значение

активных материалов при решении важнейших научных и технических задач непрерывно возрастают.

К числу активных диэлектриков относят сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты; материалы квантовой электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и др. Свойствами активных диэлектриков могут обладать не только твёрдые, но также жидкие и даже газообразные вещества (например, активная среда газовых лазеров). По химическому составу это могут быть органические и неорганические материалы. По строению и свойствам их можно подразделить на кристаллические и аморфные, полярные и неполярные диэлектрики. Ряд материалов проявляет свою активность лишь благодаря наличию в них спонтанной или устойчивой остаточной поляризации. Однако поляризованное начальное состояние не является обязательным условием проявления активности материала при внешних воздействиях. Строгая классификация активных диэлектриков, охватывающая многие отличительные признаки этих материалов, оказывается весьма затруднительной. К тому же резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Один и тот же материал в различных условиях его эксплуатации может выполнять либо пассивные функции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента.

Из всего многообразия активных диэлектриков в настоящей главе рассмотрены лишь те, которые нашли наиболее широкое практическое применение.

#### 4.15. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Во всех газах ещё до воздействия на них электрического напряжения всегда имеется некоторое количество электрически заряженных частиц – электронов и ионов, которые находятся в беспорядочном тепловом движении. Это могут быть заряженные частицы газа, а также заряженные частицы твёрдых и жидких веществ – примесей, находящихся, например, в воздухе.

Образование электрически заряженных частиц в газообразных диэлектриках вызывается ионизацией газа внешними источниками энергии (внешними ионизаторами): космическими и солнечными лучами, радиоактивными излучениями Земли и др.

Процесс ионизации газа внешними ионизаторами заключается в том, что они сообщают часть энергии атомам газа. При этом валентные элект-

троны приобретают дополнительную энергию и отделяются от своих атомов, которые превращаются в положительно заряженные частицы – положительные ионы.

Образовавшиеся свободные электроны могут длительно сохранять самостоятельность движения в газе (например, в водороде, азоте) или через некоторое время они присоединяются к электрически нейтральным атомам и молекулам газа, превращая их в отрицательно заряженные ионы.

Появление электрически заряженных частиц в газе может быть также вызвано выходом электронов с поверхности металлических электродов при их нагревании или воздействии на них лучистой энергии. Находясь в беспорядочном тепловом движении, некоторая часть противоположно заряженных (электронов) и положительно заряженных (ионов) частиц воссоединяется друг с другом и образует электрически нейтральные атомы и молекулы газа. Этот процесс называется восстановлением или рекомбинацией.

Если между металлическими электродами (диски, шары) заключить какой-то объём газа, то при приложении к электродам электрического напряжения на заряженные частицы в газе будут действовать электрические силы – напряжённости электрического поля.

Под действием этих сил электроны и ионы будут перемещаться от одного электрода к другому, создавая электрический ток в газе.

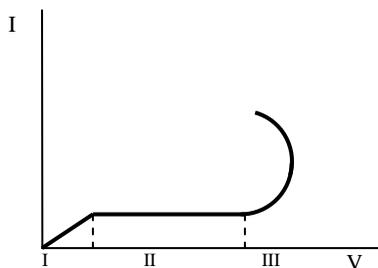
Ток в газе будет тем больше, чем больше заряженных частиц образуется в нём в единицу времени и чем большую скорость приобретают они под действием сил электрического поля.

Ясно, что с повышением напряжения, приложенного к данному объёму газа, электрические силы, действующие на электроны и ионы, увеличиваются. При этом скорость заряженных частиц, а следовательно, и ток в газе возрастают.

Изменение величины тока в зависимости от напряжения, приложенного к объёму газа, выражается графически в виде кривой, называемой вольтамперной характеристикой (рис. 4.6).

Вольтамперная характеристика показывает, что в области слабых электрических полей, когда электрические силы, действующие на заряженные частицы, относительно невелики (область I, рис. 4.6), ток в газе возрастает пропорционально величине приложенного напряжения. В этой области изменение тока происходит согласно закону Ома.

С дальнейшим ростом напряжения (область II, рис. 4.6) пропорциональность между током и напряжением нарушается. В этой области ток проводимости не зависит от напряжения. Здесь происходит накопление энергии заряженными частицами газа – электронами и ионами.



**Рис. 4.6. Вольтамперная характеристика для газообразного диэлектрика**

С дальнейшим же повышением напряжения (область III, рис. 4.6) скорость заряженных частиц резко возрастает, вследствие чего происходят частые соударения их с нейтральными частицами газа. При этих упругих соударениях электроны и ионы передают часть накопленной ими энергии нейтральным частицам газа. В результате электроны отделяются от своих атомов. При этом образуются новые электрически заряженные частицы: свободные электроны и ионы.

Ввиду того, что летящие заряженные частицы соударяются с атомами и молекулами газа очень часто, образование новых электрически заряженных частиц происходит весьма интенсивно. Этот процесс называется ударной ионизацией газа.

В области ударной ионизации (область III, рис. 4.6) ток в газе интенсивно возрастает при малейшем повышении напряжения. Процесс ударной ионизации в газообразных диэлектриках сопровождается резким уменьшением величины удельного объемного сопротивления газа и возрастанием тангенса угла диэлектрических потерь.

Естественно, что газообразные диэлектрики могут использоваться при напряжениях, меньших тех значений, при которых возникает процесс ударной ионизации. В этом случае газы являются очень хорошими диэлектриками, у которых удельное объемное сопротивление очень велико ( $10^{18}$  Ом·м), а тангенс угла диэлектрических потерь очень мал ( $\text{tg}\delta \approx 10^{-6}$ ). Поэтому газы, в частности воздух, используются в качестве диэлектриков в образцовых конденсаторах, газонаполненных кабелях и высоковольтных выключателях.

Механизм электрического пробоя жидкостей вначале считался аналогичным механизму пробоя газов, считая жидкость плотным газом. Это основывалось на схожести картины разряда и на некоторой схожести разрядных зависимостей. Однако прямое, непосредственное применение га-

зовых аналогий неправильно. Дело в том, что поведение электронов в жидкости кардинально отличается от поведения электронов в газе. Молекулы жидкости расположены столь близко друг другу, столь сильно взаимодействуют друг с другом, что электрон не может свободно двигаться и ускоряться в электрическом поле. В жидкости, кроме особо чистых сжиженных благородных газов, свободные электроны не могут существовать. При попадании свободных электронов в жидкость они сначала сольватируются, затем прилипают к нейтральным молекулам, образуя тем самым отрицательные ионы. Поэтому понятие длины свободного пробега для жидкости невозможно ввести.

К настоящему времени не существует теории, позволяющей получать оценки электрической прочности, исходя из физической картины предпробивных явлений. Наиболее очевидной представляется гипотеза об ударной ионизации электронами молекул жидкости. На основе этой гипотезы разработан ряд моделей пробоя, позволяющих оценить электрическую прочность простых углеводородных жидкостей и даже предсказать характер изменения электрической прочности с разветвлением структуры молекул. Например, в одной из моделей, разработанных для углеводородов, считается, что электроны при движении в жидкости взаимодействуют с колебаниями связи С–С или С–Н. Энергия колебаний  $W_v = hn \sim 10^{-2} \dots 10^{-1}$  эВ много меньше, чем энергия ионизации  $W_i \sim 10$  эВ. Если электрон набирает энергию больше  $W_v$ , то он может двигаться без потерь до достижения энергии ионизации.

Появление моделей, связанных с зарождением в жидкости парогазовой фазы, позволило объяснить на качественном уровне ряд зависимостей. Критерии пробоя основаны на создании условий для появления пузырьков за счёт кипения жидкости при протекании тока, либо за счёт кавитации под действием электростатических или кулоновских сил. При действии электрического поля на пузырьки, заранее существующие в жидкости, в них возникают ионизационные процессы после достижения на их размере определённого падения напряжения. После разряда поле в пузырьке уменьшается вследствие экранирования осевшими зарядами внешнего поля, что вызывает ослабление либо прекращение ионизационных процессов. Действие электрического поля на осевший заряд приводит к движению стенки пузырька и его вытягиванию вдоль поля, а также к продвижению заряда вглубь жидкости со скоростью, определяемой подвижностью носителей заряда. При этом возможны две ситуации: поддержание разряда в виде «глюющего разряда», либо прекращение разряда. В первом случае на пузырьке поддерживается некоторое напряжение, во втором – напряжение на пузырьке растёт, что ведёт к повторному частичному раз-

ряду и движению в жидкости новой волны зарядов. Определяющий параметр – давление на стенку пузырька, обусловлен действием кулоновских сил на инжектированный заряд и ростом давления в пузырьке за счёт нагрева газа в нём. Зажигание разряда в жидкости произойдёт тогда, когда напряжённость поля в жидкости, вблизи полюса пузырька, достигнет критического значения. Пробой произойдёт после пересечения промежутка каналом разряда.

В последнее время в приборостроении широко применяются жидкие кристаллы, для которых характерны свойства, присущие как жидкости (текучесть, каплеобразование и их слияние при соприкосновении), так и кристаллам (оптическая, диэлектрическая и магнитная анизотропия и др.).

В обычной жидкости молекулы находятся на достаточно больших расстояниях и ориентированы в пространстве по-разному.

Жидкокристаллическое состояние характеризуется упорядоченным расположением молекул жидкости (оси параллельны) и, вследствие этого, уменьшенным расстоянием между ними. Однако кристаллическая решетка не образуется.

Жидкие кристаллы делятся на два типа: термотропные и лиотропные. Термотропные образуют жидкокристаллическую фазу в определенном интервале температур, лиотропные – в определённом интервале концентраций одного из компонентов.

Известно несколько сотен жидких кристаллов, важное место среди них занимают некоторые органические вещества, у которых молекулы имеют удлинённую форму.

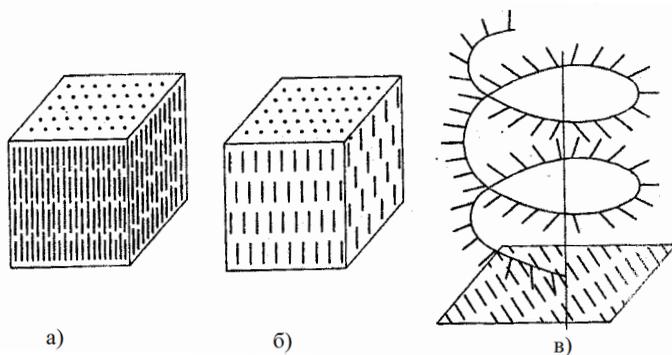
По структуре жидкие кристаллы разделяют на три класса (рис. 4.7):

- I (нематические);
- II (смектические);
- III (холестерические).

Ориентационный порядок в расположении молекул создаёт анизотропию: показатель преломления света, диэлектрическая проницаемость, удельное электрическое сопротивление, вязкость и многие другие свойства зависят от направления, вдоль которого измеряют их величины, например, параллельно или перпендикулярно осям молекул.

Структура жидких кристаллов легко изменяется под действием давления, электрического поля, нагрева. Это явление даёт возможность управлять их свойствами путём слабых воздействий и делает жидкие кристаллы незаменимыми материалами для изготовления особо чувствительных индикаторов.

Способность изменять оптические свойства жидких кристаллов первого класса, а также кристаллов третьего класса под влиянием электрического поля и температурных условий широко используется в приборостроении.



**Рис. 4.7. Типы структур жидких кристаллов:**

*a* – нематические; *b* – смектические; *c* – холестерические

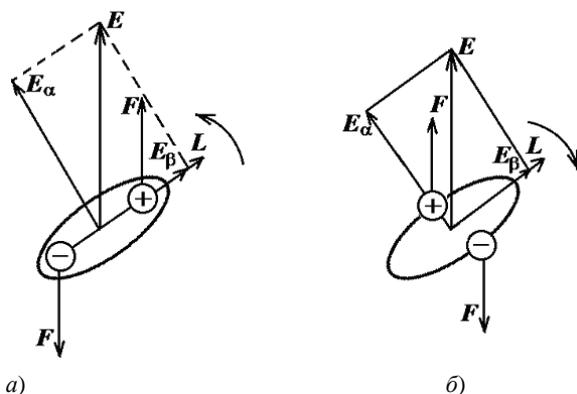
Рассмотрим механизмы поворота оптической оси нематика под действием электрического поля.

Пусть в молекуле нематика диполь легко возникает вдоль длинной оси и с трудом вдоль короткой оси. Это означает, что электронное облако легко смещается относительно положительного ядра вдоль молекулы и с большим трудом поперёк неё. Если поле  $E$  и ось  $L$  составляют между собой некоторый угол, то фактически заряды в молекуле разводятся только составляющей поля  $E_{\beta}$  вдоль оси  $L$  (рис. 4.8, *a*).

Допустим, что заряды  $+q$  и  $-q$  разошлись вдоль молекулы на определённое расстояние. В этом случае поле  $E$  должно действовать на каждый заряд в отдельности с силой  $F = qE$  по направлению вектора  $E$  на положительный заряд и с такой же силой в противоположном направлении – на отрицательный заряд. Таким образом, возникает плечо и пара сил, создающие крутящий момент. Этот момент пары и поворачивает продолговатую молекулу так, чтобы она своей длинной осью ориентировалась вдоль поля  $E$  [12].

В случае, если молекула устроена так, что электронное облако легче сместить вдоль поперечной оси, проекция поля  $E$  на эту ось создаёт диполь (рис. 4.8, *b*). Механизм возникновения крутящего момента аналогичен изложенному выше с той лишь разницей, что при повороте продольная ось молекулы оказывается перпендикулярной наложенному электрическому полю.

В нематике все молекулы, взаимодействуя между собой, ориентируются одинаково. Поэтому, достаточно изменить ориентацию одной молекулы, чтобы другие, как костяшки домино, переориентировались вслед за первой. Это является главной причиной того, что для осуществления по-



**Рис. 4.8. Повороты молекулы в электрическом поле:**  
 а – диполь возникает вдоль длинной оси молекулы;  
 б – диполь возникает вдоль короткой оси молекулы

ворота оптической оси нематика достаточно приложить не очень сильное электрическое поле.

В обычной жидкости, не имеющей оптической оси в отсутствие поля, молекулы под действием электрического поля тоже могут выстроиться параллельно. Однако, для этого требуется сильное электрическое поле.

Жидкие кристаллы используют в цветных индикаторах и других цветных устройствах. Для цветных изображений применяют смеси жидких кристаллов с красителями, также имеющими продолговатые молекулы.

На основе жидких кристаллов изготавливают медицинские термометры, датчики температуры для контроля перегрева узлов и деталей, преобразователи невидимого инфракрасного излучения в видимый свет. В последнем случае поглощение инфракрасного излучения нагревает жидкий кристалл так, что изменяется окраска отраженного света. Жидкие кристаллы применяют в модуляторах, системах отображения информации – калькуляторах, ручных часах, измерительных приборах автомобилей, устройствах для отклонения светового потока и др.

## 5. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Любое вещество, будучи помещённым в магнитное поле, приобретает некоторый магнитный момент  $M$ . Магнитный момент единицы объёма вещества называют *намагниченностью*  $J_M$

$$J_M = \frac{M}{V}.$$

При неравномерной намагниченности тела

$$J_M = \frac{dM}{dV}.$$

Намагниченность является векторной величиной и может быть параллельной и антипараллельной внешнему полю. В системе СИ намагниченность выражается в единицах напряжённости магнитного поля (А/м).

Намагниченность связана с напряжённостью магнитного поля соотношением

$$J_M = k_M H, \quad (5.1)$$

где  $k_M$  – безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле и называемая *магнитной восприимчивостью*.

Магнитная восприимчивость численно равна намагниченности при единичной напряжённости поля. Кроме объёмной магнитной восприимчивости иногда используют понятия удельной и молярной магнитных восприимчивостей, которые относят соответственно к единице массы или к молю вещества.

Намагниченное тело, находящееся во внешнем поле, создаёт собственное магнитное поле, которое в изотропных материалах направлено параллельно или антипараллельно внешнему полю. Поэтому суммарная магнитная индукция в веществе определяется алгебраической суммой индукции внешнего и собственного полей:

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 J_M, \quad (5.2)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная в системе СИ.

Из (5.1) и (5.2) следует

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

где  $\mu = 1 + k_M$  – *относительная магнитная проницаемость*, показывающая, во сколько раз магнитная индукция  $B$  поля в данной среде больше, чем магнитная индукция  $B_0$  в вакууме.

Первопричиной магнитных свойств вещества являются внутренние скрытые формы движения электрических зарядов, представляющие собой элементарные круговые токи, обладающие магнитными моментами. Такими токами являются электронные спины и орбитальное вращение электронов в атомах. Магнитные моменты протонов и нейтронов приблизительно в тысячу раз меньше магнитного момента электрона. Поэтому магнитные свойства атома определяются целиком электронами, а магнитным моментом ядра можно пренебречь.

## Классификация веществ по магнитным свойствам

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Перечисленным видам магнетиков соответствуют пять различных типов магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

К **диамагнетикам** относят вещества, у которых магнитная восприимчивость *отрицательна* и не зависит от напряжённости внешнего магнитного поля.

Диамагнетизм обусловлен небольшим изменением угловой скорости орбитального вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Диамагнитный эффект является проявлением закона электромагнитной индукции на атомном уровне. Электронную орбиту можно рассматривать как замкнутый контур, не обладающий активным сопротивлением. Под действием внешнего поля в контуре изменяется сила тока и возникает дополнительный магнитный момент. Согласно закону Ленца, этот момент направлен навстречу внешнему полю.

К диамагнетикам относятся инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и её производные), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения  $A^mB^v$ ,  $A^nB^{V1}$ ) и органических соединений, щелочно-галогидные кристаллы, неорганические стекла и др. Диамагнетиками являются все вещества с ковалентной химической связью и вещества в сверхпроводящем состоянии.

Внешним проявлением диамагнетизма является выталкивание диамагнетиков из неоднородного магнитного поля.

К **парамагнетикам** относят вещества с *положительной* магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряжённости внешнего магнитного поля. В парамагнетиках атомы обладают элементарным магнитным моментом даже в отсутствие внешнего поля, однако из-за теплового движения эти магнитные моменты распределены хаотично. Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов атомов в одном направлении. Тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности. Поэтому парамагнитная восприимчивость сильно зависит от температуры.

Благодаря положительной намагниченности парамагнетики, помещённые в неоднородное магнитное поле, втягиваются в него. В очень сильных полях и при низких температурах в парамагнетиках может наступать состояние магнитного насыщения, при котором все элементарные магнитные моменты ориентируются параллельно  $H$ .

К числу парамагнетиков относятся кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

Парамагнитный эффект по физической природе во многом аналогичен дипольно-релаксационной поляризации диэлектриков.

К **ферромагнетикам** относят вещества с большой положительной магнитной восприимчивостью, которая сильно зависит от напряжённости магнитного поля и температуры. Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов. Важнейшая особенность ферромагнетиков заключается в их способности намагничиваться до насыщения в относительно слабых магнитных полях.

**Антиферромагнетиками** являются вещества, в которых ниже некоторой температуры спонтанно возникает антипараллельная ориентация элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решётки. Для антиферромагнетиков характерна небольшая положительная магнитная восприимчивость, которая сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик испытывает фазовый переход в парамагнитное состояние. Температура такого перехода, при которой исчезает магнитная упорядоченность, получила название *точки Нееля* (или антиферромагнитной точки Кюри).

Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов и т.п. Всего известно около тысячи соединений со свойствами антиферромагнетиков.

К **ферримагнетикам** относят вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Подобно ферромагнетикам они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряжённости магнитного поля и температуры. Наряду с этим ферримагнетики характеризуются и рядом существенных отличий от ферромагнитных материалов.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но главным образом – различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб. : Лань, 2003. – 368 с.
2. Солимар, Л. Лекции по электрическим свойствам материалов / Л. Солимар, Д. Уолш. – М. : Мир, 1991. – 504 с.
3. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М. : Metallurgia, 1986. – 544 с.
4. Епифанов, Г.И. Физика твёрдого тела / Г.И. Епифанов. – СПб. : Лань, 2010. – 228 с.
5. Тареев, Б.М. Физика диэлектрических материалов / Б.М. Тареев. – М. : Энергия, 1982. – 320 с.
6. Богородицкий, Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. – Л. : Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
7. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М. : «Наука», 1977. – 678 с.
8. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и металлосведение / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М. : МИСиС, 2003. – 480 с.
9. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю.В. Корицкого и др. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 368 с.
10. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю.В. Корицкого и др. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – Т. 2. – 464 с.
11. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю.В. Корицкого и др. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – Т. 3. – 728 с.
12. Пикин, С.А. Жидкие кристаллы / С.А. Пикин, Л.М. Блинов ; под ред. Л.Г. Асламазова. – М. : Наука, 1982. – 208 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ .....	5
1.1. Классификация материалов .....	5
1.2. Виды химической связи .....	6
1.3. Элементы зонной теории твёрдого тела .....	11
2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	12
2.1. Общие сведения о проводниках .....	12
2.2. Физическая природа электропроводности металлов .....	13
2.3. Температурная зависимость удельного сопротивления металлических проводников .....	14
2.4. Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное сопротивление металлов .....	15
2.5. Электропроводность металлических сплавов .....	17
2.6. Проводимость проводников на высоких частотах .....	19
2.7. Сопротивление тонких металлических плёнок .....	20
2.8. Контактные явления .....	21
2.9. Термоэлектродвижущая сила .....	23
2.10. Классификация проводниковых материалов .....	24
2.11. Материалы высокой проводимости .....	24
2.12. Сверхпроводящие материалы .....	28
2.13. Сплавы высокого сопротивления и сплавы для термопар .....	30
2.14. Металлы и сплавы различного назначения .....	32
2.15. Неметаллические проводящие материалы .....	34
3. Полупроводники и их свойства .....	35
3.1. Собственные и примесные полупроводники. Основные и неосновные носители заряда .....	36
4. Диэлектрики. Физические процессы и свойства .....	40
4.1. Поляризация диэлектриков .....	40
4.2. Виды поляризации .....	41
4.3. Связь агрегатного состояния с диэлектрической проницаемостью диэлектриков .....	43
4.4. Токи смещения. Электропроводность диэлектриков .....	45
4.5. Пробой диэлектриков .....	47
4.6. Классификация диэлектриков .....	53
4.7. Основные сведения о строении и свойствах полимеров .....	55
4.8. Линейные полимеры .....	58
4.9. Композиционные порошковые пластмассы и слоистые пластики .....	60
4.10. Электроизоляционные пластмассы .....	62

4.11. Неорганические стекла .....	63
4.12. Ситаллы .....	64
4.13. Керамика .....	66
4.14. Классификация активных диэлектриков .....	66
4.15. Физическая природа электропроводности газов и жидкостей ...	67
5. Общие сведения о магнитных материалах .....	73
Список литературы .....	77

Учебное издание

КОРОЛЁВ Андрей Павлович,  
МОРДАСОВ Денис Михайлович

# **ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Учебное пособие

Редактор О.М. Гурьянова  
Инженер по компьютерному макетированию М.А. Филатова

Подписано в печать 28.12.2012  
Формат 60 × 84/16. 4,65 усл. печ. л. Заказ № 657

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14